



ЖАРОСТОЙКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ НИХРОМОВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ

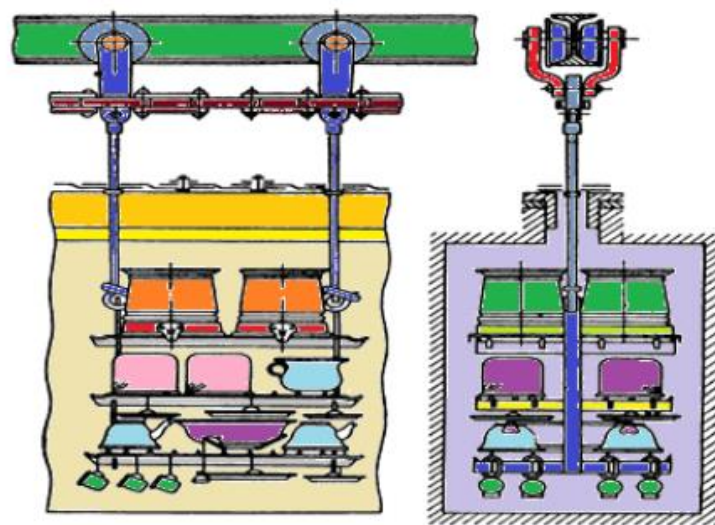
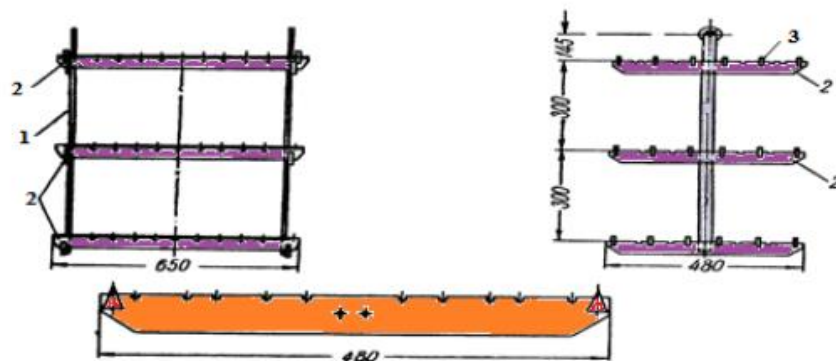
Лазарева Е.А.

к.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Дизайн»
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
Почётный работник высшего профессионального образования
РФ

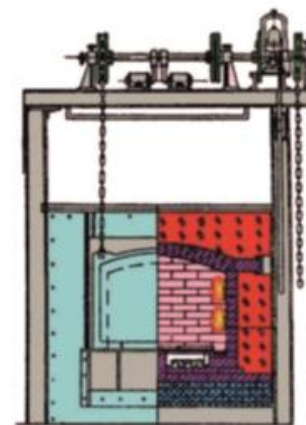
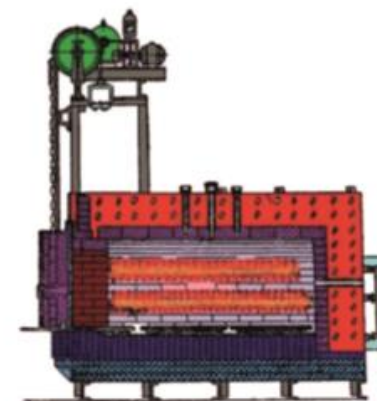
Минько Н.И., д.т.н., Почётный работник стекольной
промышленности РФ, Заслуженный работник Высшей школы
РФ, профессор ФГБОУ ВО
«Белгородский государственный технологический университет
им.В.Г. Шухова»

г.Гусь-Хрустальный
21-22 ноября 2024 г.

Применение нихромовых сплавов в промышленных печах

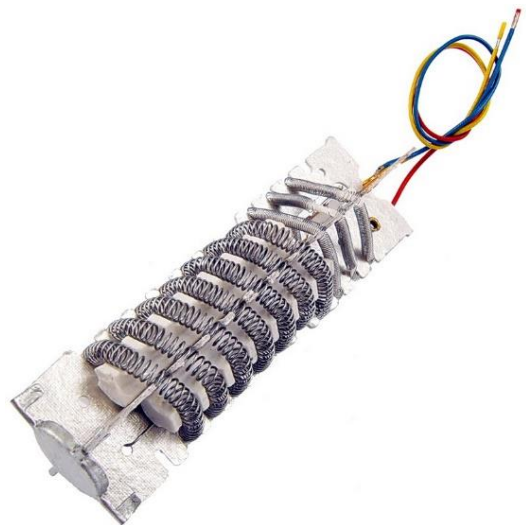
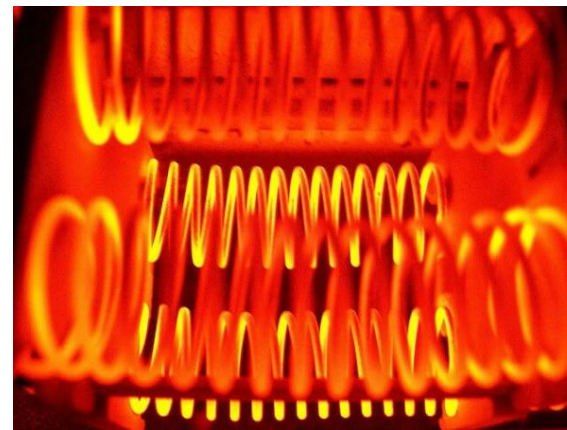


Условные обозначения: 1 – штанга; 2 – полка; 3 – игла.





Деградация нихромовых сплавов



Эмалевое покрытие





Электроизоляционное жаростойкое покрытие



Эмалевое покрытие





Жаростойкие ситалловые покрытия для нихромовых сплавов, не содержащие окрашивающих соединений

Изучение литературных данных, выбор исходных материалов и методик исследований

Исследование стеклообразования в системе $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ ($R - Li^+, K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}$)

Синтез ситалловых стекломатриц покрытий

Установление режима ситаллизации (ДТА, ЭМ)

Изучение влияния катализаторов кристаллизации на свойства системы

Изучение влияния ситаллизации стекломатриц на фазовый состав стеклокристаллических материалов (РФА, ИКС, ЭМ)

Экспериментально-статистический анализ закономерностей формирования жаростойких ситалловых покрытий на нихромовых сплавах

Выявление физико-химических особенностей формирования жаростойкого ситаллового покрытия, не содержащего окрашивающих соединений на нихромовом сплаве путем изучения фазового состава и структуры (РФА, ЭМ, МАР)

Установление режима синтеза покрытий и исследование их свойств

Опытно-промышленные испытания и технико-экономическая оценка разработанного ситаллового покрытия для применения его в производстве

