

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Повышение коррозионной стойкости тепло-выделяющих и теплопередающих
элементов реакторов высоких параметров

Обучающийся

И.А. Пушкарёв

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

к.т.н, профессор, В. С.Гончаров

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

Содержание

Введение	4
1 Технологическое оборудование химических производств и обеспечение его надёжности в условиях высокотемпературной коррозии	8
1.1 Роль оборудования в технологических процессах химического производства	8
1.2 Обеспечение безопасности в условиях химического производства	10
1.3 Технологические основы и проблемы коррозионной стойкости оборудования в реакторах высоких параметров.....	12
1.4 Проблемы коррозионного разрушения и необходимость применения защитных покрытий в высокотемпературных химических процессах.....	13
2 Научные основы, классификация и технологии нанесения керамических покрытий для повышения коррозионной стойкости оборудования химических реакторов	17
2.1 Основные способы нанесения защитных покрытий на химические аппараты и трудности, возникающие при их применении.....	17
1. Классификация способов нанесения защитных покрытий	17
2.2 Трудности нанесения защитных покрытий на оборудование химических производств	19
2.3 Научные основы применения керамических покрытий в условиях высокотемпературной коррозии.....	22
2.4 Классификация керамических покрытий для работы в агрессивных газовых средах	23
2.5 Механизмы защитного действия керамических покрытий.....	24
2.6 Технологии нанесения керамических покрытий.....	25
2.7 Методы нанесения покрытий.....	26

2.8 Перспективы наноструктурированных металлокерамических покрытий	33
3 Разработка предлагаемого технического решения по нанесению эффективного защитного покрытия на тепловыделяющие и теплопередающие элементы аппаратов химических производств	36
3.1 Выбор методов нанесения и материалов защитных покрытий.....	36
3.2 Газотермическое напыление	38
3.3 Испытания покрытия	45
3.4 Вакуумно-диффузионное хромирование	50
3.5 Ионно-плазменное нанесение покрытий	59
3.6. Количественное и качественное распределение элементов при получении слоистых металлокерамических покрытий на основе хромита иттрия	79
3.7 Сравнительный анализ теплообмена реактора с толстым керамическим и тонким нанотекстурированным защитным покрытием	85
3.8 Перспективное технологическое решение: нанесение гибридного покрытия на рабочие детали	92
Заключение.....	94
Список используемой литературы и используемых источников	99

Введение

Развитие нефтехимической отрасли — особенно в направлениях получения синтез-газа, дегидрирования углеводородов и крекинга тяжёлых фракций — предъявляет всё более жёсткие требования к стойкости конструкционных материалов. Речь идёт не только о воздействии высоких температур и давления, но и о «длительном влиянии агрессивных газовых сред, содержащих водород, сероводород, оксиды углерода и серы, что характерно для реакционных камер, жаровых труб и теплообменников» [1].

В этих условиях стандартные жаропрочные сплавы уже не обеспечивают надёжности и требуемого срока службы. Как подчёркивается в научной литературе: «даже легированные стали, обладающие высокой термостойкостью, теряют пластичность и коррозионную стойкость при длительном воздействии газовой среды» [2]. В результате наблюдаются процессы коррозионного растрескивания, структурных превращений и усталостных разрушений.

Особенно критичной становится защита тех элементов, которые контактируют с тяжёлыми остатками переработки нефти и продуктами неполного горения. Именно в этих зонах начинается разрушение материала с поверхности. В связи с этим актуальным направлением является использование покрытий, которые не только изолируют металл от среды, но и обладают активными барьерными свойствами. «Эффективные покрытия должны сохранять целостность при термоциклировании, препятствовать диффузии агрессивных компонентов и выдерживать механическую нагрузку» [3].

Интерес представляют системы на основе хрома, алюминия, циркония и иттрия, включая керамические и металлокерамические покрытия. По данным исследований, «наиболее стойкие покрытия включают оксиды, карбиды и нитриды тугоплавких элементов, а их эффективность обусловлена способностью к формированию плотной защитной плёнки и низкой диффузионной проницаемостью» [4].

В условиях курса на импортозамещение важной задачей становится локальная адаптация зарубежных технологий нанесения покрытий. «Хотя такие методы, как ионно-плазменное напыление, лазерное легирование и золь-гель синтез, уже доказали свою эффективность, их внедрение в российскую промышленность требует учёта специфики сырьевой базы и особенностей действующего оборудования» [5].

Новизна данного подхода заключается в комплексном анализе напряжённо-деформированного состояния защищаемых элементов. «При температурах до 1500 °С, в условиях многократных пусков и остановок, компоненты испытывают значительные циклические напряжения, которые при отсутствии защитного покрытия вызывают межфазную диффузию и образование микротрещин» [6].

Поверхностные разрушения являются основной причиной выхода оборудования из строя. В связи с этим растёт интерес к покрытиям с градиентной структурой или нанофазной модификацией. По данным экспериментов, «нанопокрытия способны частично самозалечиваться при локальных повреждениях, восстанавливая защитные свойства» [7].

На практике в установках парогазового риформинга и крекинга высокоэффективными оказались хромовые, циркониевые и алюминиевые покрытия. Однако, как подчёркивается в работах специалистов, «традиционные методы напыления и диффузионного насыщения ограничены по равномерности, адгезии и температурной стабильности» [8]. Это стимулирует развитие гибридных технологий, сочетающих лазерную обработку, ионную полировку и осаждение в вакууме. Такие методы позволяют получать покрытия с нанокристаллическими и аморфными фазами, устойчивыми к агрессивной среде.

Кроме того, «восстановление и упрочнение изношенных компонентов оборудования без их полной замены становится приоритетным направлением, позволяющим сэкономить до 60–70% затрат при сохранении исходных характеристик» [9]. Это особенно важно для трубных систем и узлов, где

повреждения носят локальный характер и могут быть устранены нанесением ремонтных покрытий.

Актуальность темы обусловлена следующим:

1. Интенсивным развитием водородной энергетики, процессов получения синтез-газа, дегидрирования алканов и термического крекинга тяжёлых углеводородов, требующих работы оборудования в экстремальных условиях;
2. Ростом температурных и коррозионных нагрузок на тепловыделяющие и теплопередающие узлы (до 1200 °С, давления до 20 МПа, агрессивные компоненты — H_2 , CO , H_2O , H_2S , SO_2);
3. Недостаточной устойчивостью традиционных материалов к водородному охрупчиванию, термоокислению и усталостному разрушению;
4. Необходимостью разработки отечественных технологий защиты поверхностей, способных функционировать в условиях высокотемпературной агрессии и многократных циклов нагрева-охлаждения;
5. Высокой стоимостью отказов и простоев технологических узлов, влияющих на общую эффективность нефтехимических производств;
6. Перспективностью применения керамических и композиционных покрытий, обладающих высокой стойкостью к термоокислению, коррозии и термошокам;
7. Требованием повышения надёжности и ресурса реакторов и тепловых блоков для обеспечения стабильности технологических процессов.

Таким образом, надёжная эксплуатация оборудования в современных условиях возможна только при условии правильного выбора материала и системы защитного покрытия, которое обеспечит не просто сопротивление

среде, а активное противодействие износу и разрушению на протяжении всего ресурса работы.

Цель проекта- создание эффективной технологии нанесения защитных покрытий на тепло-выделяющие и теплопередающие элементы реакторов, при критических параметрах.

Поставленная в работе цель достигается решением основных задач:

1. Изучить существующий опыт в организации технологии коррозионной защиты и выполнить обзор патентного поиска;
2. Выяснить возможность применения различных покрытий для снижения возникновения коррозии с целью увеличения ресурса службы изделия;
3. Выполнить опытно конструкторские работы и технологические работы для реализации гибридной технологии;
4. Разработать технологию создания покрытия на образце тепловыделяющих и теплопередающих элементов защитного слоя покрытия, адаптированный к аварийным ситуациям;
5. Выполнить испытания образцов оболочек реакторов с нанесенным покрытием и сделать вывод с обоснованием эффективности применения предлагаемого метода покрытия;
6. Предоставить технологическое предложение по реализации гибридной технологии в промышленности для трубных изделий.

1 Технологическое оборудование химических производств и обеспечение его надёжности в условиях высокотемпературной коррозии

1.1 Роль оборудования в технологических процессах химического производства

«Оборудование — это неотъемлемая основа любого химического производства: именно оно обеспечивает как проведение целевых химических реакций, так и всех сопутствующих им физических процессов» [10]. Например, в установках газификации угля или тяжёлых остатков нефти основным элементом выступает высокотемпературный реактор, в котором при температурах до 1500 °С и в условиях агрессивной газовой среды (содержащей CO, H₂, H₂S, водяной пар) происходит превращение исходного сырья в синтез-газ. Без надёжной работы такого оборудования невозможны ни высокая степень конверсии топлива, ни получение газа заданного состава и энергетической ценности [10].

