

*Д-р техн. наук Л. Л. Брагіна<sup>1</sup>,  
В. В. Борова<sup>1</sup>, канд. техн. наук Г. К. Воронов<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук М. О. Курякін<sup>1</sup>, А. М. Губаренко<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків,  
Україна; <sup>2</sup>Північно-східний науковий центр НАН України  
та МОН України, м. Харків, Україна)*

## **Жаростійкі покриття для захисту трубчастих деталей теплообмінників**

### **Вступ**

Однією з найважливіших проблем науки і техніки є зниження втрат металів при високотемпературних нагрівах, які супроводжуються значним окислювальним, знеуглецюванням та знеелегуванням поверхні заготовок та деталей. Ці втрати значно зростають у випадку протікання процесів в агресивних середовищах.

Серед способів захисту особливе значення та поширення мають температуростійкі неорганічні покриття, які наносять на поверхню деталей та вузлів, що нагріваються [1; 2].

Захисні покриття покликані захищати матеріали від газової корозії, впливу розчинів та розплавів, агресивних твердих тіл і таким чином подовжувати термін служби деталей; служити бар'єром між газом та поверхнею металу, що дозволяє підвищити температуру газів при збереженні температури металу; бути стійкими до високих температур та різких їх перепадів; захищати деталі від механічного зносу та ударів за температур від 20 до 3000 °С [3; 4]. Серед них особливе місце займають склоемалеві покриття завдяки унікальному поєднанню їх хімічної стійкості, термостійкості, механічної міцності, відсутності схильності до старіння, дзеркальної гладкості поверхні та гігієнічності, що, зокрема, забезпечує експлуатаційну довговічність сталевих трубопроводів протягом багатьох десятиріч, а також їх безумовну конкурентоспроможність порівняно з іншими матеріалами [5; 6].

Розробка складів таких покриттів для захисту трубчастих деталей теплообмінників з низьколегованих сталей термостійкої установки для переробки твердих побутових відходів, які працюють при нагрівах у температурному інтервалі 500—900 °С та в умовах впливу корозійно-активних газоподібних продуктів

згоряння твердих побутових відходів, що містять  $SO_x$  та  $NO_x$ , є на сьогодні актуальним завданням. Саме на його розв'язання спрямовано дану роботу.

### Експериментальна частина

Для досягнення поставленої мети було обрано як базові складокомпозиційні покриття на основі скломатриці — хімічно стійкої висококремнеземної кислотолюбостійкої емалі в системі  $Na_2O—K_2O—Li_2O—B_2O_3—SrO—ZrO_2—SiO_2$  та тугоплавких наповнювачів. Їх функція полягала в розширенні температурного інтервалу плавлення та підвищення жаростійкості й хімічної стійкості покриттів.

За хімічним складом обрана склоемаль У0 (табл. 1) відноситься до таких, що використовують для захисту сталевих хімічної апаратури, і містить значну кількість вартісного оксиду кобальту. З метою здешевлення покриття було зроблено спробу виключити зі складу У0 вказаний компонент. Відповідний склад покривної склоемалі було марковано як У0 без CoO. Як ґрунтові емалі було використано хімічно стійкі ґрунти 31-32 та Х-19-6 (табл. 1), що теж застосовують при виробництві емальованої хімічної апаратури [1].

Таблиця 1

Хімічний склад обраних емалей та ґрунтів

Маркування емалі	Вміст компонентів, мас. %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	CaO	SrO	ZrO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Інші
У0	67,00	—	2,00	10,00	3,00	5,00	2,00	2,50	6,50	—	CoO 2,00
У0 без CoO	68,37	—	2,04	10,20	3,06	5,10	2,04	2,55	6,63	—	—
31-32	50,00	2,00	26,80	12,20	1,30	—	1,00	—	—	3,70	MnO <sub>2</sub> 0,60
Х-19-6	47,57	1,98	20,81	14,37	1,98	—	1,98	—	—	6,24	5,07

Як тугоплавкі наповнювачі було обрано кварцовий пісок Новоселівського родовища за ГОСТ 22551—77 та циркон Вільногірського гірничо-металургійного комбінату за ТУ У 14-10-015-98. Пісок було застосовано у зв'язку з його здатністю підвищувати жаростійкість та розширювати інтервал випалу емалевих покриттів, а також дешевизною і доступністю. Циркон підвищує термостійкість та корозійну стійкість вказаних покриттів. Передбачалося, що обрані тугоплавкі наповнювачі додадуть

покриттям, що створюються, необхідні властивості під час експлуатації в агресивному середовищі за високих температур.