Рисунок 1. Структурно - логическая схема исследований

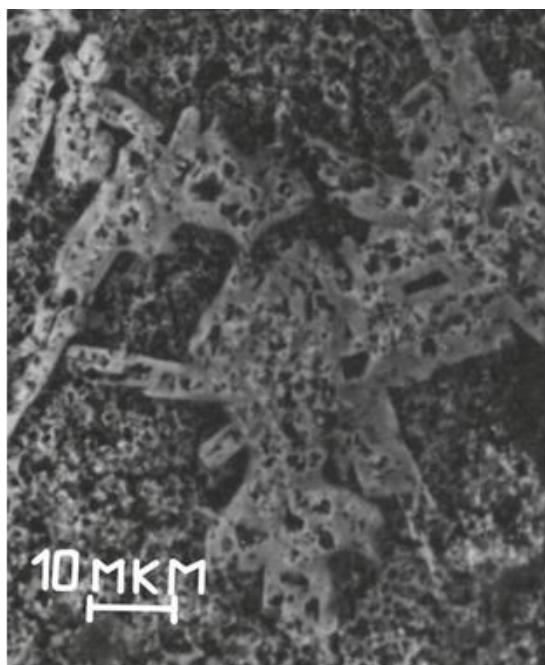


Влияние TiO_2 , ZnO и P_2O_5 на оптические свойства стекол

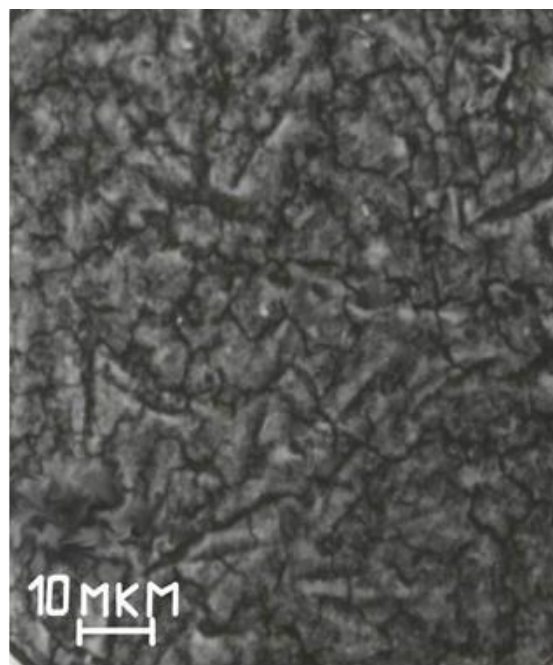
№ серии стекла	Содержание компонентов- глушителей, % по массе			Характеристика стекол				
	TiO_2	ZnO	P_2O_5	до кристаллизации		после кристаллизации		КДО закристалли- зованных стекол, % по МС – 20
				цвет	текстура	цвет	текстура	
1	6,76...5,30	1,85...4	> 2	прозрачное, с коричневым оттенком	однородное, без пузырей	белое, с желто- серым оттенком	полосчатая крупнокристаллическая кристаллизация, излом шероховатый	64
2	6,89...4,56	0,98...4,72	≤ 2	прозрачное, со светло- коричневым оттенком	однородное	белое с сероватым оттенком	полосы вдоль образцов, излом шероховатый	68
3	7,02...5,30	< 4	-	прозрачное	однородное, почти без пузырей	молочно- белое	однородное, излом раковистый, гладкий, блестящий	78
4	6,50...5,06	≥ 4	-	прозрачное, голубоватым оттенком	однородное	молочно- белое	однородное, излом раковистый, гладкий, блестящий	86



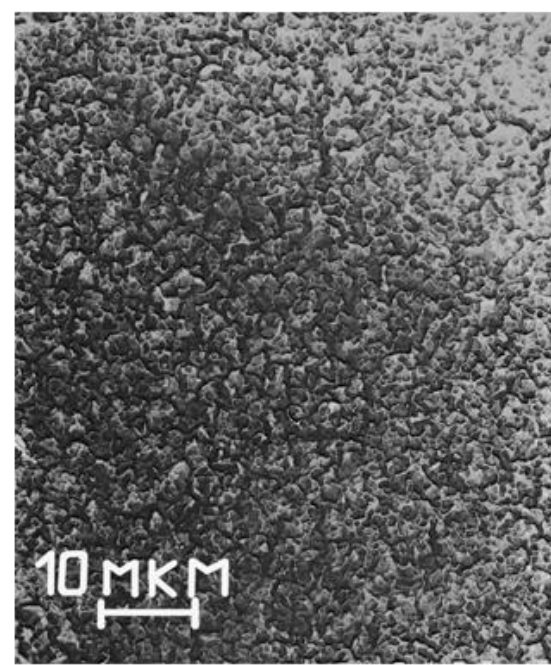
Электронные микрофотографии разработанных стекломатриц



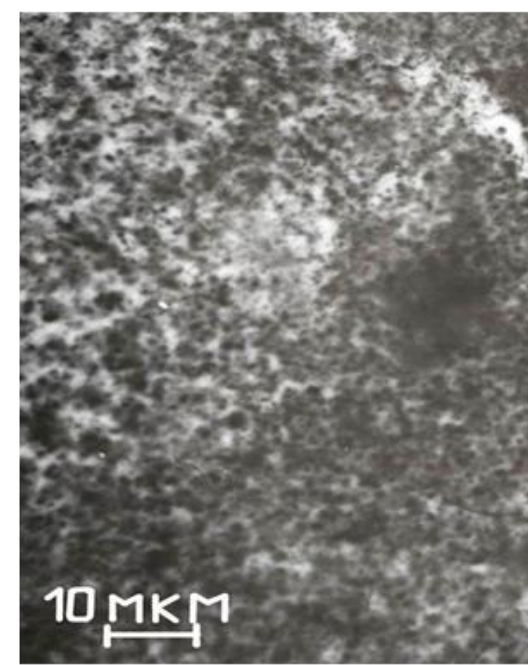
а



б



в

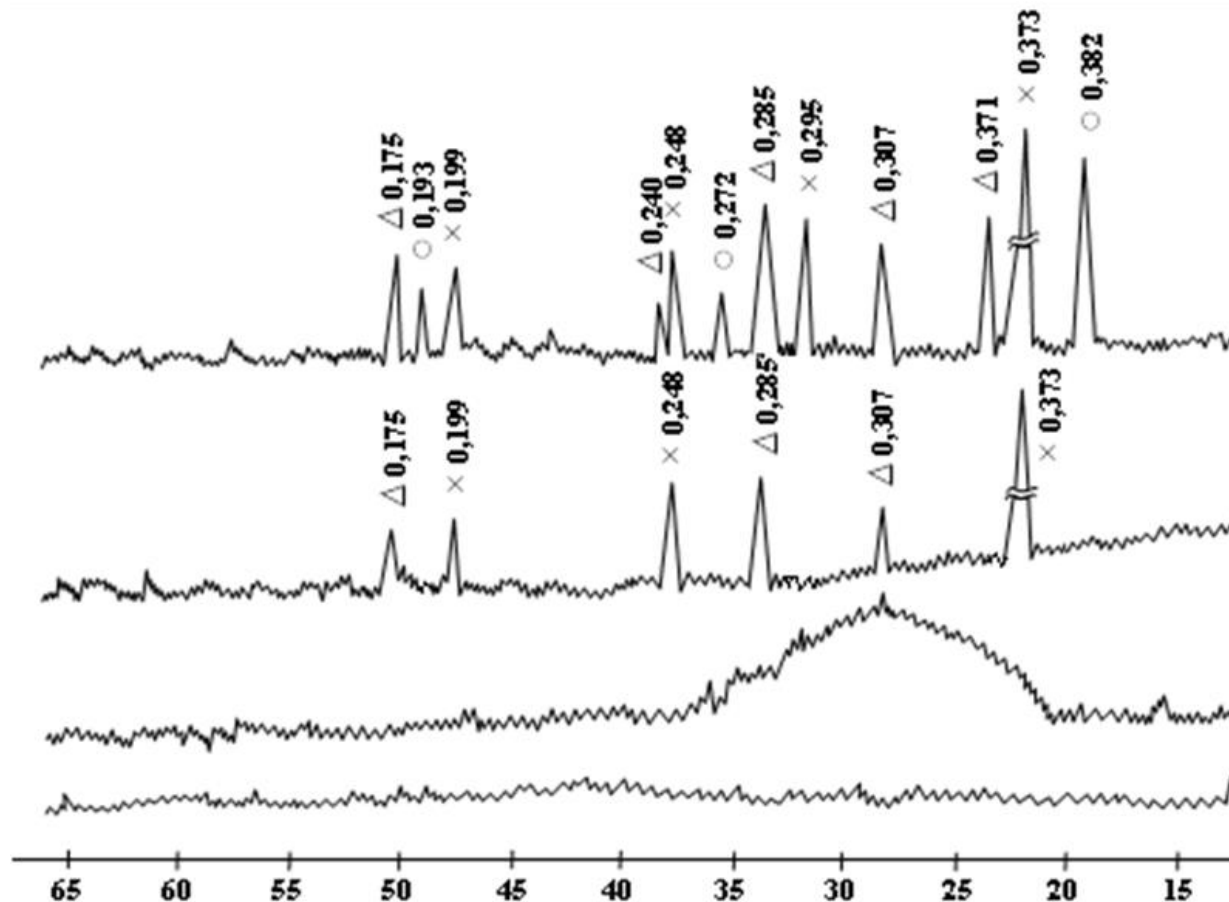


г

Составы, №: а – 2; б – 12; в – 15; г – 17
(увеличение 10000х)



