

УДК 629.7.023.224

А.В. Закалашный¹, В.С. Денисова¹, О.В. Власова¹, С.С. Солнцев¹**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФРИТТЫ
ЖАРОСТОЙКОЙ ЭМАЛИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-43-49

Изучены технологические аспекты получения фритты для жаростойкой эмали ЭВ-300-60М в опытно-промышленных условиях. Отмечено, что в интервале температур 1200–1250 °С происходит интенсивное вспенивание шихты ввиду активного выделения кислорода оксидом марганца. Благодаря проведению ряда технологических операций возможно обеспечение достаточного снижения пенообразования, но не полного его исключения, при варке фритты. В связи с этим дальнейшее направление работ по усовершенствованию жаростойких эмалей для защиты коррозионностойких сталей определяет необходимость разработки технологического состава фритты.

Ключевые слова: жаростойкое эмалевое покрытие, коррозионностойкие стали, жаропрочные сплавы, стекло, фритта, технология получения.

A.V. Zakalashny¹, V.S. Denisova¹, O.V. Vlasova¹, S.S. Solntsev¹**TECHNOLOGICAL ASPECTS OF OBTAINING FRIT
OF HEAT-RESISTANT ENAMEL FOR THE PROTECTION
OF CORROSION-RESISTANT STEELS**

The technological aspects of producing frit based are studied for heat-resistant enamel EV-300-60M in experimental industrial conditions. It was found that in the temperature range of 1200–1250 °C, intensive foaming of the charge occurs due to the active release of oxygen by manganese oxide. Due to the combination of technological operations, it is possible to ensure a sufficient reduction, but not complete exclusion of foaming when cooking frit. In this regard, the further direction of work on improving heat-resistant enamels for the protection of corrosion-resistant steels determines the need to develop a technological composition of frit.

Keywords: heat-resistant enamel coating, corrosion-resistant steels, heat-resistant alloys, glass, frit, production technology.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Жаропрочные сплавы и коррозионностойкие стали широко применяют для изготовления ответственных изделий, работа которых связана с воздействием коррозионно-активных сред, повышенных температур, а также высоких механических и термических напряжений. Такие агрессивные условия требуют повышенного внимания к вопросу по защите изделий, изготовленных из жаропрочных сплавов [1]. Спротивляемость узлов и деталей двигателей воздействию продуктов сгорания топлива зависит от химического состава материала, температуры и продолжительности воздействия, а также циклического нагружения на работающие конструкции [2–5].

Жаропрочные сплавы и коррозионностойкие стали, обладая необходимыми показателями механической прочности при высоких температурах, не всегда полностью удовлетворяют требованиям в отношении жаростойкости. Присутствие в них легирующих элементов, повышающих их жаропрочность, отрицательно влияет на окислительную стойкость, а при нагреве в интервале температур 800–1000 °С происходит образование окислов, состоящей из фаз переменного состава (Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , Fe_2O_3 , CrFe_2O_3 и др.) и подокислительных слоев, которые вызывают изменение химического состава и прочностных характеристик сплавов [6].

Для повышения сопротивляемости сталей и сплавов высокотемпературной коррозии эффективно применение жаростойких эмалевых и стеклокерамических покрытий, которые регламентируют окисление поверхности металлов и являются барьером на пути агрессивных сред.

В настоящее время в авиационной промышленности активно применяются эмалевые и стеклокерамические покрытия для защиты коррозионностойких сталей при эксплуатации при температуре ~1000 °С и более от высокотемпературной газовой коррозии, коксоотложения и науглероживания элементов топливных систем летательных аппаратов. Высокая эффективность защитного действия жаростойких эмалей подтверждается многолетней практикой эксплуатации деталей камер сгорания, форсажных камер авиационных двигателей и др. Для эффективной защиты сплавов такие покрытия должны:

- на начальных стадиях нагрева формировать сплошной защитный слой, предотвращающий окисление сплава;
- растворять оксидные пленки, образующиеся на металле при нагреве;
- препятствовать диффузии газов, что достигается высокими вязкостью и плотностью защитного слоя;
- образовывать переходные слои, способствующие прочному сцеплению, и быть достаточно тугоплавкими для обеспечения длительной эксплуатации при высоких температурах [7].

