

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.14.018.8

ЗАЩИТА НИХРОМОВЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

© 2006 г. *Е.А. Лазарева, Ю.С. Мамаева*

На современном этапе общественного развития по-прежнему исключительно важное значение имеет технико-экономическая политика сбережения ресурсов, которая диктует необходимость использования новых научных идей с целью интенсификации технологий в промышленности. Исходя из этого весьма актуальной является разработка и внедрение эффективных и ресурсосберегающих технологий, что обусловит экономию сырья, топлива, энергии и применения отходов различных производств.

Известно также, что в настоящее время в связи с острым дефицитом и резким подорожанием металлов весьма важными становятся вопросы защиты металлоконструкций от высокотемпературной газовой коррозии, в частности меры предотвращения окисления нихромовых сталей и сплавов. В этой области известны достижения учёных С.С. Солнцева, А.М. Туманова, Л.Д. Свирского, В.Е. Горбатенко, Л.Л. Брагиной и др. Проблема синтеза жаростойких ситалловых покрытий, являющихся высокоэффективной защитой от коррозии для нихромовых сплавов, не решена до конца, что требует проведения дальнейших исследований. Для синтеза ситалловых матриц таких покрытий могут быть применены достижения исследований в этой области учёных Р.Я. Ходаковской, Н.М. Бобковой, В.В. Варгина и других с учётом температурного интервала эксплуатации нихромовых нагревателей эмалированных печей. Выявлено, что до настоящего времени отсутствует как единая точка зрения на механизм кристаллизации стёкол, так и единая гипотеза, которая объяснила бы механизм прочного сцепления системы нихромовый сплав – покрытие. Для высокотемпературной защиты металлов наиболее перспективны силикатные покрытия. Однако стеклообразные эмали в процессе эксплуатации при высоких температурах становятся жидковязкими и не способны выполнять функции эффективной защиты от окисления. Эффективным способом защиты электронагревателей от высокотемпературных воздействий является нанесение жаростойких ситалловых покрытий, технология которых предусматривает обжиг при температурах, незначительно отличающихся от температуры их эксплуатации, что обуславливает прочное сцепление покрытий с подложкой в течение заданного ресурса, а

также стабильность физико-химических свойств покрытий и коррозионную стойкость защищаемых сплавов. Разработка ситаллового покрытия требует решения целого ряда вопросов, связанных с природой, механизмом и кинетикой процесса фазовыделения в его стекломатрице, что возможно при получении точных сведений о характере физико-химических процессов ситаллизации. Главным фактором, обеспечивающим высокую ресурсность покрытий, является их прочность сцепления с металлом, которая обусловлена структурой и фазовым составом как покрытия, так и контактного слоя «металл – покрытие». В связи с этим особый научный интерес представляет разработка механизма сцепления системы «нихром – покрытие».

Целью данной работы является изучение проблемы защиты от высокотемпературной газовой коррозии нихромовых сталей и сплавов, а также её решение путём разработки ресурсосберегающей технологии жаростойких стеклокристаллических покрытий на основе промышленных отходов.

Вместе с тем наряду с вышеизложенным следует указать, что промышленные отходы в настоящее время являются одним из востребованных сырьевых материалов для различных отраслей промышленности, в том числе стекольной и эмалировочной. Тем не менее, несмотря на исключительную перспективность применения промышленных отходов на предприятиях этих отраслей, в настоящее время их использование весьма проблематично. Это можно объяснить непостоянством химического состава отходов, несовершенством разработанной технологии их применения [1].

На кафедре технологии керамики, стекла и вязущих веществ были разработаны жаростойкие ситалловые покрытия на основе кордиеритовой системы $R_xO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ ($R-Li^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$) как оптимальной для синтеза жаростойких стеклокристаллических покрытий, предназначенные для высокотемпературной защиты нихромовых сталей и сплавов. Эти покрытия обладают комплексом высоких показателей технологических и функциональных свойств [2], однако технология получения таких покрытий дорогостоящая вследствие применения химически чистых компонентов как при синтезе стекломатрицы, так и при приготовлении шликера покрытия.