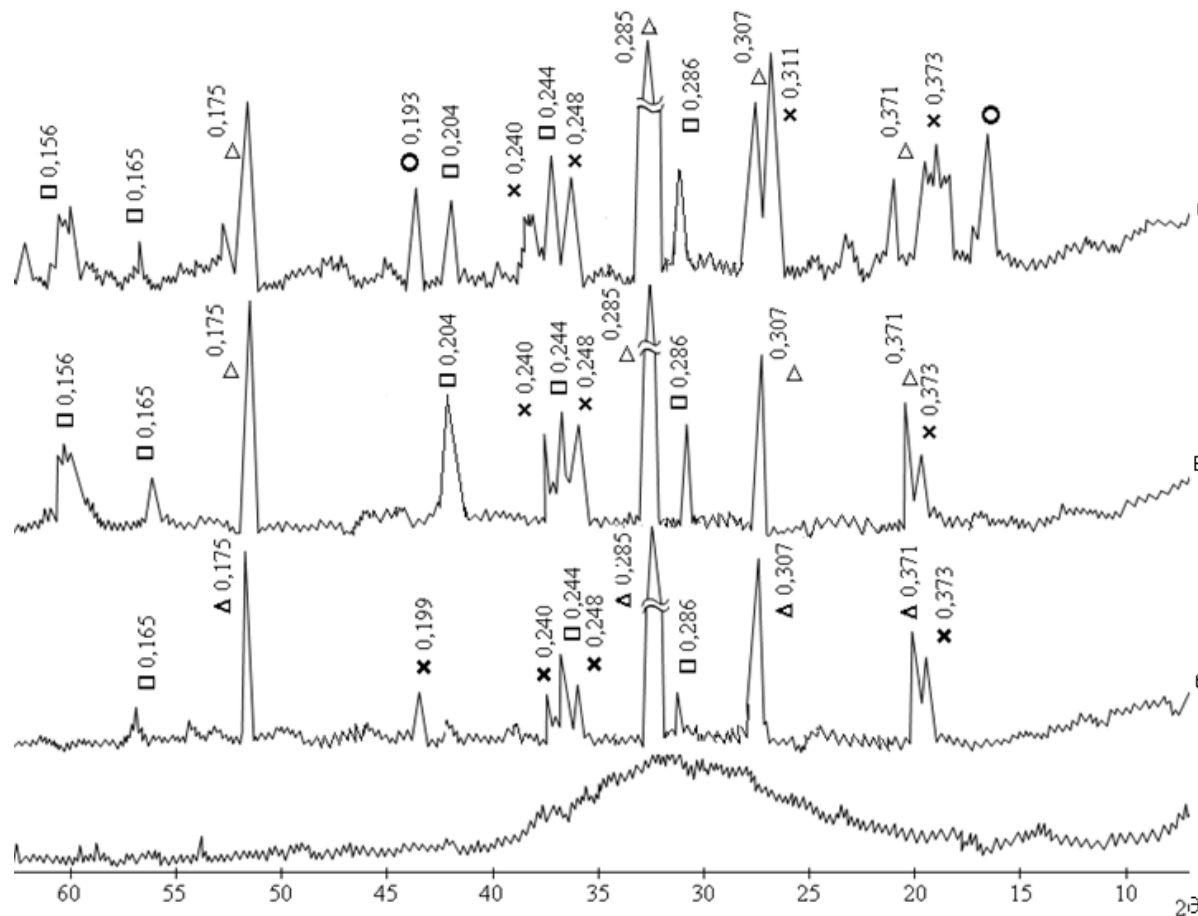
Рентгенограммы стекла № 15 после термообработки



Температура термообработки стекла, °С: а – 540; б - 780; в - 860; г – 960.

Условные обозначения: △ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; × - $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ○ – CaTiO_3 .

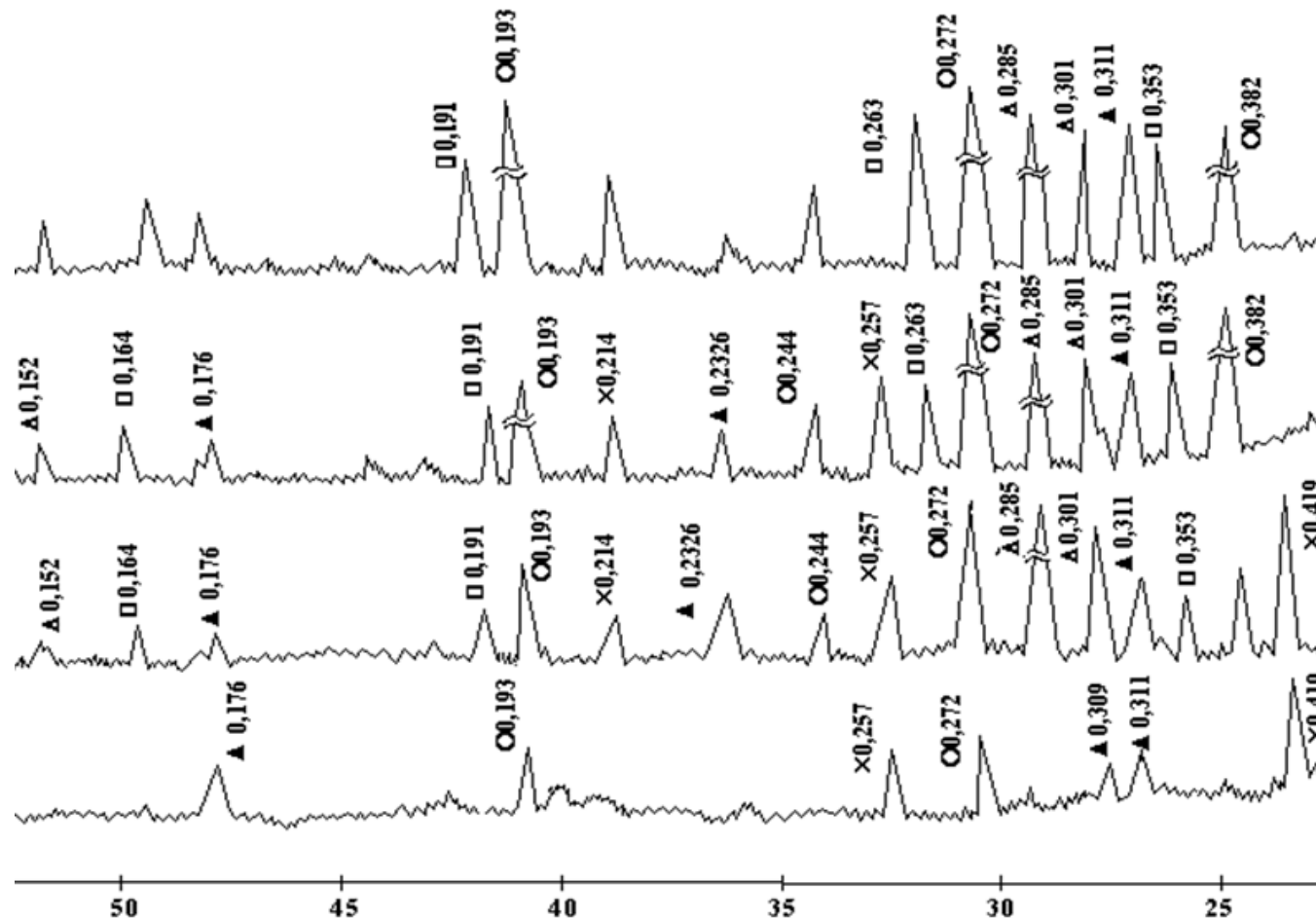
Рентгенограммы стекла № 17 после термообработки



Температура термообработки стекла, °С: а – 540; б – 780; в – 860; г – 960.
 Условные обозначения: Δ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; \times - $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; \square - ZnAl_2O_4 ; \circ - CaTiO_3 .