Для поддержания технологических параметров — давления, температуры, состава среды и равномерности подачи — используются узлы, рассчитанные на экстремальные условия. Как указывается в технической литературе: «жаровые трубы, реакционные камеры с футеровкой, форсунки, теплообменные элементы работают под постоянным воздействием высоких температур и агрессивной химической среды» [11]. Это делает выбор материалов и покрытий принципиально важным фактором долговечности.

Так, жаровые трубы в печах пиролиза и газификации работают при температурах до 1100 °С и подвержены «старению, термическим циклам, коксованию и коррозии» [12]. В установках дегидрирования бутана (600–700 °С) разрушение усиливается из-за радикальных процессов и отложений кокса. При отсутствии надёжной защиты или использования нестойких сталей наблюдается «ускоренное разрушение внутренних поверхностей» [12].

Реакционные камеры, применяемые при газификации тяжёлых углеводородов, эксплуатируются при температурах 900–1200 °С и давлениях до 30 атм. Как подчёркивается в отраслевых стандартах: «здесь актуальна не только химическая, но и эрозионная износостойкость футеровки» [13].

В процессе термического крекинга тяжёлых фракций нефти также «происходит активное разрушение металлической основы оборудования из-за коксообразования, высокотемпературной коррозии и снижения теплообмена» [14]. Это требует не только грамотного проектирования, но и применения термостойких покрытий.

Эффективность оборудования напрямую зависит от стойкости материалов. Защитные покрытия «позволяют снизить частоту аварийных ремонтов, стабилизировать температурные режимы и продлить срок службы аппаратов» [11]. Немаловажен и энергетический аспект — «использование теплообменников и реакторов с повышенной тепловой эффективностью позволяет экономить ресурсы» [15].

По данным эксплуатационной статистики, срок службы реакторов синтеза газа составляет 5–7 лет, но «в условиях отклонения от нормативных режимов ресурс может сокращаться в 2 раза» [16]. Аналогично, теплообменники при наличии агрессивных примесей (H_2S , Cl^-) могут разрушаться уже через 2–4 года, тогда как в номинальных условиях служат до 10 лет [17].

Трубопроводы установок синтеза газа эксплуатируются при температурах до 950 °С и давлениях до 10 МПа. Как указано в [18]: «высокие температуры, серосодержащие газы и вибрации ускоряют коррозионную деградацию, особенно в зонах сварных швов и изгибов». Средний ресурс составляет 7–10 лет, но при повышенной серности топлива он снижается до 3–5 лет.

Серьёзным риском остаются резкие температурные перепады и нестабильные режимы, которые могут вызывать «внутренние напряжения, усталостные разрушения и межкристаллитную коррозию» [19]. Так, замена футеровки в реакторах может длиться до четырёх недель, полностью

останавливая линию. Это снижает производственные объёмы и влияет на экономику предприятия.

Наиболее распространёнными механизмами разрушения оборудования являются: межкристаллитная коррозия, точечные очаги, сульфидное растрескивание и высокотемпературное окисление. Как указывается в [20]: «особенно опасной формой остаётся хлоридная коррозия, активизирующаяся при температуре выше 800 °С и наличии конденсата в оборудовании вторичного риформинга и пиролиза».

Таким образом, «надёжная работа оборудования химических производств невозможна без системного подхода к защите от термической и химической деградации» [авт.]. Использование термостойких материалов, нанесение специализированных покрытий, регулярный мониторинг и грамотный ремонт позволяют продлить ресурс компонентов и обеспечить непрерывность технологического процесса.

1.2 Обеспечение безопасности в условиях химического производства

Химическая отрасль традиционно считается одной из наиболее опасных с точки зрения потенциальных аварийных ситуаций. Это связано с использованием токсичных, агрессивных и взрывоопасных веществ, а также с высокими рабочими параметрами технологических процессов — температурой, давлением и скоростью протекания реакций. Как подчёркивается в [21]: «в таких условиях надёжность оборудования становится ключевым фактором как производственной, так и экологической безопасности».

Главное требование к аппаратам и трубопроводам — герметичность и стойкость к комплексному воздействию высоких температур, агрессивных газов и механических напряжений. Особую роль в обеспечении надёжности играют жаростойкие и коррозионностойкие покрытия, которые «защищают металл от разрушения и продлевают срок службы оборудования, особенно в зонах термического удара или химической агрессии» [22].

К примеру, теплообменные аппараты, работающие при температурах до 900 °С в реакторах синтеза аммиака, нуждаются в надёжной защите от воздействия водорода и окислов углерода. Утечки в таких системах недопустимы, так как могут привести не только к выбросу токсичных веществ, но и к взрывам. В таких условиях «применяются покрытия на основе оксидов алюминия, циркония и редкоземельных элементов, формирующие термостойкий барьер на поверхности металла и эффективно снижающие диффузию агрессивных компонентов» [23].

Кроме того, важной задачей является защита конструкций от термических и химических перегрузок. В частности, «в печах пиролиза и риформинга жаровые трубы функционируют в среде углеводородов и водорода при температурах свыше 1100 °С, что создаёт условия для интенсивной карбидной коррозии и термоусталостного растрескивания» [24]. В таких случаях применяются керамические покрытия с высокой термостойкостью и низкой теплопроводностью.

Надёжная работа оборудования в потенциально опасной среде требует не только использования качественных материалов, но и точного инженерного расчёта. Особенно это актуально для реакторов высокого давления, где последствия разрушения могут быть катастрофическими. Как подчёркивается в [25]: «современные системы безопасности включают не только прочностные расчёты, но и обязательное применение защитных покрытий, контролируемую эксплуатацию и регулярную диагностику состояния оборудования».

Таким образом, обеспечение безопасности химических производств невозможно без учёта комплекса факторов — от подбора материалов до стратегии эксплуатации. Использование современных защитных покрытий позволяет минимизировать риск разрушений, продлить срок службы компонентов и обеспечить экологическую и промышленную безопасность предприятий.

1.3 Технологические основы и проблемы коррозионной стойкости оборудования в реакторах высоких параметров

Оборудование, применяемое в реакторах синтеза газа, дегидрирования и крекинга, эксплуатируется в агрессивной многокомпонентной среде при температурах, достигающих 1100 °С и выше. Как подчёркивают авторы [26], «уже после 10 000 часов при 950 °С Inconel теряет до 50 % пластичности вследствие карбуризации и роста интерметаллических фаз». Это подтверждает необходимость разработки более надёжной защиты даже для жаропрочных сплавов, таких как Inconel 600 и Incoloy 800.

В условиях дегидрирования бутана (550–650 °С) оборудование подвергается воздействию паров воды и водорода, особенно при наличии оксидных катализаторов, что ускоряет процессы каталитической коррозии. На стенках труб осаждаются углеродистые отложения, усугубляющие разрушение конструкции. Согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ Р 55062-2012, «наилучшие результаты показали покрытия на основе алюмосиликатов, карбидов и нитридов» [27].

Аналогичная ситуация наблюдается при термическом крекинге тяжёлых углеводородов. Как отмечено в источнике [28], «сплавы на основе Fe–Cr–Ni склонны к образованию межкристаллитных трещин и потере окалиностойкости». Для минимизации этих эффектов применяются барьерные покрытия на основе оксида иттрия, которые «существенно снижают скорость окисления и увеличивают межремонтный период оборудования».

Жаровые трубы печей, работающие в среде с высоким содержанием серы и водорода, особенно чувствительны к термической усталости и карбидообразованию. В таких условиях, по данным [29], «использование многослойных керамических и металлокерамических покрытий обеспечивает существенное продление срока службы».

Магистральные трубопроводы, включая системы «ВСТО» и «Дружба», подвергаются электрохимической коррозии под воздействием влаги, CO₂ и H₂S.

В этом контексте, как подчёркивается в работе [30], «наиболее эффективной защитой являются многоуровневые антикоррозионные барьеры — полиэтиленовые, эпоксидные, битумные, в сочетании с катодной защитой». Особое внимание уделяется сварным соединениям, как наиболее уязвимым участкам, — это регламентируется стандартами ASME B31.3 и ГОСТ Р 51074-97.

Наиболее перспективным направлением считается применение керамических покрытий на основе оксидов циркония, алюминия и лантана. Такие материалы, как $ZrO_2-Y_2O_3$, $Al_2O_3-TiO_2$, $La_2Zr_2O_7$, обладают «высокой термической стойкостью, низкой теплопроводностью и устойчивостью к диффузии водорода и углерода» [31].

Современные методы нанесения защитных покрытий включают плазменное и лазерное напыление, электрофоретическое осаждение. Согласно результатам испытаний, «покрытия с градиентной структурой снижают скорость окисления в десятки раз по сравнению с непокрытыми образцами» [32].

Таким образом, «долговечность оборудования в реакторах высоких параметров напрямую зависит от грамотного подбора защитных материалов и технологий их нанесения» [26–32]. Использование сертифицированных покрытий, соответствующих требованиям ГОСТ и ISO, позволяет значительно повысить надёжность и безопасность химических производств.