Однако для разработки оптимальной рецептуры таких эмалевых покрытий необходимо проведение исследований.

Для защиты коррозионностойких сталей во ФГУП «ВИАМ» разработано и внедрено жаростойкое стеклоэмалевое покрытие марки ЭВ-300-60М, которое характеризуется объемной микрокристаллизацией в аморфной матричной структуре. Данное покрытие представляет собой композицию на основе высокотемпературного стекла, в состав которого введено до 21 % (по массе) оксида хрома, что значительно повышает вязкость стекла и увеличивает его прочность. Эмаль ЭВ-300-60М обладает высокой жаростойкостью при температурах 850–900 °С в течение 200 ч, а также имеет широкий интервал размягчения и высокую адгезию к защищаемой поверхности. Аморфная структура матрицы эмали, наличие объемной микрокристаллизации, оптимизированный химический состав и регулирование соотношения тугоплавкой и стеклообразующих фаз обеспечивают высокую работоспособность данной жаростойкой эмали.

Защитные свойства жаростойкой эмали ЭВ-300-60М [8]:

Свойства	Значения свойств
Рабочая температура, °С	До 950
Температурный коэффициент линейного расширения (при температурах 100–600 °С): $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	7,6
Привес при температуре 950 °С после 100 ч, г/м ²	0,1
Адгезия (угол загиба), градус	15
Твердость по шкале Мооса	6–7

Кроме того, эмаль ЭВ-300-60М востребована в изделиях атомной отрасли, поскольку применяется в качестве высокотемпературного электроизоляционного слоя (удельное объемное электросопротивление при температурах 600–900 °С составляет $4,2 \cdot 10^4 \div 4,5 \cdot 10^7$ Ом·см), а также в изделиях, эксплуатируемых в условиях потока нейтронов. Важным преимуществом такой эмали является относительно невысокая температура формирования, не превышающая температуру интенсивного роста микроструктуры в защищаемых коррозионноустойчивых сталях, в связи с чем не снижаются основные механические характеристики деталей [9]. Эмаль также обладает высокими вакуумной стойкостью и термостойкостью при резкой смене температур, а также сплошностью. В 1980-е гг. в ходе исследований выявлено, что водородопроницаемость покрытий при толщине слоя 120 мкм обеспечивает полный ресурс работы бортовых ядерных электростанций в течение >4000 ч.

Технологичность разрабатываемых покрытий зачастую оказывает решающее влияние на их освоение и внедрение в промышленности. Многолетнее успешное применение жаростойких эмалей в авиационной отрасли определяется их очевидными преимуществами: технологичностью, высокой адгезией к защищаемой подложке, возможностью нанесения эмалевых покрытий на габаритные изделия широкой номенклатуры материалов, ремонтпригодностью, экологичностью, применением в составе покрытий недефицитного отечественного сырья.

Однако варка тугоплавкой фритты для жаростойкой эмали ЭВ-300-60М является достаточно сложным и нетехнологичным процессом. В составе стекольной шихты содержится большое количество оксида хрома (Cr_2O_3), который плохо растворяется в стекле. В связи с этим в объеме получаемого стекла образуется множество нерастворяющихся частиц, всплывающих на поверхность расплава и образующих на ней пленку – хальмоз, препятствующую выходу газов. Следствием хальмоза являются вспенивание и выплескивание стекломассы из тигля. Оксид хрома придает стеклу тугоплавкость, поэтому такие стекла плохо варятся и недостаточно освещаются. Введение оксидов хрома и марганца в состав стекол в относительно небольшом количестве, требуемом для окрашивания промышленных стекол, не оказывает существенного влияния на теплопрозрачность [10]. Однако выработка исследуемого в работе состава осложняется наличием в нем компонентов, окрашивающих стекломассу в темный цвет, за счет чего она имеет низкое значение теплопрозрачности [11]. Ввиду высокой вязкости не представляется возможным произвести операцию грануляции в воду.