Таблица 1

Химический состав техногенного сырья

Наименование	Содержание оксидов, % по массе								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂
Высокоглинозёмистое сырьё	15,00	71,66	1,76	5,51	0,05	1,58	1,93	2,20	0,31

В связи с этим осуществлены физико-химические исследования отходов металлургической промышленности с целью синтеза на их основе стекломатрицы для защитных покрытий. Как показало исследование химического состава отхода Белокалитвенского металлургического комбината (табл. 1), его применение возможно для решения поставленной задачи.

Выявлены условия варки стекол на основе алюмосодержащего сырья. Стекломатрица данного покрытия синтезирована в лабораторных условиях в электрической печи с силитовыми нагревателями непосредственно в алундовых тиглях при температуре 1250 – 1300 °С. В результате замены химически чистого Al₂O₃ в шихте высокоглинозёмистым техногенным сырьём температура синтеза стекломатрицы снижена на 100 °С [3].

С целью установления механизма формирования силикатных фаз в покрытиях были исследованы физико-химические свойства их стекломатриц. Так, изучение кристаллизационной способности последних методами массовой кристаллизации и политермическим в муфельной печи в интервале температур 500...1000 °С (табл. 2) наряду с данными электронной микроскопии (ЭМ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) (рис. 1) позволили выявить следующее:

– условно-полная кристаллизации в стёклах протекает при температурах 720 и 780 °С, предкристаллизационные процессы проходят в интервале температур 500...650 °С;

– в отличие от широко известных литературных данных ситалловая структура наблюдается при содержании Li₂O менее 8 %, снижение допустимо до 6,3 %.

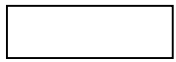


На основании приведённых данных можно заключить, что температуры двухступенчатой термической обработки стекла с целью формирования ситалловой структуры равны соответственно 720 и 780 °С. Время выдержки на каждой ступени термообработки – 2 ч.




Стеклофритты подвергали помолу на вальцах в фарфоровых барабанах в течение 20 мин. Тонкость помола контролировали просевом через сито № 0063. Для получения покрытий на нагревателях были приготовлены водные шликеры 50 %-й влажности следующих составов, % по массе: первый – фритта – 69,2; Cr₂O₃ – 18,3; NiO – 1,0; Fe₂O₃ – 2 – 11,5; второй – фритта 85 – 95, шлак 5 – 10, CoO – 0 – 3, NiO – 0 – 3. Сверх 100 % от сухой массы в обоих случаях вводили, % по массе: глина – 5,0; H₃BO₃ – 0,1. При этом при приготовлении шликера первого покрытия, вводя

добавки на помол, в качестве активаторов сцепления использовали химически чистые оксидные компоненты: CoO, NiO, CuO [3]. Приготовляя шликер второго покрытия, в качестве добавки на помол вводили цветной шлаковый отход металлургической промышленности, химический состав которого представлен в табл. 3. Очевидно, что в составе цветного шлакового отхода около 15 % содержится оксидов, способствующих повышению как прочности сцепления в системе «нихром – покрытие», так и её жаростойкости: NiO, Cr₂O₃, CuO, Mn₂O₃.