Експериментальні фрити було зварено в корундових тиглях за температурними режимами, які наведено у табл. 2. Готовність емалі визначали пробою на нитку, яка не повинна була мати непроварених часток. Після варіння проводили грануляцію у холодній воді та сушіння фрит за температури 120—180 °С з наступним подрібненням у лабораторних фарфорових ступках до повного проходження порошку крізь сито 008. Тугоплавкі наповнювачі подрібнювали до тонини, що також відповідала проходженню крізь сито 008.

Таблиця 2

Температурний режим варіння фрит

Марка фрити	Режим варіння		
	Кінцева температура варіння, °С	Тривалість, хв	
		нагріву до кінцевої температури	ізотермічної витримки за кінцевої температури
У0 без СоО	1390—1430	200	20
У0	1300—1350	200	20
Х-19-6	1270—1300	200	10
31-32	1250—1280	230	—

З одержаних фрит та наповнювачів у фарфорових ступках готували шлікери, які наносили поливом на сталеві пластинки із трубчастої сталі 3пс, попередньо хімічно знежирені розчином кальцинованої соди з концентрацією 20 г/л. Покриття піддавали сушінню за температури 120 °С з подальшим випалом бісквітного шару в лабораторній муфельній електричній печі за температур 870 °С (грунт) та 850 °С (покривні емалі).

Міцність покриттів на удар оцінювали в балах за ГОСТ 24405 [1]. Визначення проводилися на плоских зразках дією ударника масою 2 кг з сферичною робочою поверхнею діаметром 25,4 мм [7].

Хімічну стійкість емалевих покриттів визначали за методикою за європейським стандартом EN 14483-2:2004 — метод визначення стійкості до хімічної корозії киплячими кислотами, нейтральними рідинами та (або) їхніми парами [8]. Для випробування застосовували плоскі емальовані квадратні пластини з листової сталі 3пс зі стороною квадрату (97 ± 2) мм. Кожен зі зразків зважували з точністю до 0,0002 г, визначаючи їх первісну масу.

За вказаним стандартом готували 30 % -вий розчин сульфатної кислоти з густиною 1,217—1,220 г/мл. Зразки закріплювали між прокладками на торцях циліндру емальованою поверхнею всередину, в циліндр наливали 350 мл випробного розчину, довели його до кипіння, яке підтримували безперервно на протязі 18 год за температури парової фази ( $107 \pm 1$ )°С. Для кожного експерименту готували новий розчин кислоти. Після цього прилад охолоджували, випробний розчин зливали та виймали зразки з циліндру, які ретельно промивали дистильованою водою, протирали сухою тканиною та тричі тканиною, змоченою в спирті. Зразки сушили до постійної маси протягом 2 год і потім кожен з них зважували з точністю 0,0002 г, визначаючи їх кінцеву масу.

Ефективність захисної дії покриттів оцінювали термогравіметричним методом шляхом порівняння втрат металу в окалину  $\Delta m$ , г/(см<sup>2</sup>·цикл), а також визначенням його угару  $G$ , % [2] для захищених і не захищених покриттями сталевих зразків у процесі їх нагріву до 800 °С з наступною ізотермічною витримкою за цієї температури протягом 4 год.