Материалы и методы

В данной работе в качестве объекта исследования выбрана жаростойкая эмаль марки ЭВ-300-60М на основе стеклообразующей системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в состав которой входит >20 % оксида хрома с добавками таких компонентов, как оксиды кобальта и марганца. Для экспериментальных варок фритты использовали высокотемпературную лабораторную электрическую печь с температурным пределом 1650 °С. Варку проводили в корундовом тигле объемом до 500 мл в окислительных условиях при максимальной температуре 1600 °С. Выработка стекла производилась выливанием расплава из тигля в куб с водой, изготовленный из жаропрочной стали. Сложность данной процедуры связана с очень высокой вязкостью расплава, характерной для тугоплавких стекол.

Методом синхронного термического анализа (СТА), сочетающего термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), исследовали изменение массы образцов и процессы фазовых переходов и химических реакций,

протекающих при плавлении шихты. Исследование образцов проводили на приборе СТА в режиме равномерного подъема температуры до 1500 °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве образцов отбирали стекла в виде тонких пластин, а также образцы шихты, которые помещали в тигель прибора и нагревали до расплавленного состояния, а затем охлаждали. Сущность термического анализа состоит в изучении химических реакций и различных физических превращений, происходящих под влиянием тепла либо в химических соединениях, либо в многокомпонентных системах между отдельными их составляющими. Подобные превращения влекут за собой поглощение или выделение тепла, что может быть зарегистрировано путем проведения СТА.

Цель проведения термического анализа в данной работе – определение интервала температуры стеклования исследуемых стекол, а также температуры начала плавления. Значения исследуемых температур позволят определить интервал температур обжига и эксплуатации исследуемой эмали ЭВ-300-60М, так как данные температурные параметры находятся в прямой зависимости.

Результаты и обсуждение

В результате исследования шихты эмали ЭВ-300-60М методами ДСК и ТГ (рис. 1) установлено, что интервал температуры стеклования находится в области 591 °С, а в интервале температур 900–1400 °С наблюдается значительное уменьшение ее массы. Очевидно, что данное явление связано с активным газовыделением исходных компонентов шихты при ее плавлении. Ввиду достаточно высокого значения начальной температуры газовыделения можно предположить, что газовыделение протекает не за счет улетучивания углекислого газа при разложении карбонатов в составе шихты, а благодаря выделению кислорода оксидом марганца, который присутствует в составе стекла.

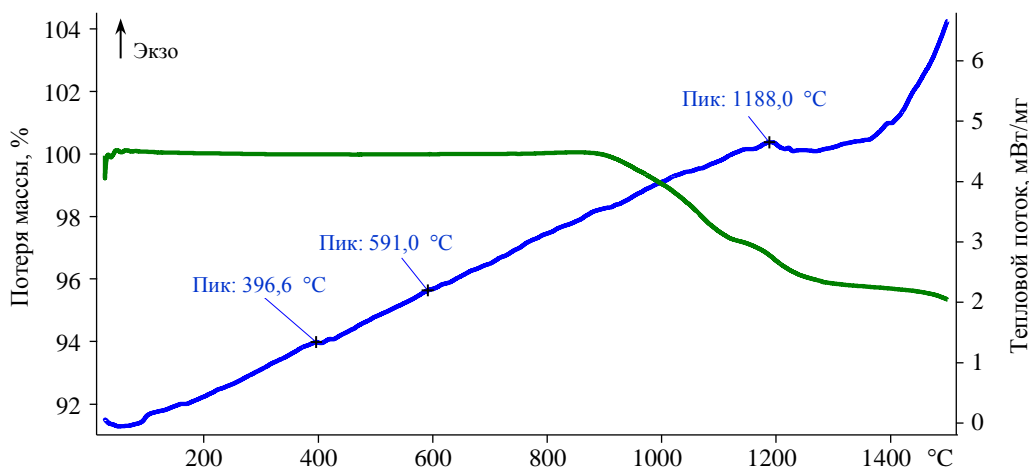


Рис. 1. Результат исследования шихты фритты методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии

В ходе эксперимента по высокотемпературной варке фритты для эмали ЭВ-300-60М с выдержкой при максимальной температуре 1600 °С в течение 2 ч выявлено, что грануляция стекломассы в воду затруднена, так как при подъеме температуры произошло активное вспенивание, поднятие и выплескивание стекломассы через край тигля в интервале температур 1200–1250 °С (рис. 2).