1.4 Проблемы коррозионного разрушения и необходимость применения защитных покрытий в высокотемпературных химических процессах

В современных промышленных системах — от установок синтеза газа до жаровых труб в нефтехимии и магистральных нефтепроводов — наблюдаются схожие и крайне жёсткие условия эксплуатации. Общими для этих объектов являются воздействие высоких температур, агрессивных химических

компонентов, механических нагрузок и циклических термических напряжений. Эти факторы обуславливают необходимость применения специализированных защитных покрытий и термостойких материалов.

В химико-технологических процессах синтеза газа, таких как паровая конверсия метана или автотермическая газификация, оборудование работает при температурах до 1000–1100 °С и давлениях до 8–10 МПа. В подобных условиях металлические поверхности подвергаются воздействию газовых компонентов, включая водород, монооксид углерода, водяной пар, сероводород и диоксид углерода. Эти компоненты инициируют водородную, карбидную, сульфидную и хлоридную коррозию, что снижает прочностные характеристики материалов и приводит к преждевременному выходу оборудования из строя.

Типичный пример — реакторы паровой конверсии на метаноле или водородных производствах, где даже сплавы на основе никеля (Inconel 600, Incoloy 800) начинают деградировать при длительной эксплуатации. Например, Inconel 600 после 10 000 часов при температуре 950 °С теряет до 50 % пластичности вследствие внутренней карбуризации. Сталь 12Х18Н10Т, широко применяемая в отечественной практике, склонна к образованию рыхлой оксидной плёнки, которая растрескивается при циклических тепловых нагрузках, открывая путь для дальнейшей коррозии. AISI 310S — один из лучших по жаростойкости материалов — демонстрирует заметное снижение окалиностойкости при высоком парциальном давлении водорода. Это говорит о том, что даже наиболее стойкие сплавы обладают ограниченным ресурсом и подвержены разрушению в реальных условиях эксплуатации.

Жаровые трубы, используемые в печах пиролиза, риформинга и других высокотемпературных процессов, находятся под воздействием температуры свыше 1100 °С и агрессивных газов, включая углеводороды, оксиды углерода, водород и сернистые соединения. При этом основное разрушение происходит из-за окалинообразования, карбуризации и потери пластичности металлов. Внутренние напряжения, возникающие при старении материала, приводят к образованию межкристаллитных трещин, которые могут вызвать

катастрофический отказ оборудования. Примером может служить выход из строя жаровой трубы в установке риформинга на Волгоградском НПЗ, где причиной стала термическая усталость и разрушение оксидного барьера.

В магистральных нефтепроводах, таких как «Дружба» или «Восточная Сибирь – Тихий океан», основной угрозой становится длительное воздействие влажной среды, CO_2 , H_2S , механических примесей и переменного увлажнения в зонах подземной прокладки. Это создаёт условия для электрохимической коррозии, особенно при повреждении изоляции. Наиболее уязвимыми оказываются сварные швы и зоны стыков, где разрушения развиваются быстрее. Даже качественные углеродистые стали, применяемые в трубопроводах (например, 17Г1С), подвержены питтинговой и водородной коррозии. Эффективность антикоррозионной защиты в виде наружных покрытий (битумных, эпоксидных, полиэтиленовых) часто снижается из-за повреждений при транспортировке и монтаже.

Таким образом, одна из ключевых проблем — ограниченный срок службы даже наиболее стойких конструкционных материалов. Это связано с постепенным накоплением микроповреждений, истощением пассивирующих плёнок, изменением фазового состава сплавов при длительном нагреве и агрессивном воздействии среды. Решение проблемы требует не только разработки новых жаро- и коррозионностойких сплавов, но и широкого внедрения многослойных керамических покрытий, модифицированных оксидными композициями, устойчивых к термошоку и химической атаке.

Разработка и адаптация таких покрытий (например, на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) становится приоритетным направлением при модернизации оборудования, особенно в зонах высоких температур и агрессивных воздействий. Они создают барьер на поверхности материала, предотвращая диффузию вредных компонентов и термическое разрушение.

Актуальным решением в таких условиях становятся керамические покрытия. Эти материалы, включающие оксиды, карбиды, нитриды и бориды, характеризуются высокой химической инертностью, термостойкостью (до

2000 °C и выше), низкой теплопроводностью и способностью к адаптации под тепловое расширение основы. Оксид алюминия (Al_2O_3), стабилизированный оксид циркония, карбид кремния (SiC), нитрид титана (TiN) и другие соединения образуют прочные защитные барьеры, эффективно препятствующие диффузии атомов водорода и углерода, защищая основу от карбуризации и водородного охрупчивания. Покрытия обладают высокой адгезией и стойкостью к эрозионному износу.

Развитие современных технологий нанесения — таких как плазменное напыление, сол-гель синтез, электрофоретическое и гидроапатитное осаждение — позволяет создавать покрытия с контролируемой микроструктурой, высокой плотностью и возможностью градиентного изменения свойств по толщине. В модельных испытаниях, воспроизводящих условия работы синтез-газовых реакторов, керамические покрытия продемонстрировали снижение скорости окисления металлической основы в 10–40 раз, что подтверждает их высокую эффективность.

Таким образом, защита оборудования реакторов синтеза газа с применением керамических покрытий представляется научно обоснованной и инженерно перспективной задачей.

2 Научные основы, классификация и технологии нанесения керамических покрытий для повышения коррозионной стойкости оборудования химических реакторов

2.1 Основные способы нанесения защитных покрытий на химические аппараты и трудности, возникающие при их применении

Оборудование, используемое в химической промышленности, эксплуатируется в условиях воздействия высоких температур, агрессивных химических сред и механических нагрузок. Эти факторы вызывают интенсивную коррозию, эрозию и износ, что приводит к снижению надёжности, сокращению срока службы и увеличению затрат на техническое обслуживание и замену узлов. В связи с этим актуальной задачей является применение защитных покрытий, которые повышают стойкость материалов и обеспечивают стабильную работу оборудования в агрессивной среде.

1. Классификация способов нанесения защитных покрытий

Существует широкий спектр технологий нанесения защитных покрытий. Их можно классифицировать по принципу формирования покрытия:

1.1. Термическое напыление

- Метод, при котором материал покрытия распрыскивается в расплавленном состоянии и наносится на подготовленную поверхность.
- Газопламенное напыление — используется для нанесения металлических и оксидных керамических покрытий.
- Плазменное напыление — подходит для высокотемпературных керамических покрытий (Al_2O_3 , ZrO_2).
- Детонационное напыление — обеспечивает плотные покрытия с высокой адгезией.
- Холодное напыление — используется для нанесения покрытий без плавления, с минимальным термическим воздействием на подложку.

1.2. Гальванические покрытия

Метод электроосаждения металлов (Cr, Ni, Zn, Cd и др.) из водных растворов. Широко применяется для защиты от коррозии.

1.3. Плакирование (наплавка, диффузионное спекание)

Металлургические методы нанесения слоев с высокой стойкостью к химической и механической нагрузке, включая нержавеющие и жаростойкие сплавы.

1.4. Химические и электрохимические методы

- Химическое никелирование — осаждение сплавов никеля без внешнего источника тока.
- Фосфатирование и оксидирование — формирование защитных пленок на стали.

1.5. Полимерные и композитные покрытия

- Эпоксидные, фторопластовые, винилэфирные и другие полимеры — для антикоррозионной и электроизоляционной защиты.
- Покрытия на основе армированных смол — для повышения механической прочности.

Таблица 1- Примеры покрытий для химических аппаратов

Тип оборудования	Условия эксплуатации	Рекомендуемые покрытия
Реакторы синтеза аммиака	Высокое давление, H ₂ , N ₂ , коррозия	Ni-сплавы, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂
Аппараты сернокислого производства	H ₂ SO ₄ , высокая температура	Фторопласты, стеклоэмали, Ti-напыление
Теплообменники	Конденсат, коррозия, отложения	Химическое никелирование, TiO ₂
Аппараты переработки нефти	H ₂ S, CO, высокая температура	Наплавка жаростойких сплавов, Cr ₂ O ₃

2.2 Трудности нанесения защитных покрытий на оборудование химических производств

Внедрение защитных покрытий на элементы химического оборудования — необходимая мера в условиях агрессивных сред, высоких температур и давления. Однако сама процедура нанесения покрытий далеко не всегда проходит без осложнений. В процессе эксплуатации возникают специфические технологические и конструкционные сложности, от которых напрямую зависит эффективность и долговечность защитных слоёв. Ниже рассмотрены наиболее часто встречающиеся проблемы, возникающие при нанесении покрытий, а также возможные подходы к их решению.

Одна из наиболее распространённых проблем — слабое сцепление покрытия с основным металлом. Даже при правильном подборе состава покрытий, при плохой адгезии их защитная функция может оказаться практически нулевой. Отслоение, растрескивание, образование пузырей — всё это прямые последствия того, что покрытие не «прилипло» как следует.