### Результати та їх обговорення

На основі обраної фрити У0 та наповнювачів були отримані експериментальні композиції: У-I, У-II, У-III із вмістом кварцового піску відповідно 20, 40 та 60 мас. ч.; У-IV із вмістом циркону 20 мас. ч.; а також У-V, що містить 10 мас. ч. кварцового піску та 10 мас. ч. циркону. Результати визначення хімічної стійкості покриттів наведено в табл. 3 та на рис. 1.

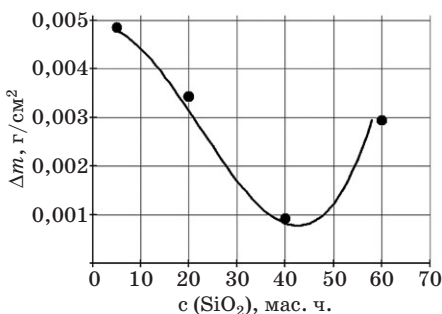


Рис. 1. Залежність втрати маси ( $\Delta m$ ) дослідних покриттів від вмісту SiO<sub>2</sub> (c (SiO<sub>2</sub>))

Таблиця 3

Хімічна стійкість дослідних покриттів

Характеристика	У0 без СоО	У-I	У-II	У-III	У-IV	У-V
Товщина покриття, мкм	487	620	417	317	477	423
Втрати маси, $\Delta m$ , г/см <sup>2</sup>	0,004852	0,003427	0,000912	0,002942	0,003146	0,003443

Отримані результати свідчать, що всі склади, що містили кварцовий пісок, характеризувались достатньо високою хімічною стійкістю, яка зростала при підвищенні його вмісту до 40 масових частин (рис. 1). Подальше зростання вмісту цього наповнювача в покритті призводило до появи дефектів в ньому у вигляді багаточисельних дрібних пор і внаслідок цього — до погіршення хімічної стійкості.

Експериментально встановлено, що додаткове введення у склад покриттів циркону не покращило згаданий показник через недостатню суцільність покриття.

Таким чином, за хімічною стійкістю найкращий показник мав склад У-II, який містив 40 масових частин кварцового піску.

При дослідженні міцності зчеплення експериментальних покриттів зі сталлю Зпс були отримані результати, що подано в табл. 4. Згідно з цими даними, найкращі результати були одержані у разі складів У-I та У-II, які містили відповідно 20 та 40 масових частин піску.

*Таблиця 4*

**Міцність зчеплення експериментальних покриттів зі сталлю**

Марка покриття	Міцність зчеплення емалевого покриття зі сталлю, бали
У0 без CoO	2—3
У-I	4—5
У-II	4—5
У-III	4
У-IV	2—3
У-V	2

Результати дослідження захисної дії експериментальних покриттів наведено в табл. 5 та проілюстровано на діаграмі рис. 2.

*Таблиця 5*

**Втрати металу внаслідок окиснення**

Характеристика	Зразок без покриття	У0 без CoO	У0 без CoO + 20 мас. ч. SiO <sub>2</sub>	У0 без CoO + 40 мас. ч. SiO <sub>2</sub>	У0 без CoO + 20 мас. ч. ZrSiO <sub>4</sub>	У0 без CoO + 10 мас. ч. SiO <sub>2</sub> + 10 мас. ч. ZrSiO <sub>4</sub>
Втрати металу, $\Delta g$ , г/(см <sup>2</sup> ·цикл)	0,278	0,108	0,0889	0,164	0,192	0,0728
Угар металу G, %	0,63	0,26	0,196	0,41	0,45	0,165