Таблица 2

Кристаллизационная способность матричного стекла

Температура термообработки, °С	Характер кристаллизации
500...600	
600...720	
720...800	

-  – отсутствие признаков кристаллизации;
-  – распространение кристаллизации по всему объёму образца (50 – 60 %);
-  – условно полная кристаллизация образца (60 – 95 %)

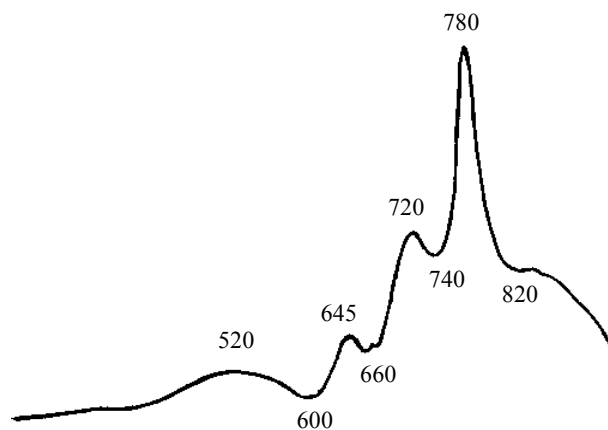


Рис. 1. Дифференциально-термический анализ стекломатрицы

Таблица 3

Химический состав шлака

Наименование	Содержание оксидов, % (по массе)														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO	Fe ₂ O ₃	CuO	Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	Mo ₂ O ₃	Ag ₂ O	InO	Nb ₂ O ₃
Шлак	26,00	45,88	1,98	3,82	7,64	7,65	4,28	0,78	1,57	0,15	0,15	0,07	0,01	0,01	0,01

Режим обжига покрытий устанавливали с учётом термографических исследований стекломатрицы (рис. 1) и покрытий (рис. 2), а также температурного интервала эксплуатации нихромовых сплавов. Температуру обжига покрытий выбирали в интервале 950 – 1150 °С, а длительность – в интервале 3 – 6 мин. Установлено, что оптимальным режимом обжига покрытий на основе сырьевых материалов марок «ч», «хч» и «чда» является следующий: температура – 1100 – 1150 °С, длительность – 5 мин, а для покрытий на основе техногенного сырья: температура – 1000 – 1050 °С, длительность – 5 мин.

Как известно, важнейшими свойствами конструкционных материалов являются их температура начала размягчения ($t_{нр}$) и интервал размягчения. Очевидно, что в случае $t_{нр} < t_3$ (температура эксплуатации) будет идти интенсивный процесс окисления металла. Поскольку электронагреватели изготовлены из Х20Н80 (t_3 – 1150 – 1180 °С), то верхняя граница $t_3 \leq 1180$ °С, а нижняя граница в зависимости от особенностей технологии эмалевых покрытий $t_3 = 1150$ °С. Поэтому за основу покрытий взяты тугоплавкие стекла, температуру начала размягчения которых исследовали наряду с изучением их электрической проводимости.

Как показали исследования, удельное электриче-

ское сопротивление стекол с увеличением температуры (110 – 1100 °С) уменьшается. Весьма важно, что термообработка способствует повышению температуры начала размягчения стекол всех составов примерно на 100 °С. Это позволяет повышать температуру службы в производственных условиях покрытий, синтезированных на основе этих стекол.

Кроме того, при синтезе защитных покрытий важно изучить их излучательную способность в зависимости от температуры. Излучательную способность определяли с помощью пирометра. Яркостную температуру (T_j) измеряли визуальным оптическим пирометром, истинную температуру (T) – термопарой. Излучательную способность (ϵ_λ) рассчитывали по формуле

$$\ln \epsilon_\lambda = C_j / \lambda (1/T - 1/T_j),$$

где $C_j = 1,43810$ – постоянная, м·К; $\lambda = 0,656$ – эффективная длина волны, относящаяся ко всему спектральному интервалу, пропускаемому пирометром, мкм.

Согласно данным табл. 4, излучательная способность металла и металла с покрытием повышается с увеличением температуры, причем покрытие существенно не изменяет излучательную способность металла. Это позволяет сделать вывод о том, что внедрение разработанных ресурсных покрытий не потребует значительных дополнительных энергозатрат.