Причин этому может быть несколько: от остатков технологических загрязнений (масла, окалина, пыли) до низкой шероховатости поверхности. Немаловажную роль играет и химическая совместимость — если покрытие и подложка по своей природе плохо взаимодействуют, сцепление будет слабым. Также в ряде случаев игнорируется необходимость применения промежуточных адгезионных слоёв, например, из никелевых или молибденовых сплавов.

Типичный пример — нанесение оксида алюминия (Al_2O_3) на стальную подложку. Без промежуточного слоя, например, из NiAl , при резких колебаниях температуры такое покрытие может начать отслаиваться уже после первых циклов нагрева и охлаждения. Аналогично, хромовые гальванические покрытия часто теряют сцепление на плохо очищенных участках, особенно в зонах сварных швов.

Из проверенных способов решения можно выделить предварительную пескоструйную или дробеструйную обработку, применение адгезионных праймеров и качественную химическую подготовку поверхности.

При эксплуатации оборудования с резкими температурными перепадами на границе «покрытие – металл» возникают внутренние напряжения. Причина — различие в коэффициентах теплового расширения. Особенно остро это проявляется в случае керамических покрытий, у которых высокая твёрдость сочетается с низкой пластичностью. Они не успевают компенсировать деформации, возникающие в процессе термоциклирования, и в результате растрескиваются.

Классический пример — циркониевые покрытия (ZrO_2), нанесённые на стальные элементы. Без буферного слоя, например, из сплава NiCrAlY, они могут потрескаться при охлаждении уже в первые часы эксплуатации. Проблема аналогична у наплавленных жаростойких сплавов, особенно если процесс их нанесения не сопровождается термической стабилизацией.

Для смягчения последствий термомеханического несоответствия используют буферные или градиентные слои, подбирают материалы с близкими значениями КТР, а также применяют термическую обработку для снятия остаточных напряжений.

Так же не всё оборудование поддаётся равномерному нанесению покрытий. В реальных условиях приходится сталкиваться с аппаратами сложной формы: с внутренними каналами, трубами, перегородками и другими труднодоступными участками. При использовании методов напыления (например, плазменного или газопламенного) критическим фактором становится необходимость прямой видимости зоны обработки, а также поддержания стабильного расстояния между распылителем и поверхностью. Так, при ремонте теплообменников часто невозможно нанести покрытие на внутреннюю поверхность труб, особенно если они узкие или изогнутые. Аналогично, в реакторах со сложной компоновкой перегородок возникает

эффект неравномерного осаждения, что в конечном итоге снижает эффективность защиты.

Частичным решением может быть применение гибких распылительных систем или нанесение жидких покрытий (например, эпоксидных или фторопластовых составов), способных проникать в сложные полости. Иногда покрытие наносят на компоненты в разобранном виде с последующей сборкой, хотя это и не всегда возможно технологически.

Но даже идеально нанесённое покрытие может быстро деградировать, если оно не рассчитано на контакт с конкретными химическими веществами, особенно побочными продуктами реакции или катализаторами. Материал покрытия должен обладать не просто инертностью к основным реагентам, но и быть устойчивым ко всей совокупности условий — температуре, давлению, присутствию кислот, солей, газов, влаги.

Например, оксид хрома (Cr_2O_3) показывает отличную устойчивость в кислых средах, но в щелочной атмосфере быстро разрушается. Никелевые покрытия неплохо держатся в нейтральной среде, но теряют прочность в присутствии сероводорода при высоких температурах. Фторопласт, хотя и химически стоек, при температуре выше $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинает разрушаться, особенно в присутствии кислорода.

Решение — более глубокий анализ условий эксплуатации и соответствующий подбор покрытия. Часто используют композитные или многослойные системы, сочетающие разные типы устойчивости. Желательно также проводить предварительные лабораторные испытания в условиях, приближенных к реальным.

Наконец, важным фактором остаются вопросы доступности технологий. Многие современные методы нанесения покрытий (детонационное напыление, плазменное, холодное газодинамическое) требуют дорогостоящего оборудования, квалифицированного персонала и серьёзной подготовки. Это ограничивает их применение, особенно в условиях массового производства или на небольших предприятиях, где подобные затраты не всегда оправданы.

Кроме того, высокие требования к условиям нанесения (температура, влажность, чистота воздуха) и необходимость применения расходных материалов специального назначения делают некоторые виды покрытий экономически нецелесообразными. На практике приходится искать компромиссы между стойкостью, технологичностью и затратами.

2.3 Научные основы применения керамических покрытий в условиях высокотемпературной коррозии

Керамические покрытия представляют собой неорганические материалы, преимущественно оксидной, карбидной, нитридной и боридной природы, обладающие высокой химической и фазовой стабильностью в условиях агрессивного воздействия высокотемпературных сред. Их применение в технологии защиты оборудования реакторов синтеза газа обосновано необходимостью обеспечения долговременной коррозионной устойчивости конструктивных элементов при температурах до 1500 °С и воздействии таких агрессивных компонентов, как водород (H_2), оксид углерода (CO), водяной пар (H_2O), диоксид углерода (CO_2), сероводород (H_2S), а также при циклических механико-температурных нагрузках.

Керамические покрытия решают несколько ключевых задач. Во-первых, они формируют инертный барьер на поверхности металла, предотвращая диффузию агрессивных компонентов. Во-вторых, они обеспечивают термостойкость и устойчивость к термоциклированию, что позволяет покрытиям эффективно работать в условиях цикличности температур. В-третьих, керамические покрытия обладают низкой ионной и атомной проницаемостью, что предотвращает глубинную деградацию основной металлической структуры. В-четвёртых, они могут выполнять дополнительные функции, такие как носители катализаторов или теплоизоляторы, при соответствующей модификации состава.

Коррозионная эффективность керамического покрытия в значительной степени определяется не только его химическим составом, но и морфологией,

плотностью, микроструктурной целостностью, толщиной, адгезией к подложке и наличием межфазного переходного слоя. Наряду с физико-химическими свойствами, важную роль играет коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР), определяющий совместимость покрытия и подложки в условиях температурных колебаний.

2.4 Классификация керамических покрытий для работы в агрессивных газовых средах

Существует несколько функциональных групп керамических покрытий, используемых для защиты оборудования от высокотемпературной коррозии в реакторах синтеза газа. В таблице 2 представлена обобщённая классификация покрытий по химической природе, температурному диапазону применения и устойчивости к различным видам коррозионных воздействий.

Таблица 2 - Классификация керамических покрытий по химическому составу и свойствам

Тип покрытия	Химический состав	Тем-ра применения, °C	Устойчивость к	Особенности
Оксидные	Al_2O_3 , ZrO_2 , YSZ, Cr_2O_3	до 1600	Окислению, термошоку	Высокая термостойкость, низкая теплопроводность
Карбидные	SiC , TiC , B_4C	до 1800	Карбуризации, эрозии	Высокая механическая прочность, химическая инертность

Продолжение таблицы 2

Нитридные	TiN, AlN, Si ₃ N ₄	до 1400	Диффузии, водородному охрупчиванию	Высокая твёрдость, плотность, хорошая адгезия
Композитные	Al ₂ O ₃ –ZrO ₂ , YSZ–TiN	до 1700	Комбинированным воздействиям	Сочетание функций свойств, градиентная структура
Металлокерамические (cermet)	CrAlY + ZrO ₂ , NiCrAl + Al ₂ O ₃	до 1200	Окислению, термоциклам	Улучшенная совместимость с металлом-основой, высокая адгезия

Каждая из представленных систем обладает уникальным балансом свойств, позволяющим оптимизировать защиту в зависимости от конкретного температурно-химического режима эксплуатации.

2.5 Механизмы защитного действия керамических покрытий

Керамические покрытия реализуют свои защитные свойства через несколько ключевых механизмов. Во-первых, плотная микроструктура покрытия действует как барьер, препятствуя проникновению кислорода, водорода, угарного газа и других активных компонентов к подложке, что защищает металл от разрушения. Во-вторых, большинство керамических материалов остаются стабильными при очень низких парциальных давлениях кислорода, например, ZrO₂ стабилизированный итрием, что делает их термохимически стабильными в экстремальных условиях.

В-третьих, правильно подобранный коэффициент теплового расширения покрытия и основы позволяет снизить напряжения и вероятность растрескивания покрытия при термоциклировании. В-четвёртых, низкая

теплопроводность керамических материалов, составляющая от 0.5 до 3 Вт/м·К, защищает подложку от перегрева и позволяет эффективно контролировать тепловые потоки.

Наконец, в некоторых системах, таких как SiC–B₄C, при окислении образуется плотная стеклообразная фаза (SiO₂), которая закрывает микротрещины, обеспечивая эффект самозалечивания и восстанавливая защитные свойства покрытия.