Рентгенограммы стекла № 1, после термообработки

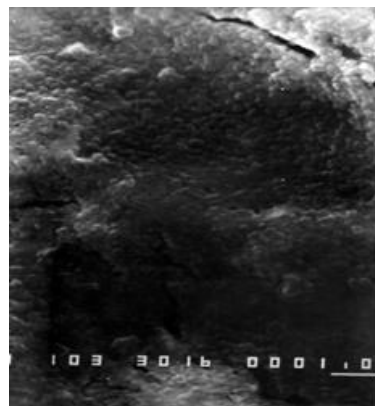


Температура термообработки стекла, °С: а - 590; б - 750; в - 860; г - 960.

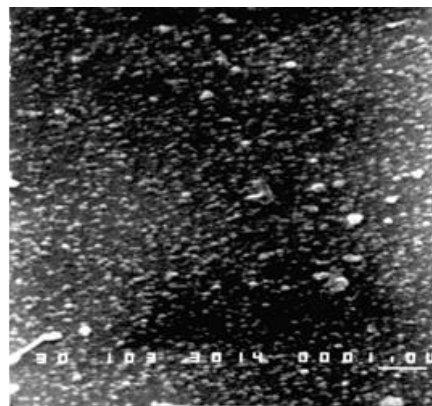
Условные обозначения: Δ - Ca₂Al₂SiO₇; \times - KAlSiO₄; \circ - CaTiO₃; \square - LiAlSiO₄; \blacktriangle - Ca₂MgSi₂O₇.



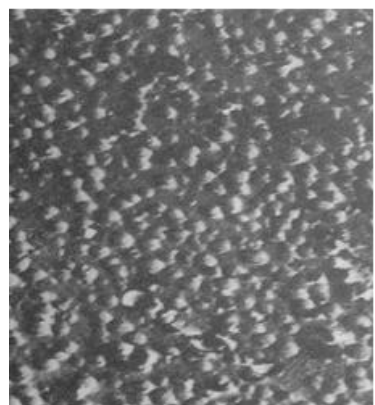
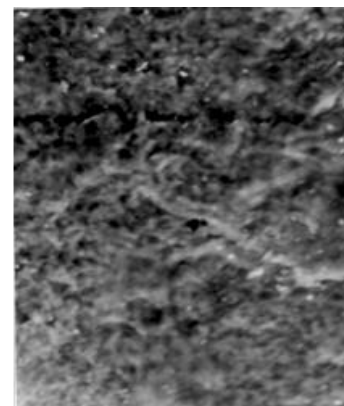
Процесс ситаллизации стекломатриц при термообработке №17



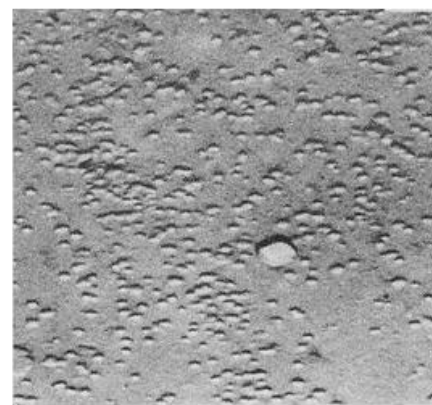
540 °C



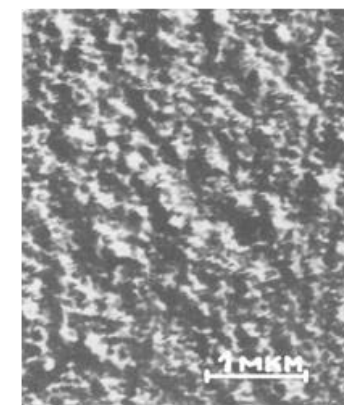
780 °C



540 °C



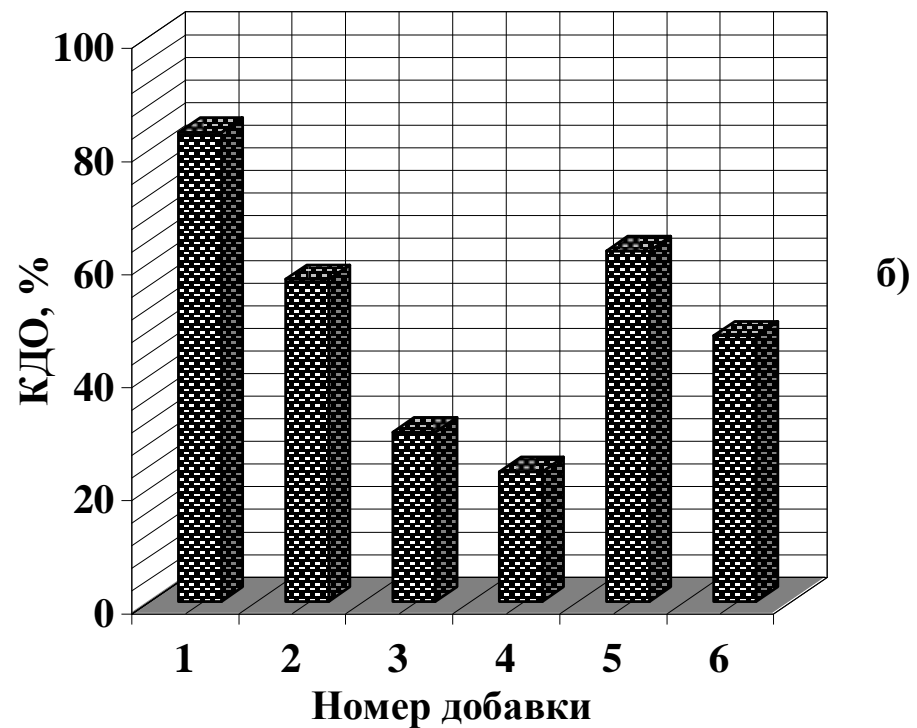
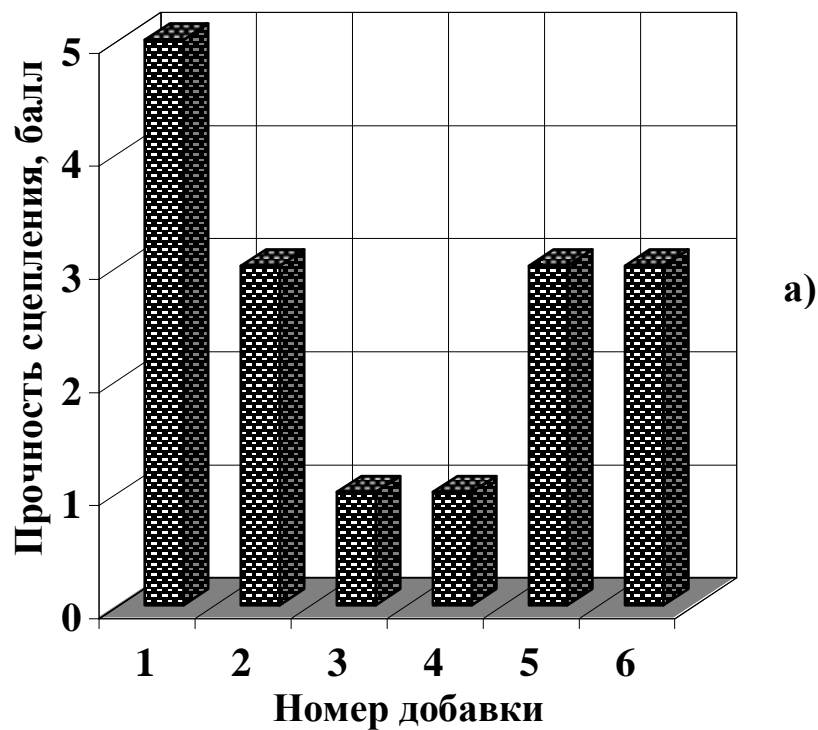
780 °C