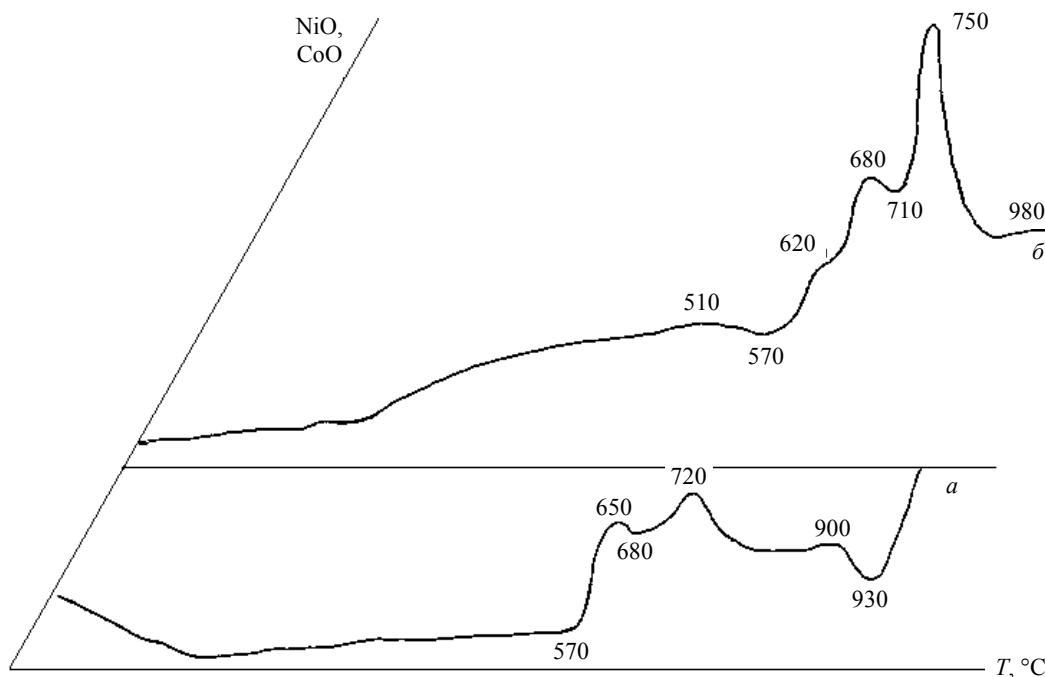


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ покрытий содержащих: а – CoO, б – NiO

Таблица 4

Зависимость излучательной способности покрытия от температуры

Действительная температура, К	Незащищённый металл		Покрытый металл	
	Яркостная температура, К	Степень черноты (излучательная способность), ϵ_λ	Яркостная температура, К	Степень черноты (излучательная способность), ϵ_λ
1153	1133	0,71	1125	0,74
1273	1259	0,83	1255	0,78
1423	1406	0,83	1403	0,83

Для изучения фазового состава синтезированных покрытий применяли комплекс физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), электронную микроскопию (ЭМ), ДТА – с целью выявления особенностей формирования как покрытий, так и контактного слоя системы нихром – покрытие, а также установления механизма формирования силикатных фаз в покрытии.

Как показали результаты исследований системы нихром – покрытие основные физико-химические процессы, протекающие на границе нихром – покрытие обуславливают формирование NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , FeAl_2O_4 , обеспечивающих наряду с остаточной стеклофазой высокую прочность сцепления и ресурсность композиции нихром – покрытие (рис. 3).

Образцы нихромов с покрытиями на основе техногенного сырья испытывали на термостойкость в весьма жёстких условиях: после выдержки в течение 3 мин при температуре 900°C образцы резко охлаждали в воде при комнатной температуре до появления сколов. В результате анализа установили, что даже в нетермообработанном состоянии полученное покрытие является защитой от окисления нихрома Х20Н80. Ситаллизация же способствует значительному повышению показателей термостойкости.