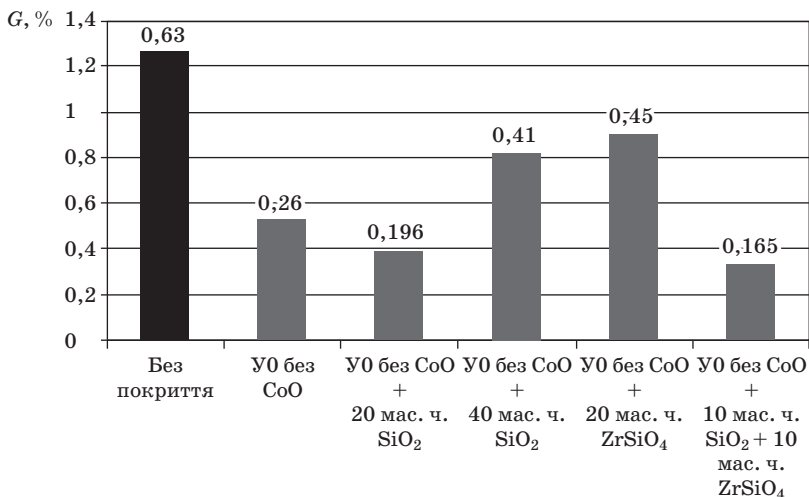


Рис. 2. Угар металу (G) зразків з покриттям дослідних складів у порівнянні зі зразком без покриття

З даних табл. 5 та рис. 2 видно, що всі дослідні склади покриттів суттєво зменшили втрати сталі Зпс внаслідок її окиснення при нагріві до 800 °С та 4-годинній ізотермічній витримці за цієї температури. Найбільш ефективна захисна дія була досягнута у разі використання складу на базі емалі УО без CoO з додатком 10 масових частин SiO<sub>2</sub> та 10 масових частин ZrSiO<sub>4</sub>: втрати металу та його угар зменшились відповідно у 2,5 та 3 рази. Таким чином, за комплексом експлуатаційних характеристик — хімічної стійкості, міцності зчеплення зі сталлю Зпс та захисної дії — покриття складу У-І є найкращим з досліджених. Його випробування в умовах роботи термokatалітичної установки для спалення сміття показало, що після 14 діб воно зберегло свою суцільність та експлуатаційні характеристики. Це стало підставою для рекомендування вказаного складу покриття для подальших випробувань з наступним промисловим впровадженням.

## Висновки

Встановлено залежність експлуатаційних характеристик склакомпозиційних покриттів на основі апаратних склоемалей та тугоплавких наповнювачів від вмісту кремнезему та циркону.

Показано перспективність використання таких склакомпозиційних покриттів для забезпечення захисту сталевих

трубчастих деталей теплообмінників термokatалітичної установки для спалення сміття.

### Бібліографічний список

1. Технология эмали и защитных покрытий : учеб. пособие / под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. — Х. : НТУ «ХПИ» ; Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2003. — 484 с.

2. Солнцев С. С. Защитные покрытия при нагреве / С. С. Солнцев. — М. : Либерком, 2009. — 248 с.

3. *Bragina L.* Glass Ceramic Coatings for Ferrous Metals Protection // 20<sup>th</sup> Intern. Enamellers Congr., Istanbul, 15—19 May 2005: proc. — Istanbul, 2005. — P. 23—34.

4. *Брагина Л. Л.* Актуальные проблемы эмалирования металлов / Л. Л. Брагина, Н. П. Соболев, М. И. Рыщенко // Наука и технология силикатных материалов — настоящее и будущее : междунар. науч.-практ. конф., Москва, 14—17 окт. 2003 г. — Т. 3. — С. 70—78.

5. *Pagliuca S.* Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes / S. Pagliuca., W. D. Faust. — Mantova : Tipografia Commerciale, 2011. — 900 p.

6. Pemco Enamel Manual. — [2<sup>nd</sup> ed.]. — Brugge : Pemco, 2008. — 276 p.

7. *Зубехин А. П.* Методы и средства исследований и контроля в стеклоэмалировании : учеб. пособие / А. П. Зубехин, В. Е. Горбатенко. — Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 1995. — 170 с.

8. Склоподібні та фарфорові емалеві покриття. Ч. 2. Метод визначення тривкості до хімічної корозії киплячими кислотами, нейтральними рідинами та (або) їхніми випарами (EN 14483-2:2004, IDT): ДСТУ EN 14483-2:2007. — [Чинний від 2009-10-01]. — К. : Держспоживстандарт, 2009. — 18 с. — (Національний стандарт України).

*Рецензент к. т. н. Гальченко Т. Г.*