960 °C



Влияние добавок на функциональные и основные свойства покрытий



Условные обозначения: а) прочность сцепления; б) КТДО.

1 – ZnO; 2 – P₂O₅; 3 – CaF₂; 4 – SnO₂; 5 – Al₂O₃; 6 – CeO.

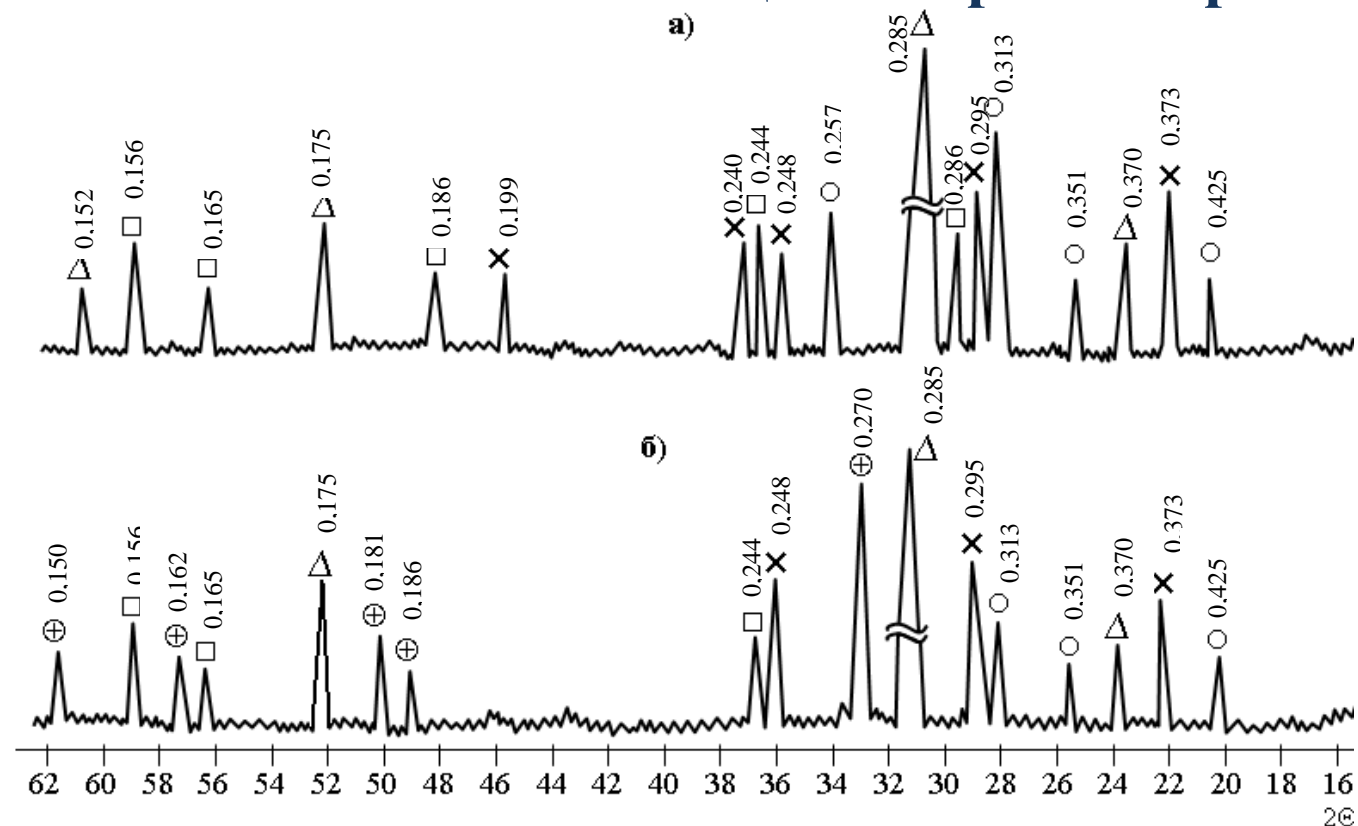


№ ерии	№ состава	Содержание добавок, масс. %			Прочность сцепления, балл	Термостойкость, число теплосмен	КДО, %
		ZnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃			
1	1	4	1	0	4	8	67
	2	4	2	0	5	12	78
	3	4	3	0	4	8	69
	4	4	4	0	3	4	61
	5	4	5	0	3	3	58
	6	4	6	0	3	2	56
	7	4	1	3	3	4	63
	8	4	2	3	4	8	73
	9	4	3	3	3	7	68
	10	4	4	3	2	2	56
	11	4	5	3	2	1	54
	12	4	6	3	2	1	52
	13	4	1	6	4	8	74
	14	4	2	6	5	6	67
	15	4	3	6	3	3	57
	16	4	4	6	2	1	50
	17	4	5	6	2	1	51
	18	4	1	9	2	1	52
2	19	4	2	9	2	1	52
	20	6	1	0	4	6	70
	21	6	2	0	5	10	74
	22	6	3	0	4	5	69
	23	6	4	0	3	4	68
	24	6	5	0	3	4	69
	25	6	6	0	3	4	67
	26	6	1	3	4	2	64
	27	6	2	3	4	2	65
	28	6	3	3	3	2	54
	29	6	4	3	3	2	53
	30	6	5	3	2	1	52
	31	6	6	3	2	1	52
	32	6	1	6	4	3	63
	33	6	2	6	4	2	61
	34	6	3	6	3	1	64
	35	6	1	9	2	1	57

3	36	8	1	0	4	5	71
	37	8	2	0	4	5	72
	38	8	3	0	4	3	70
	39	8	4	0	4	3	68
	40	8	5	0	3	2	56
	41	8	6	0	3	2	58
	42	8	1	3	4	4	67
	43	8	2	3	4	4	65
	44	8	3	3	3	4	66
	45	8	4	3	2	3	65
	46	8	1	6	2	1	54
	4	47	10	1	0	3	2
48		10	2	0	3	2	61
49		10	3	0	3	2	62
50		10	4	0	3	2	60
51		10	5	0	2	1	51
52		10	6	0	2	1	52
53		10	1	3	3	2	67
54		10	2	3	3	2	66

**Свойства покрытий, принадлежащих области
высоких значений КДО**

Фазовый состав композиции нихром-покрытие



Условные обозначения: а) покрытие №2;

б) контактный слой нихром-покрытие;

Δ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; \square - $\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; \times - $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$;