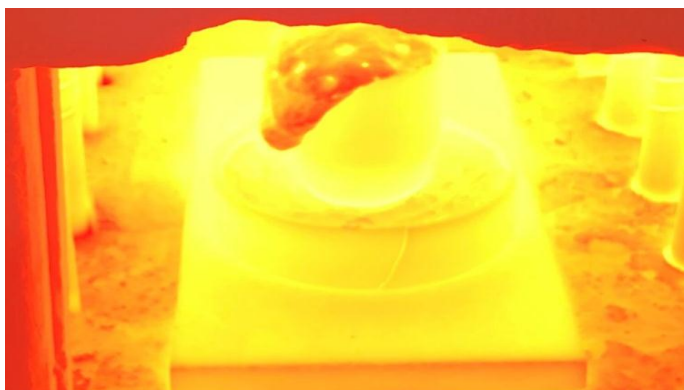


Рис. 2. Процесс варки фритты для эмали ЭВ-300-60М при температуре 1200–1250 °С

Одним из путей снижения газообразования в шихте при варке стекол и фритт является предварительное прокаливание шихты с целью удаления ее летучих компонентов. На основании результатов экспериментальных варок фритты для эмали ЭВ-300-60М и результатов термогравиметрического анализа шихту подвергали прокаливанию при температуре 1100 °С (рис. 3). В следующей серии экспериментальных варок добавляли дополнительную выдержку в течение 1 ч при температуре 1200 °С, целью которой являлось максимальное удаление газов. Для облегчения процесса выработки стекломассы максимальную температуру варки поднимали до 1650 °С.



Рис. 3. Шихта для варки эмали ЭВ-300-60М до (а) и после прокаливания при температуре 1100 °С (б)

Прокаливание и дополнительная выдержка, а также сочетание данных операций не позволили произвести выработку стекломассы. После прокаливания при температуре 1100 °С и длительной температурной выдержки при температуре 1200 °С пенообразование визуально было менее интенсивным, но часть стекломассы ввиду вспенивания подверглась вытеканию через край тигля. По данным научно-технической литературы, вспениванию может способствовать перекись марганца, которая при разложении активно выделяет кислород. В связи с этим при варке марганцевых стекол шихту засыпают частями или небольшими порциями порошка, а также выдерживают постоянную температуру в процессе варки, так как повышение температуры проваренного стекла может привести к повторному вспениванию и вытеканию стекломассы через край тигля.

Повышение температуры до 1650 °С также не дало значимых технологических результатов ввиду того, что в исследуемый состав входят добавки в виде молекулярных красителей (MnO_2 , Co_2O_3 , Cr_2O_3), которые окрашивают стекломассу в черный цвет, снижая ее теплопрозрачность. В свою очередь, уменьшение теплопрозрачности ведет к повышению неравномерности твердения (увеличению градиента вязкости между поверхностными и нижними слоями стекломассы).

Высокое содержание оксида хрома (>20 % (по массе)), который плохо растворяется, образуя пленку, удерживающую газы, повышает тугоплавкость данного состава и способствует выделению мелких чешуйчатых кристалликов (хромового авантюрина) [12]. При выработке таких стекол происходит кристаллизация оксида Cr_2O_3 . Ионы хрома, вводимые в структурную сетку стекла даже в небольших количествах, оказывают значительное влияние на силы связи в сетке. Ион хрома способен занимать различные положения в структуре ввиду его различных валентных состояний. Трехвалентный хром способен выполнять функцию иона-модификатора, в то время как шестивалентный хром выполняет функцию иона-стеклообразователя в структурном комплексе CrO_4^{2-} [13].

Для улучшения варочных свойств исследуемой эмали опробована добавка поваренной соли в количестве 1 % (по массе) непосредственно на шапку пены, что, вероятно, поспособствовало ее разжижению и, как следствие, оседанию на дно. Добавку вводили в интервале температур 1200–1250 °С, когда происходит перелив стекломассы через край тигля. Такая добавка для хромовых стекол не является агрессивной, так как оксид Cr_2O_3 значительно повышает химическую стойкость стекла [14, 15]. Добавка незначительно снижает пенообразование, не исключая выливание стекломассы через край тигля.