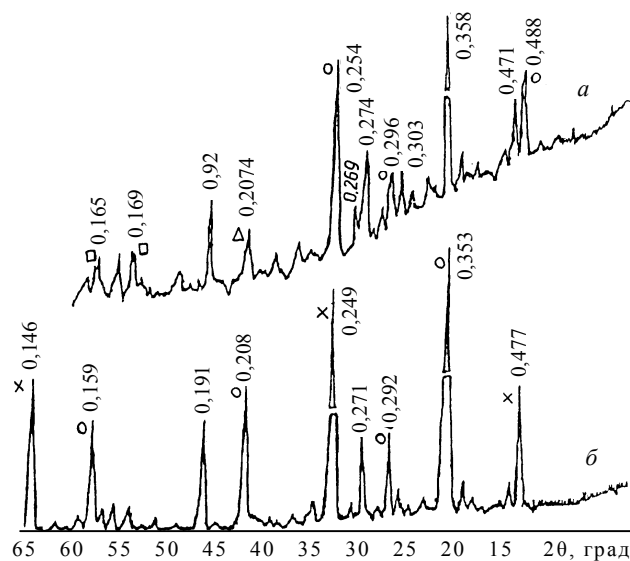


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий: *a* – покрытия, *б* – контактного слоя «нихром – покрытие»; *o* – NiFe_2O_4 ; Δ – α – FeAl_2O_4 ; *x* – FeCr_2O_4

Электронно-микроскопические исследования контактного слоя нихром – покрытие (рис. 4) позволяют судить о достаточно активном взаимодействии поверхности нихрома и компонентов покрытия, что обуславливает требуемые показатели функциональных и технологических свойств покрытия на основе техногенного сырья: термостойкость – 110 теплосмен ($900 - 20^\circ\text{C}$) с последующим охлаждением в воде; жаростойкость $0,0059 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$.

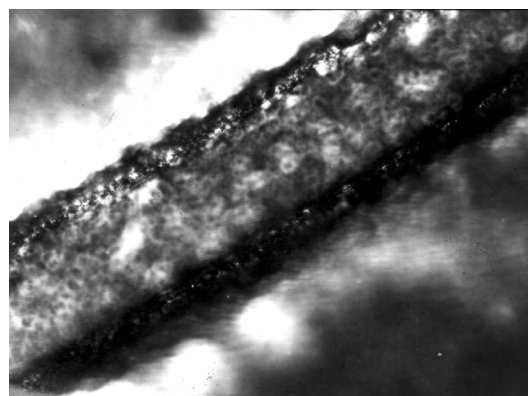


Рис. 4. Структура контактного слоя нихром – покрытие

Таким образом, проведённые исследования позволили сделать вывод об эффективности использования техногенного сырья для разработки жаростойких стеклокристаллических покрытий, предназначенных для защиты от высокотемпературной коррозии дорогостоящих нихромовых сталей и сплавов. На основании расчёта ожидаемого годового экономического эффекта и полупромышленных испытаний, проведённых на Лысьвенском металлургическом заводе [4], а также в лабораторных условиях кафедры ТКСиВВ, можно сделать вывод, что применение синтезированных защитных покрытий для электронагревателей печей в эмальпроизводстве позволит значительно увеличить срок их службы.

Литература

1. Гуляев Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий. Владимир, 2003.

2. А.с. 1805101. Стеклокристаллическая эмаль жаростойкого покрытия / А.П. Зубехин, Е.А. Манышева, В.П. Ратькова (Россия). – Заявл. 29.11.90; опубл. 30.03.93. Бюл. № 12.
3. Патент №2209787. Жаростойкое ситалловое покрытие для нихромовых сталей и сплавов / Е.А. Лазарева,

- Н.П. Капелюжная, Ю.С. Мамаева, А.С. Воробьев. (Россия). – Заявл. 17.01.2002, опубл. 10.08.2003. Бюл. № 22.
4. Манышева Е.А. Жаростойкие ситалловые покрытия для нихромовых сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1996.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)

4 июля 2005 г.