2.6 Технологии нанесения керамических покрытий

Выбор метода нанесения напрямую влияет на морфологические и эксплуатационные характеристики покрытия. В таблице 3 приведены основные технологии нанесения керамических слоёв на элементы реакторов и теплообменного оборудования, работающего в агрессивных газовых средах.

Таблица 3 - Сравнительная характеристика технологий нанесения керамических покрытий

Метод	Описание	Толщина покрытия, мкм	Плотность	Преимущества
Плазменное напыление	Термораспыление порошка в плазменной струе	50–500	Средняя	Высокая произв-ть, универсальность
Физическое осаждение из газовой фазы	Осаждение ионов на подложку	1–10	Высокая	Отличная адгезия, низкая пористость
Химическое осаждение из газовой фазы	Газофазные реакции на подложке	1–100	Высокая	Однородность, высокая чистота

Продолжение таблицы 3

Сол-гель метод	Нанесение золя, последующий отжиг	0.1–10	Высокая	Тонкие покрытия, широкий состав
Электрофоретическое осаждение (EPD)	Осаждение из суспензии под действием поля	5–100	Регулируемая	Хорошо подходит для сложной геометрии

Ключевыми параметрами при оптимизации процесса нанесения являются: температура подложки, скорость охлаждения, подготовка поверхности, контроль остаточных напряжений, а также качество межфазного переходного слоя, определяющего прочность сцепления покрытия с основой.

2.7 Методы нанесения покрытий

Для повышения коррозионной и термической стойкости оборудования, работающего в агрессивных средах, широко применяются керамические покрытия. Ниже представлены основные методы нанесения таких покрытий, описаны их принципы, преимущества и ограничения, а также дана их сравнительная характеристика. Учитывая различия в условиях эксплуатации — от высокой температуры и агрессивной химической среды до сложной геометрии защищаемых поверхностей — выбор конкретного метода нанесения имеет критическое значение.

Плазменное напыление — это термический метод нанесения покрытий, при котором порошкообразный материал распыляется в струе ионизированного газа (плазмы) с температурой до 15 000 °С. Частицы материала нагреваются до расплавленного состояния, ускоряются и осаждаются на подложку, формируя слой покрытия.

Этот метод позволяет наносить покрытия толщиной до 1 мм, что делает его эффективным для защиты оборудования от высокотемпературной коррозии,

окисления и эрозии. Преимуществом является возможность формирования толстых покрытий на больших и сложных деталях. Однако покрытия часто имеют пористую структуру, что снижает их герметичность, и требуют дополнительной инфильтрации или герметизации. Плазменное напыление требует строгого контроля параметров и высокой квалификации персонала.

Пример применения: защита труб теплообменников и стенок камер сгорания в энергетике и химической промышленности (Zhou et al., 2019).

Метод PVD основан на физическом испарении твёрдого материала в вакууме и последующем осаждении паров на подложку. Это достигается различными способами — магнетронным распылением, ионной бомбардировкой или термическим испарением. Процесс обычно проходит при температуре 200–600 °C.

Покрытия, получаемые методом PVD, обладают высокой плотностью, низкой шероховатостью, высокой адгезией и стойкостью к истиранию. Они широко используются для упрочнения режущего инструмента, в микроэлектронике, медицине. Однако метод менее пригоден для покрытия деталей со сложной геометрией и требует вакуумного оборудования высокой стоимости.

Пример применения: нанесение нитридных покрытий TiN, AlN на режущий инструмент (Kelly & Arnell, 2000).

Химическое осаждение из газовой фазы — это метод, при котором газовые прекурсоры вступают в химическую реакцию на нагретой поверхности подложки, в результате чего осаждается твёрдое покрытие. Процесс происходит при температурах от 400 до 1100 °C, в зависимости от состава газов и цели осаждения.

Метод химического осаждения из газовой фазы позволяет получать плотные, равномерные и прочные покрытия, включая карбиды, нитриды, бориды и оксиды. Он применяется для защиты в условиях высокой температуры, в том числе на внутренних поверхностях труб и отверстий.

Недостатками являются высокая температура, сложность оборудования и наличие токсичных побочных продуктов.

Пример применения: осаждение защитных покрытий SiC и TiC на компоненты газоанализаторов и теплообменников (Pierson, 1999).

Сол-гель метод базируется на химическом синтезе оксидных соединений из растворов металлоорганических или неорганических прекурсоров. После гелеобразования наносимый слой подвергается сушке и термообработке для формирования твёрдого покрытия. Метод может быть реализован через окунание, центрифугирование или распыление.

Он отличается низкими температурами (200–600 °C), простотой оборудования и возможностью наносить покрытия на объекты сложной формы. Однако из-за ограниченной толщины одного слоя (до 1 мкм) требуется многократное нанесение. Также важен контроль условий сушки, чтобы избежать растрескивания.

Пример применения: защитные оксидные покрытия на поверхности теплообменных труб и зондов датчиков (Brinker & Scherer, 1990).

Электрофоретическое осаждение основано на движении заряжённых частиц в коллоидной суспензии под действием электрического поля, в результате чего они равномерно осаждаются на электроде. После сушки и спекания формируется твёрдое покрытие.

Метод особенно хорошо подходит для нанесения покрытий на изделия сложной формы, включая пористые или сетчатые структуры. Он экономичен, легко масштабируется и позволяет контролировать равномерность покрытия. Однако требует последующей термообработки, без которой слой остаётся рыхлым.

Пример применения: нанесение диоксидных и оксидных керамических покрытий на аноды топливных элементов (Besra & Liu, 2007).

Одним из наиболее эффективных способов защиты внутренних поверхностей труб в оборудовании высоких параметров является метод вакуумно-диффузионного хромирования. Его принцип основан на физико-

химическом процессе переноса атомов хрома к металлической подложке с последующей диффузией вглубь материала при высоких температурах. Схематическое представление процесса показано на рисунке 1.

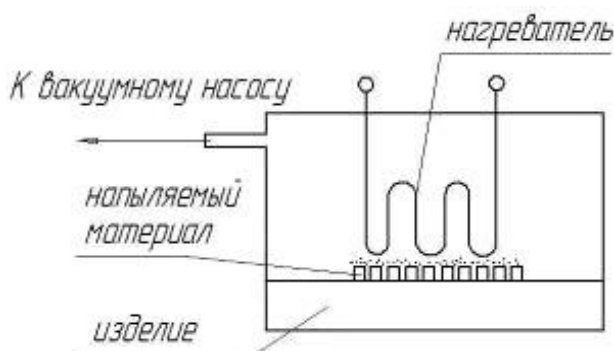


Рисунок 1 - Схема вакуумно-диффузионного хромирования

Процесс реализуется в герметичной камере при температурах порядка 1000–1100 °С. В этих условиях происходит сублимация хрома и его испарение, после чего атомы металла перемещаются в направлении обрабатываемой детали. На её поверхности они осаждаются и постепенно диффундируют внутрь подложки, формируя устойчивый сплавной слой. В научной литературе подчёркивается, что «формируемое при температуре около 1000 °С диффузионное покрытие характеризуется наличием устойчивых карбидных фаз и обеспечивает жаростойкость на уровне 1100 °С» [33].

Структура полученного слоя представляет собой градиентную систему с постепенным изменением концентрации хрома по толщине. Такая архитектура обеспечивает устойчивость к термическим и механическим нагрузкам, а также препятствует межфазной диффузии вредных компонентов. Как отмечают Grigoryan и Rudenko, «применение вакуумной среды исключает окисление активного элемента и способствует формированию плотной, равномерной зоны насыщения» [34].

Преимущества метода заключаются в следующем:

- возможность равномерного нанесения покрытия на внутренние поверхности труб, включая элементы сложной геометрии;

- высокая термическая и химическая стойкость покрытия, сохраняющая свои свойства при длительной эксплуатации;
- экологическая безопасность процесса за счёт проведения всех стадий в замкнутом вакуумном объёме;
- повышенная адгезия покрытия и отсутствие пористости.

Важно, что полученное покрытие практически не снижает пластичность металла основы. Обработанные трубы можно деформировать, сваривать и подвергать другим механическим воздействиям без потери защитных свойств. Однако технология требует соблюдения строгих условий: поддержания высокого вакуума, точного контроля температуры, а также использования специализированного оборудования. Несмотря на это, эффективность метода, особенно в условиях, характерных для реакторов синтеза газа и пиролиза, делает его особенно привлекательным для промышленной реализации.

Еще одним из широко применяемых методов создания защитных покрытий, устойчивых к экстремальным условиям эксплуатации, является плазменное напыление. Этот процесс основан на использовании высокотемпературной плазменной струи, генерируемой электрической дугой между электродами, в которой происходит плавление и ускоренное перемещение материала покрытия к подложке.

Принципиальная схема плазменного напыления представлена на рисунке 2.