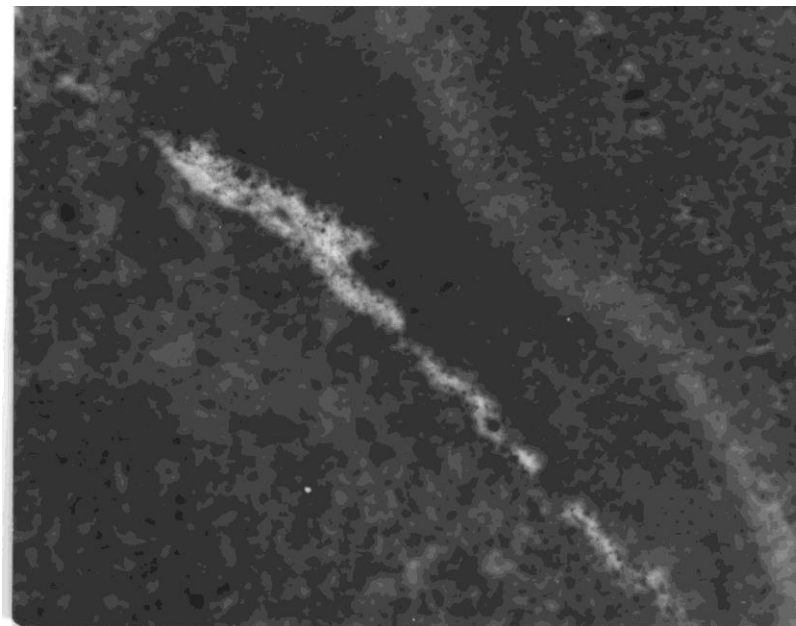
\circ - $\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$; \oplus - $\text{CaO}\cdot\text{CrO}_3$.



Структура композиции нихром-покрытие



а)



б)

**Условные обозначения: а) ситалловое покрытие;
б) контактный слой нихром-покрытие.
(× 10000)**

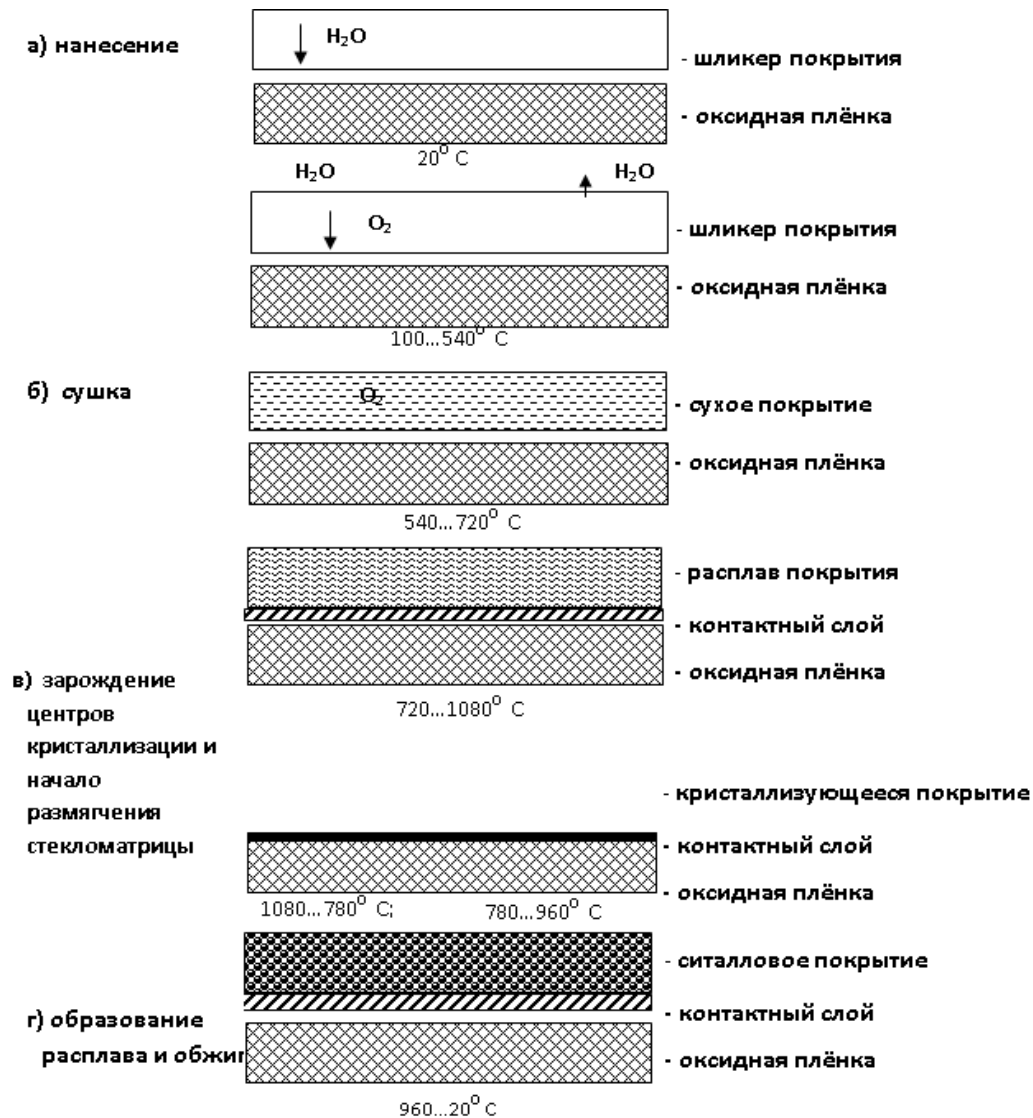
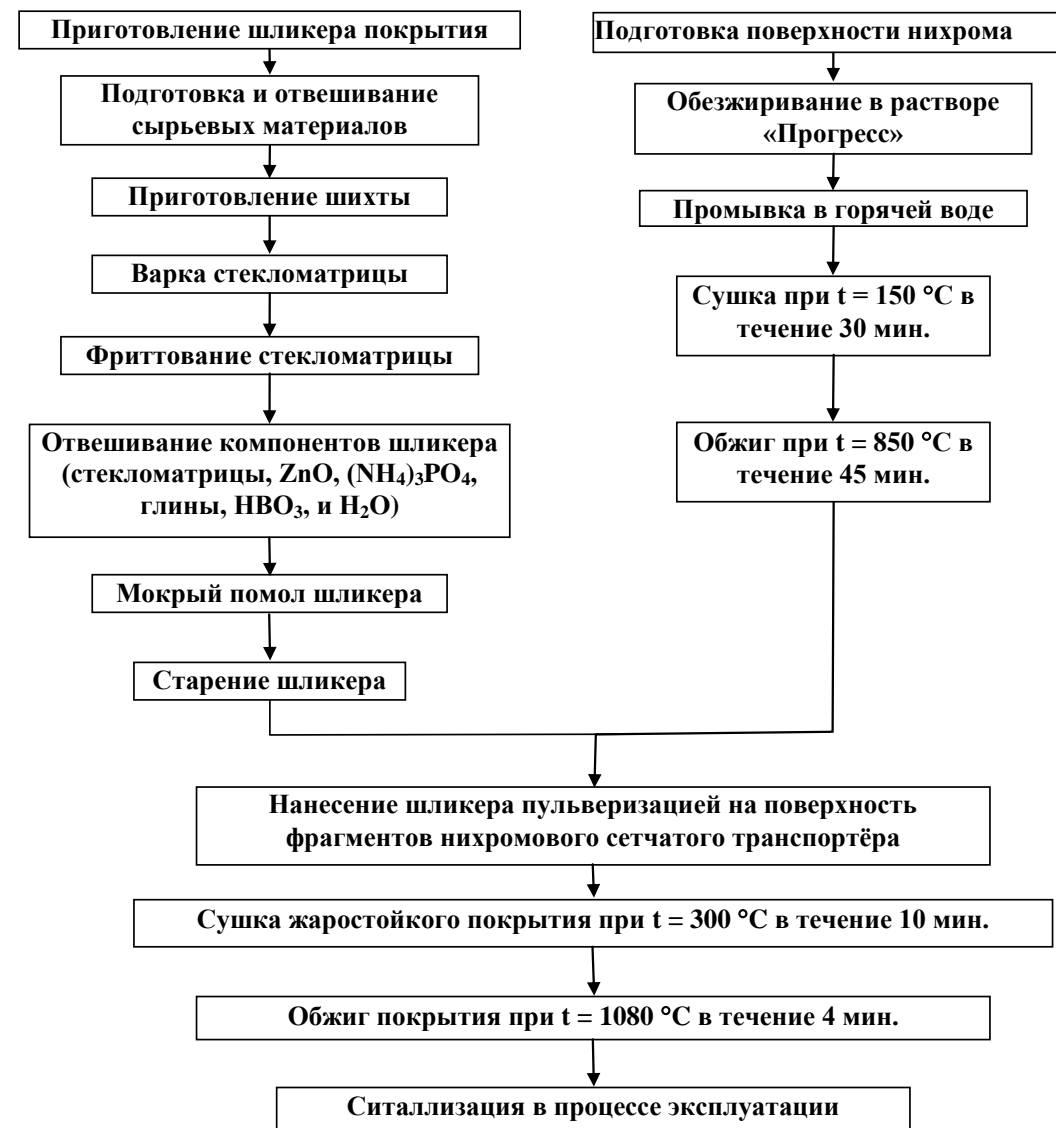