УДК 541.123.012.5:665.652.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ – ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2006 г. А.О. Котенко, Н.В. Высочин, А.П. Савостьянов

В синтезе углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера–Тропша на кобальтовых катализаторах продукты реакции представлены в основном предельными углеводородами нормального строения, находящимися при нормальных условиях в различных фазовых состояниях: газообразном (CO, H₂, C₁ – C₄), жидком (C₅ – C₁₇, H₂O) и твердом (C₁₈₊) [1]. При разработке, проектировании и оптимизации технологических систем и аппаратов процесса синтеза углеводородов из CO и H₂ возникает необходимость определять фазовое состояние продуктов при различных температурах и давлениях. В частности такой вопрос возникает при сепарации полученных углеводородов. Решение данной задачи возможно при использовании физических либо математических моделей процесса. Проведение испытаний на физических моделях требует значительных временных и материальных затрат. Необходимо иметь в виду, что в реально отводимое время можно изучить фазовое равновесие только в системах, содержащих не более четырех компонентов [2]. Более того, экспериментально можно получить только дискретные данные, тогда как для расчетов соответствующих процессов необходимо располагать аналитическим выражением, связывающим составы равновесных фаз. Математическое моделирование более эффективно, но в настоящее время существуют только такие модели, которые позволяют лишь косвенно определить состав фаз [3].

Целью данных исследований являлось определение методики расчета фазового состояния каждого из компонентов смеси углеводородов состава C₁ – C₂₅.

Для разделения зеотропных смесей (разделяемых перегонкой при любом соотношении компонентов), к которым относятся продукты синтеза Фишера–Тропша, используются различные аппараты и комплексы (абсорберы, ректификационные колонны, экстракторы, сепараторы и т.д.).

В качестве объекта моделирования выбран процесс сепарации углеводородов, происходящий в аппарате класса парафиноотделителей, наиболее часто применяемом при данном синтезе. Схема парафиноотделителя представлена на рис. 1.

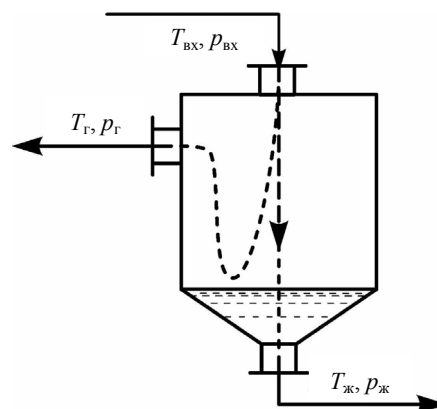


Рис. 1. Схема парафиноотделителя

Принцип действия парафиноотделителя заключается в разделении жидкой и газовой фаз под действием сил гравитации. Смесь углеводородов с температурой $T_{вх}$ и давлением $p_{вх}$ попадает в аппарат через патрубок в крышке. В сепараторе жидкая часть смеси стекает вниз и выходит через отверстие в днище с температурой $T_{ж}$ и давлением $p_{ж}$. Газовая фракция после инерционного движения вниз поднимается и выходит из аппарата через штуцер в боковой части аппарата с температурой $T_{г}$ и давлением $p_{г}$.

Условно допуская, что аппарат работает в стационарном режиме, и пренебрегая температурными потерями парафиноотделителя, принимаем, что температура внутри аппарата одинакова во всех точках, следовательно,

$$T_{вх} = T_{ж} = T_{г} = T.$$

Также будем считать, что давление входящей смеси не меняется внутри аппарата и его величина остаётся постоянной в точках входа и выхода углеводородов $p_{вх} = p_{ж} = p_{г} = p$.

Ещё одним допущением является условие взаимной нерастворимости компонентов, что, безусловно, в реальных процессах не имеет места. Но для того, чтобы понять, в какой фазе будет находиться большая часть того или иного компонента, это условие является вполне приемлемым.