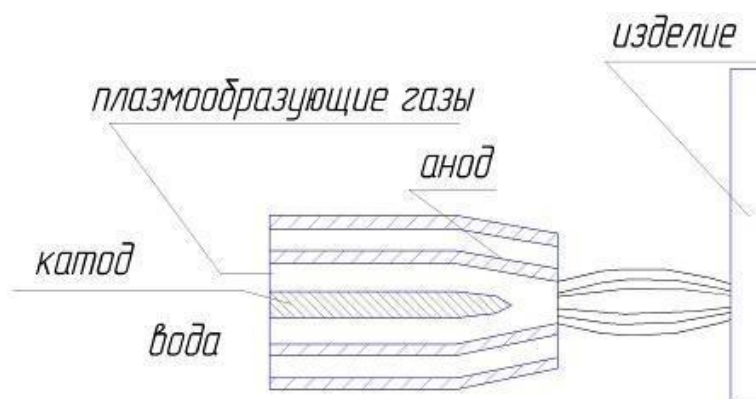


Рисунок 2 - Схема плазменного напыления

В процессе напыления через сопло плазмотрона пропускается рабочий газ (аргон, азот или гелий), который, ионизируясь в электрической дуге, образует струю плазмы с температурой до 10 000–15 000 К. В распылённую зону подаётся порошковый или проволочный материал покрытия, который нагревается до плавления и осаждается на подготовленную поверхность подложки с высокой скоростью. Как отмечается в работах М. Fukumoto «высокая энергия плазменной струи обеспечивает быстрое плавление частиц и позволяет наносить покрытия из труднорасплавляемых соединений» [35].

Ключевыми достоинствами метода плазменного напыления являются:

- широкий выбор материалов покрытия, включая оксиды, карбиды, нитриды и металлы;
- возможность обработки изделий сложной геометрии, благодаря высокой направленности потока;
- низкое тепловое воздействие на подложку, что позволяет применять метод для термочувствительных основ;
- высокая производительность и относительная универсальность оборудования;
- возможность формирования многослойных или градиентных покрытий.

С практической точки зрения, этот метод находит применение в защите оборудования, эксплуатируемого при высоких температурах и в агрессивных средах: жаровые трубы, теплообменники, элементы реакторов синтеза газа и пиролиза.

Тем не менее, у метода имеются и недостатки. Основными из них являются:

- повышенная пористость получаемого покрытия, обычно в диапазоне 2–15%, что требует дополнительных стадий герметизации;
- относительно невысокая адгезия к подложке, особенно при нарушении условий подготовки поверхности;
- низкий КПД использования тепловой энергии плазмы, что увеличивает энергозатраты на процесс.

В отечественной литературе подчеркивается, что «наиболее серьёзной проблемой остаётся обеспечение плотности и равномерности покрытия, особенно на внутренних поверхностях» [36].

Современные усовершенствования процесса — такие как использование реактивных газов, микроплазменные установки, системы послойного контроля толщины — позволяют частично нивелировать недостатки и адаптировать метод для различных сфер, включая энергетику, нефтехимию и авиацию.

Газопламенное напыление — это метод формирования защитных покрытий за счёт распыления порошкообразного материала в пламени, образованном при сжигании смеси кислорода и горючего газа (обычно ацетилена, пропана или водорода). При этом частицы покрытия нагреваются до температуры, близкой к температуре их плавления, и переносятся на подложку потоком дымовых газов с высокой скоростью.

Как указывается в исследовании А.М. Волкова и соавт., «при достижении поверхности изделия расплавленные или пластически деформированные частицы ударяются, сплющиваются и формируют слой покрытия, обладающий высокой плотностью и однородностью» [37].

Технология отличается относительной простотой и мобильностью: напыление может проводиться в цеховых и полевых условиях, в том числе на объектах сложной геометрии и крупных габаритов.

К числу материалов, успешно применяемых при газопламенном напылении, относятся:

- металлы и сплавы (Cr, Ni, Al, бронзы);
- оксидные соединения (Al_2O_3 , TiO_2);
- карбиды и полимеры в виде термостойких порошков.

Среди основных преимуществ метода выделяют

- высокую производительность;
- мобильность оборудования и простоту эксплуатации;
- возможность нанесения покрытий локально;
- широкий выбор материалов и толщин слоёв;

- незначительное тепловое воздействие на подложку;
- низкий уровень шума и отсутствие ионизирующего излучения;
- адаптацию под детали различной формы и размеров.

При этом существуют и определённые ограничения метода:

- невысокий коэффициент теплового использования энергии пламени (низкая эффективность по сравнению с плазменным методом);
- невозможность нанесения ряда легкоплавких покрытий;
- ограниченная прочность сцепления с подложкой по сравнению с диффузионными технологиями.

Как подчёркивается в техническом справочнике, «слой покрытия формируется в результате физического сцепления расплавленных частиц с подложкой без межфазного растворения, а зона взаимодействия с основным металлом обычно не превышает 0,04 мм» [38].

Таким образом, газопламенный метод остаётся востребованным в промышленности благодаря своей универсальности, доступности и хорошим защитным характеристикам покрытий при умеренных затратах.

2.8 Перспективы наноструктурированных металлокерамических покрытий

Одним из наиболее перспективных направлений повышения эксплуатационной надёжности оборудования в условиях агрессивных высокотемпературных сред является переход к применению наноградиентных слоистых металлокерамических покрытий. Такие покрытия сочетают в себе преимущества наноструктурированных материалов, включая высокую прочность, термическую стойкость и адаптивность к напряжениям при термошоках.

При уменьшении характерных размеров частиц в структуре материала наблюдается рост удельной теплоёмкости, а вместе с ней — и внутренней энергии, и энтропии системы. Этот эффект приводит к тому, что, в отличие от

традиционных материалов, у которых увеличение твёрдости часто сопровождается ростом хрупкости, у наноматериалов возможно одновременное повышение прочностных характеристик и пластичности за счёт энтропийного механизма упрочнения.

«На поверхности наноструктурированных покрытий с высокой внутренней энергией происходит перераспределение напряжений, при котором достигается компромисс между твёрдостью и сопротивлением разрушению» [39].

Путём осаждения многослойных покрытий с чередованием слоёв нанометровой толщины, включающих керамические и металлокерамические компоненты, удаётся реализовать эффект нанокомпозитного армирования. Это приводит к повышению микротвёрдости и термостойкости, улучшению адгезии слоёв и снижению склонности к растрескиванию при циклическом нагреве.

На рисунке представлена зависимость микротвёрдости покрытия от среднего размера зёрен. Видно, что при снижении зерна до диапазона 10–100 нм достигается значительное повышение твёрдости при сохранении прочности. Особый интерес представляют покрытия на основе оксидов редкоземельных металлов (например, Y_2O_3 , $La_2Zr_2O_7$, CeO_2), которые демонстрируют стабильные свойства в условиях высокотемпературной газовой коррозии. Их ионная структура обеспечивает низкую теплопроводность, высокую стойкость к диффузии водорода и углерода, а также эффект «самозалечивания» при микротрещинах.

Для нанесения таких покрытий оптимальным методом является ионно-плазменное осаждение, позволяющее точно контролировать параметры слоя, его микроструктуру и состав. Это особенно важно при защите внутренних и внешних поверхностей сложных геометрических объектов (реакционные трубы, теплообменные элементы, форсунки) с множеством внутренних каналов и участков повышенной термической нагрузки.

Как отмечается в ряде исследований, «формирование наноградиентной структуры покрытий обеспечивает значительное продление срока службы

оборудования, работающего при температурах свыше 1000 °С, за счёт стабилизации структуры и повышения устойчивости к термоциклическому растрескиванию» [40; 41].

Внедрение таких технологий требует высокой точности управления технологическим процессом и соответствующего оборудования, включая установки с автоматическим контролем параметров напыления, вакуумные камеры и прецизионные системы подачи материала. Однако наличие отработанных промышленных решений позволяет уже сегодня интегрировать ионно-плазменные методы в производство компонентов для реакторов синтеза газа, пиролизных установок и магистральных трубопроводов.

Таким образом, использование наноструктурированных покрытий на основе оксидов редкоземельных металлов, сформированных методом ионно-плазменного осаждения, является одним из наиболее эффективных решений для повышения жаростойкости и надёжности химического оборудования в условиях экстремальных температур и агрессивных сред.

3 Разработка предлагаемого технического решения по нанесению эффективного защитного покрытия на тепловыделяющие и теплопередающие элементы аппаратов химических производств

3.1 Выбор методов нанесения и материалов защитных покрытий

3.1.1 Выбор методов повышения коррозионной стойкости

Рациональный выбор способа нанесения защитного покрытия является ключевым этапом в обеспечении долговечной и надёжной эксплуатации оборудования, подвергающегося воздействию агрессивных сред и высоких температур. Эффективность защитного слоя зависит от совокупности факторов, включая физико-химические свойства покрытия, параметры рабочей среды и экономическую целесообразность применения конкретного метода .