Схема формирования покрытия на нихроме



Схема опытно-промышленных испытаний покрытия





Свойства жаростойких ситалловых покрытий

№ состава покрытия	Свойства покрытий				
	ТКЛР, 10^{-7} К^{-1}	Термическая стойкость, количество циклов	Жаростойкость, $10^{-3} \text{ кг/м}^2 \text{ час}$	Прочность сцепления, балл	Плотность стекломатрицы, кг/м^3
Результаты испытаний на кафедре					
1	130	120	1,9	5	3150
2	135	105	1,9	5	3175
Результаты испытаний на предприятии					
1	135	150	1,9	5	3150
2	135	120	1,9	2	3175



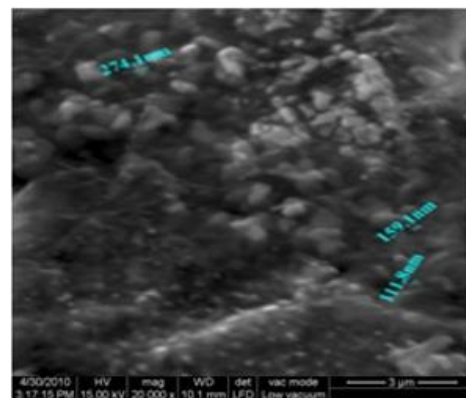
**Химический состав шлаков ОАО «Новочеркасская
ГРЭС» и ОАО «Белокалитвенский металлургический
комбинат»**

Наименование	Содержание компонентов, % (по массе)														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MoO ₃	Sb ₂ O ₃	SO ₃	п.п.п	Σ,%
Шлак БМК	12,14	72,23	1,95	0,32	0,04	0,05	1,77	1,55	2,22	1,57	0,03	0,01	-	6,22	100
Шлак ГРЭС	54,56	19,21	11,92	0,98	-	-	3,72	1,64	3,35	0,98	P ₂ O ₅ 0,12	-	0,08	3,44	100

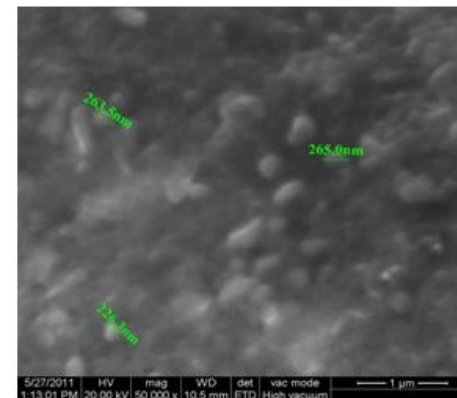


Кристаллизационная способность стекла на основе техногенного сырья

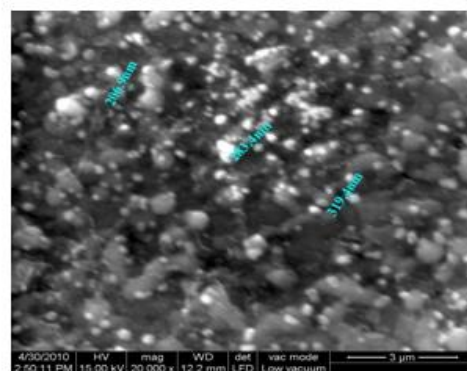
Наименование стекла	300...400°C	400...500°C	600...700°C	700...800°C
1 (ВПАП)				
		1-2	1-3	1-4
2 (Шлак Новочеркасской ГРЭС)	500...600°C	600...700°C	700...800°C	700...800°C
	2-1	2-2	2-3	2-4