В результате установлено, что достаточного снижения пенообразования, но не полного его исключения, при варке фритты для жаростойкой эмали ЭВ-300-60М удалось достичь благодаря комбинации указанных технологических операций: предварительное прокаливание шихты при температуре 1100 °С, промежуточная температурная выдержка при температуре 1200 °С в течение 1 ч в ходе варки фритты, а также добавление поваренной соли в количестве 1 % (по массе) в момент вспенивания стекломассы.

Заключения

Эффективная защита сталей жаропрочных сплавов – важная и актуальная проблема в авиационной сфере ввиду роста рабочих температур деталей авиационных двигателей. В настоящее время активно ведется создание новейшей авиационной и другой специальной техники, а также восстановление ранее утраченного производства, поэтому современной задачей является обеспечение защиты деталей газотурбинных, реактивных двигателей и деталей специальной техники от высокотемпературной газовой коррозии, возгорания в высокоэнергетических газовых потоках и иных негативных факторов эксплуатации изделий для достижения заданных тактико-технических характеристик. Кроме того, актуальной является проблема замещения утраченных в связи с реформированием промышленности в 1990-е гг. технологий исходных компонентов (фритт) жаростойких эмалевых покрытий – в частности, фритты для жаростойкой эмали ЭВ-300-60М.

В ходе проведенной работы выявлены технологические аспекты получения фритты жаростойкой эмали ЭВ-300-60М в опытно-промышленных условиях. Установлено, что в температурном интервале 1200–1250 °С происходит интенсивное вспенивание шихты ввиду активного выделения кислорода оксидом марганца, который присутствует в составе стекла, и что благодаря проведению ряда технологических операций (предварительного прокаливания шихты при температуре 1100 °С, промежуточной температурной выдержки при температуре 1200 °С в течение 1 ч в ходе варки фритты, а также добавления поваренной соли в количестве 1 % (по массе) в момент вспенивания стекломассы) возможно обеспечение достаточного снижения пенообразования, но не полного его исключения, при варке фритты для жаростойкой эмали ЭВ-300-60М.

Полученные результаты позволяют определить дальнейшее направление работ по усовершенствованию жаростойких эмалей для защиты коррозионностойких сталей: необходима разработка технологического состава фритты, не содержащей окрашивающих компонентов, однако при этом обладающей достаточной тугоплавкостью для применения в качестве основы жаростойких эмалей для защиты коррозионностойких сталей при температурах до 900 °С. Отсутствие окрашивающих компонентов позволит производить варку фритты в промышленных условиях в периодических печах. Важным требованием к перспективным фритте и эмалевому покрытию на ее основе является возможность совмещения смягчающей термообработки при температурах 1000–1050 °С деталей из стали 12Х18Н10Т и других коррозионностойких сталей, что должно быть реализовано путем выбора химических составов фритты и покрытия.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.
5. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
6. Денисова В.С., Соловьева Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4. С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-18-22.
7. Варгин В.В. Технология эмали и эмалирования металлов. М.: Стройиздат, 1965. 316 с.
8. Каблов Е.Н. Авиационные материалы: справочник: в 12 т. 7-е изд. М.: ВИАМ, 2011. 176 с.
9. Громов В.И., Вознесенская Н.М., Покровская Н.Г., Тоньшева О.А. Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали ФГУП «ВИАМ» для изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 159–174. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-159-174.
10. Петцольд А., Пешман Г. Эмаль и эмалирование: пер. нем. М.: Металлургия, 1990. 576 с.
11. Niu X., Zhang H., Hu X., Han W. Synthesis of well-adhered SiO₂-Al₂O₃ glass-ceramic coating on NiCrFe alloy supports // Applied Surface Science. 2013. Vol. 268. P. 265–269.
12. Bachar A., Mabrouk A., De Sousa Meneses D. et al. Study of the firing type on the microstructure and color aspect of ceramic enamels // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 735. P. 2479–2485. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.364.
13. Guldal O., Apak C. A study on Cr³⁺/Cr⁶⁺ equilibria in industrial emerald green glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1986. Vol. 38–39. P. 251–256.
14. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойства. Л.: Наука, 1988. 198 с.
15. Chen M., Li W., Shen M. et al. Glass coatings on stainless steels for high-temperature oxidation protection: Mechanisms // Corrosion Science. 2014. Vol. 82. P. 316–327.