В условиях работ химического оборудования с агрессивными газами, особенно при повышенных температурах и давлениях, наибольшую эффективность демонстрируют методы металлизации. Газопламенное напыление целесообразно применять для защиты наружной поверхности трубопроводов, поскольку оно обеспечивает высокую производительность и возможность нанесения покрытий на элементы сложной геометрии. Внутренние поверхности, напротив, более эффективно обрабатываются методом вакуумно-диффузионного насыщения, позволяющим формировать прочные и плотные покрытия, стойкие к термическому воздействию и коррозии.

Преимуществом этих технологий является возможность получения равномерного слоя покрытия по всей длине и периметру трубы, обладающего необходимыми антикоррозионными и термостойкими свойствами. Применение таких покрытий позволяет значительно увеличить межремонтные интервалы и сократить затраты на техническое обслуживание.

3.1.2 Выбор материала покрытия

Выбор материала для формирования защитного слоя определяется условиями эксплуатации, а также необходимыми характеристиками стойкости к коррозионным и термическим воздействиям. Наиболее широко применяемыми металлами в практике металлизационных методов являются цинк, алюминий, хром и никель, каждый из которых имеет специфические особенности и область применения [42].

Цинк выступает в роли анодного покрытия для стали, так как его стандартный электродный потенциал значительно ниже потенциала железа. Благодаря этому, в случае повреждения покрытия цинк продолжает защищать стальную подложку по гальваническому механизму. Однако эффективность его антикоррозионной защиты зависит от сплошности плёнки и условий эксплуатации [43].

Алюминий отличается высокой химической активностью и образует прочную оксидную плёнку, которая эффективно предохраняет металл от коррозии в атмосфере, морской воде и кислых средах. Однако при контакте с металлами с более положительным потенциалом, такими как медь или никель, возможно усиление коррозионных процессов [44].

Хром, обладая высокой склонностью к пассивации, формирует на поверхности прочную и химически устойчивую плёнку оксида Cr_2O_3 . Эти плёнки защищают металл от воздействия как окислительных, так и восстановительных агентов. Хромовые покрытия устойчивы к термошокам и используются для защиты от высокотемпературной коррозии [45].

Никель применяется как защитное и декоративное покрытие. Он характеризуется стойкостью в щелочной среде и способен формировать пассивные плёнки, защищающие металл по катодному механизму. Однако пористость никелевого покрытия должна быть минимальной, так как через поры возможно развитие локальной коррозии [46].

С учётом специфики эксплуатации трубопроводного оборудования и требований к термической и химической стойкости, наиболее обоснованным

выбором является использование хромосодержащих покрытий. Хром обладает оптимальным сочетанием высокой жаростойкости, пассивирующих свойств и устойчивости к диффузии водорода, что особенно актуально в условиях синтеза газа и пиролиза углеводородов [47].

3.2 Газотермическое напыление

3.2.1 Основы газопламенного напыления

Газопламенное напыление — это технологический процесс нанесения покрытий, при котором расплавление материала происходит за счёт высокой температуры, образующейся в результате сгорания горючего газа (чаще всего ацетилена, пропана или их аналогов) в кислородной среде. Образующиеся расплавленные частицы покрытия (металлические или керамические) захватываются потоком горячих газов и с высокой скоростью направляются на обрабатываемую поверхность, где они формируют плотный защитный слой.

В зависимости от формы исходного материала различают несколько разновидностей метода: проволочное, прутковое и порошковое напыление. При использовании проволоки или прутка напыляемый металл подаётся через центральную зону горелки, где под воздействием пламени происходит его плавление. Сжатый воздух, подаваемый в зону расплава, диспергирует его в мелкодисперсные частицы, которые затем осаждаются на поверхности изделия. Скорость подачи проволочного материала поддерживается на постоянном уровне, что обеспечивается либо встроенной пневмотурбиной, либо системой подачи с электродвигателем и редуктором.

При этом важным параметром является стабильность подачи, так как отклонения могут привести к нестабильности толщины и плотности покрытия. Для точной настройки процесса предпочтение часто отдают горелкам с электроприводом, особенно в автоматизированных системах.

Горелки с воздушной турбиной, несмотря на меньшую массу и компактность, ограничены в возможности точной регулировки, поэтому они

используются, как правило, для ручного нанесения покрытий. Электромеханические устройства, напротив, требуют большей массы оборудования, что делает их пригодными в первую очередь для стационарных или роботизированных комплексов.

Диаметр проволоки, используемой в установках газопламенного напыления, как правило, не превышает 3 мм, что обусловлено необходимостью равномерного плавления и распыления материала при ограниченной температуре пламени.

Таким образом, газопламенное напыление позволяет формировать покрытия различной толщины и состава при относительно низкой стоимости оборудования и высокой технологической гибкости. Этот метод особенно эффективен при восстановлении и защите наружных поверхностей труб, арматуры и элементов оборудования, подвергающихся воздействию высокой температуры и агрессивных сред.

При порошковом газопламенном напылении источник тепловой энергии создаётся за счёт горения газовой смеси, включающей кислород и горючий компонент. Напыляемый материал подаётся в виде порошка, который поступает в зону горения из бункера, разгоняясь потоком транспортного газа. На выходе из сопла частицы попадают в пламя, где нагреваются до высоких температур, близких к температуре плавления.

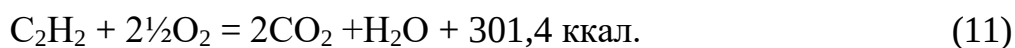
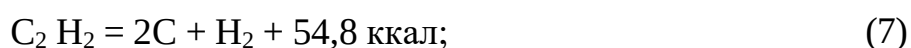
Далее расплавленные или размягчённые частицы под действием струи горячего газа осаждаются на обрабатываемую поверхность, формируя покрытие. Подача порошка и его ускорение могут осуществляться как за счёт струи сжатого воздуха, так и с помощью транспортного газа.

Для обеспечения стабильной подачи материала используется редуктор, который снижает давление сжатого воздуха до 3–6 кгс/см², а осушитель удаляет влагу и масляные примеси. Это предотвращает образование дефектов в покрытии. В качестве топлива обычно используется ацетилен, однако также применяются пропан, водород или стабилизированный метилацетиленпропадиён.

Данный метод позволяет наносить покрытия из широкого круга материалов, включая металлические, керамические и композиционные порошки. Он отличается высокой производительностью, универсальностью и возможностью обработки поверхностей сложной геометрии. Вместе с тем технология требует точного соблюдения режимов, так как возможна пористость получаемого слоя и умеренный уровень сцепления с подложкой.

Таким образом, газопламенное напыление порошков представляет собой эффективный способ формирования функциональных покрытий, позволяющий значительно повысить коррозионную и термическую стойкость обрабатываемых деталей.

При полном сгорании ацетилена протекают следующие химические реакции:



Таким образом, для полного окисления одной моль ацетилена требуется 2,5 моль кислорода. При соотношении компонентов горючей смеси ацетилен:кислород = 1:1 формируется нейтральное пламя, поскольку часть необходимого кислорода поступает дополнительно из окружающего воздуха. В начальной зоне факела — вблизи выхода из сопла горелки — происходят реакции первичного горения, характеризующиеся ярким свечением и восстановительной атмосферой. Именно в этом участке протекают реакции частичного окисления, сопровождающиеся выделением большого количества тепла. Далее, по мере удаления от сопла, кислород из атмосферы вступает в реакцию с промежуточными продуктами, обеспечивая догорание несгоревшего ацетилена. Здесь преобладают процессы полного окисления, в результате чего

атмосфера становится окислительной. Нагрев частиц покрытия в факеле осуществляется непрерывно по мере их движения вдоль струи.

При использовании сжатого воздуха, как это реализовано в большинстве горелок газопламенного напыления проволоки, в факел поступает значительное количество кислорода. Это приводит к тому, что основная часть зоны горения характеризуется избыточным окислительным потенциалом, что важно учитывать при выборе материала покрытия и режимов напыления.

Температура пламени в ацетилен-кислородной среде может достигать 3100 °С, при этом скорость газовой струи на выходе из сопла составляет до 150 м/с. Частицы порошкообразного материала, попадая в зону факела, интенсивно нагреваются — до состояния высокой пластичности или полного расплавления. Под воздействием потока газов они дополнительно ускоряются, достигая скоростей порядка 80 м/с, что обеспечивает надёжное сцепление с обрабатываемой поверхностью и равномерность нанесения защитного покрытия. В таблице 4 приведены температуры горения различных газов [43].

Таблица 4 - Температура, получаемая при горении некоторых газов

Горючая смесь	Температура горения, °С
Кислород-ацетилен	3 100
Кислород-бутан	3 100
Кислород-пропан	2 760
Кислород-водород	2 700
Воздух-ацетилен	2 325
Воздух-водород	2 055
Воздух-каменноугольный газ	1 530

На прочность сцепления покрытия с основой (адгезию) оказывает влияние целый комплекс факторов. Среди них ключевыми являются: метод предварительной подготовки поверхности, тип используемого абразивного

материала, параметры струйно-абразивной обработки (давление, расход воздуха, зернистость абразива), интервал между подготовкой и напылением, наличие предварительного нагрева детали, применение адгезионных подслоёв, использование термоактивируемых порошков, технология напыления, а также физико-химические характеристики самого материала покрытия.