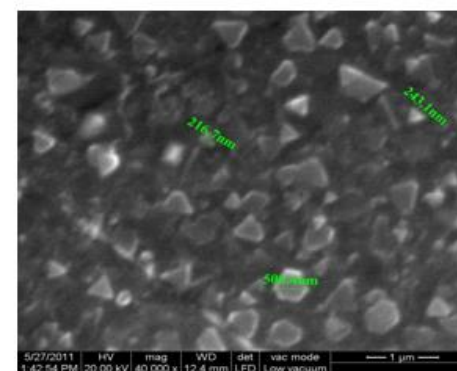
а



б



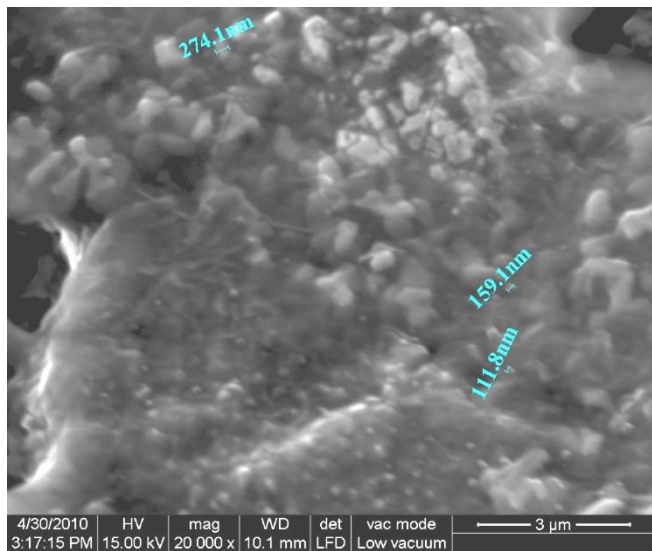
в



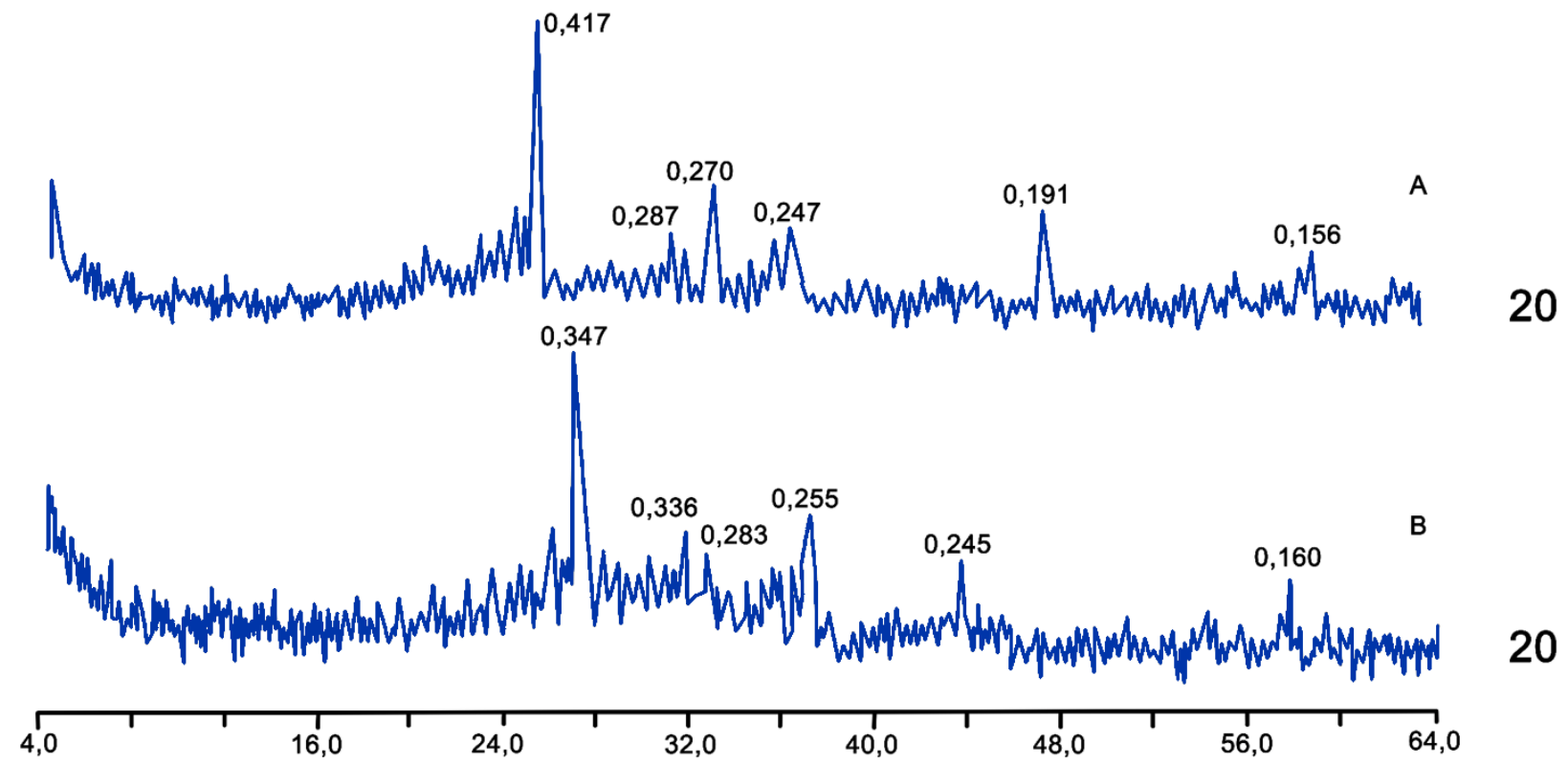
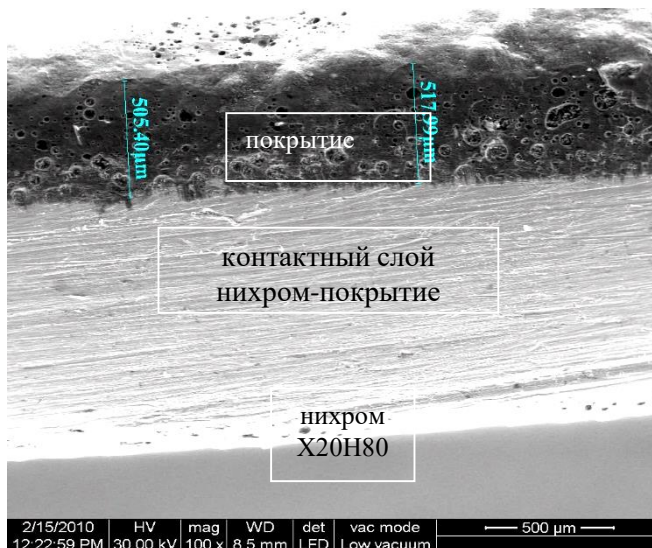
г

а – образец 4 ($t_1=620^{\circ}\text{C}$; $t_2=790^{\circ}\text{C}$; $\tau_1=\tau_2=1$ ч); **б** - образец 7 ($t_1=540^{\circ}\text{C}$; $t_2=780^{\circ}\text{C}$; $\tau_1=\tau_2=1$ ч); **в** - образец 12 ($t_1=570^{\circ}\text{C}$; $t_2=753^{\circ}\text{C}$; $\tau_1=\tau_2=1$ ч); **г** - образец 13 ($t_1=450^{\circ}\text{C}$; $t_2=740^{\circ}\text{C}$; $\tau_1=\tau_2=1$ ч)

a)



б)



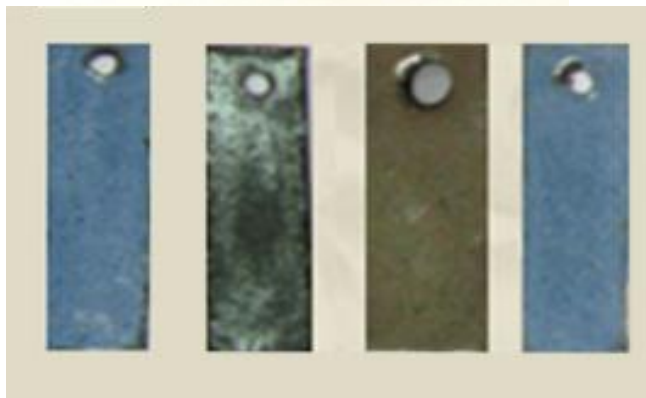
Условные обозначения:

- а) поверхность ситаллового покрытия;
- б) контактный слой нихром-покрытие

РФА контактного слоя
нихром-покрытие №1 (а) и №3 (б).



Покрyтия на основе вторичного продукта алюминиевого производства



Патенты

1. Лазарева Е.А., Климова Л.В. Цветное шлаковое стекло. Пат. 2420467 РФ. МПК С 03 С 6/106 С 03 С 4/02 № 2009147676/03 / / заявл. 21.12.2009.опубл. 10.06.2011. Бюл. № 16.

2. Лазарева Е.А., Мамаева Ю.С., Кирюшенко В.В., Яшкунов А.Г., Яшкунова Т.Н., Яшкунов С.А., Плотичина Л.И. Цветной стеклокристаллический материал. Пат. №2276114, РФ МКИ С03С10/06. - №2004136234/03; Заявл. 10.12.2004; Оpubл. 10.05.2006.

3. А.с.1805101. Стежокристаллическая эмаль жаростойкого покрытия/ А.П. Зубехин, Е.А. Лазарева (Манышева), В.П. Ратькова (Россия). Заявл. 29.11.90; опубл.30.03.93. Бюл. №12.

4. Патент №2209787. Жаростойкое ситалловое покрытие для нихромовых сталей и сплавов (Е.А.Лазарева, Ю.С.Мамаева и др. (Россия). Заявл. 17.01.200.2, опубл. 10.08.2003. Бюл. №22.

5. Патент №2275341. Жаростойкие стеклокристаллические покрытия с ситалловой структурой для нихромовых сталей и сплавов/ Е.А.Лазарева, Ю.С.Мамаева и др. (Россия). – Заявл. 20.12.2004, опубл. 27.04.2006.

6. Пат. №2183598 РФ МКИ С03С8/04, 8/04/. Шликер для получения жаростойкого ситаллового покрытия/ Зубехин А.П., Лазарева Е.А., Попова Л.Д., Волченко И.И. // Оpubл. Б.И., 20.06.2002.