Газопламенное напыление обладает рядом технологических и эксплуатационных преимуществ. Среди них — высокая скорость выполнения процесса, возможность локальной обработки поверхностей, минимальное тепловое воздействие на основную деталь, адаптивность метода для изделий различных габаритов и сложной формы. Дополнительными плюсами являются универсальность по сочетанию покрытий и подложек, низкий уровень шума и излучений, мобильность оборудования, простота эксплуатации и экономичность процесса. Толщина наносимого слоя может достигать 5 мм и более, что делает метод эффективным как для создания новых, так и для восстановления изношенных поверхностей.

К недостаткам относятся: невысокий коэффициент использования энергии газового пламени на нагрев порошка, ограничения по применению некоторых порошков [37-40].

Применение данного метода обеспечивает формирование покрытия с прочностью на отрыв не менее 20–40 МПа, при этом не происходит интенсивного перемешивания с основным металлом. Напылённый слой характеризуется сложной структурой, включающей эвтектические соединения, твёрдый раствор, а также избыточные карбидные и боридные фазы хрома. Глубина зоны, в которой происходят физико-химические взаимодействия между покрытием и подложкой, как правило, не превышает 0,04 мм, что способствует сохранению механических характеристик основного материала и стабильности защитного слоя.

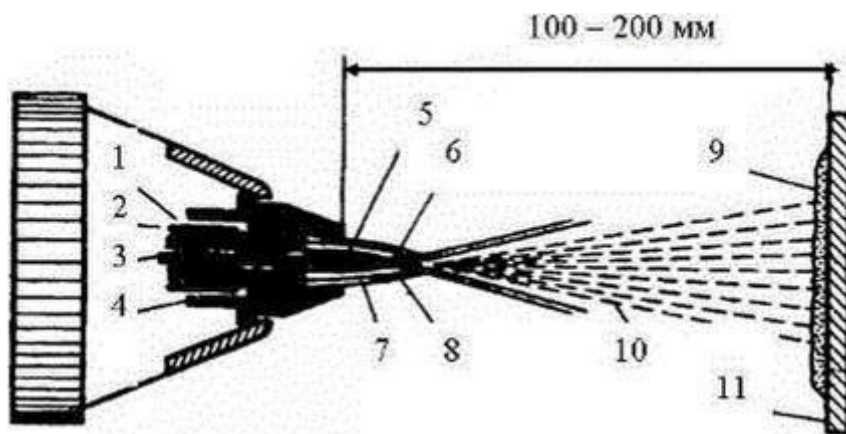


Рисунок 3 -Газопламенное напыление проволокой

1 - сжатый воздух; 2 - ацетиленокислородная или пропанокислородная горючая смесь; 3 - проволока; 4 - насадок; 5 - ядро ацетиленокислородного пламени; 6 - оплавливающийся конец проволоки; 7 - факел пламени; 8 - воздушный поток; 9 - покрытие; 10 - поток частиц напыляемого материала; 11 - основной материал.

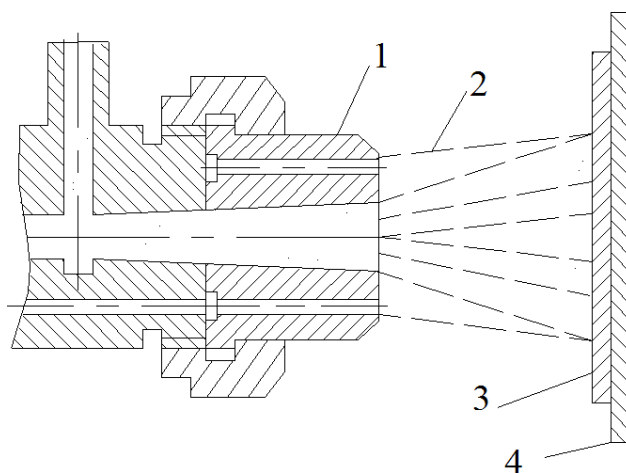


Рисунок 4 - Схема газопламенного напыления порошкового материала с помощью транспортирующего газа

1 — сопло; 2 — факел; 3 — покрытие; 4 — подложка.

3.2.2 Технологические параметры газопламенного напыления

На основании анализа современных методов нанесения защитных покрытий была предложена технологическая схема газопламенного хромирования наружной поверхности трубных заготовок. Последовательность операций включает:

1. Предварительную механическую подготовку поверхности труб с применением дробеструйной или пескоструйной обработки;
2. Напыление хромсодержащего порошка методом газопламенного нанесения;
3. Контроль качества полученного покрытия.

Технологические параметры

Дистанция напыления. Оптимальное расстояние между срезом сопла горелки и обрабатываемой поверхностью составляет 120–175 мм. В представленной технологии принято значение 150 мм, как обеспечивающее необходимый компромисс между интенсивностью теплового воздействия и качеством адгезии покрытия. Уменьшение расстояния может вызвать перегрев и деформацию подложки, тогда как чрезмерное увеличение приводит к снижению температуры и скорости частиц, ухудшению плотности слоя и риску его отслаивания.

Угол напыления. Для достижения максимального уплотнения и качественного сцепления частиц с основой, горелка должна быть расположена под углом 90° к поверхности изделия. Допускается отклонение в пределах $10\text{--}15^\circ$, однако это может привести к ухудшению структуры покрытия и снижению адгезионной прочности. В рамках текущего проекта выбран оптимальный угол напыления — 90° .

Толщина покрытия. Согласно требованиям технической документации, толщина защитного слоя должна составлять от 0,2 до 0,5 мм. Для обеспечения равномерности толщины напыление производится с постоянной скоростью подачи и равномерным перемещением горелки вдоль обрабатываемой поверхности.

- Горелка: газопламенная установка на базе керосинореза РК-62;
- Напыляемый материал: порошок марки ПР-Х25;
- Горючий газ: пары керосина;
- Окислитель: технический кислород;
- Режимы: расход кислорода — 4 м³/ч, расход керосина — 1 кг/ч.

Разработанная технология направлена на получение хромового покрытия с повышенными коррозионными и термостойкими характеристиками, что позволяет значительно продлить срок службы трубопроводов, эксплуатируемых в агрессивных условиях.

3.3 Испытания покрытия

3.3.1 Испытания на жаростойкость при 900°С

Для этого эксперимента были взяты 3 образца стали марки 09Г2С с различным покрытием. Первый образец был взят без покрытия; второй образец был покрыт порошком состава: 70% ПВ-Н85Ю15 и 30% ПР-НХ17СР4, нанесенный газопламенным способом (покрытие 1); третий образец покрыт порошком ПР-НХ17СР4, нанесенным газопламенным способом с локальным оплавлением (покрытие 2).



Рисунок 5 -Процесс нанесения покрытия

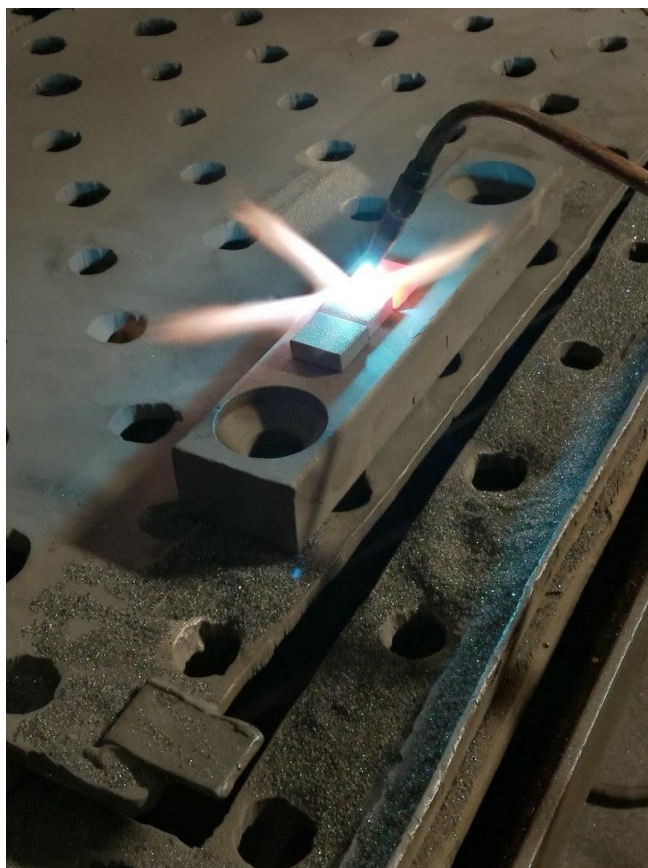


Рисунок 6 - Процесс локального оплавления

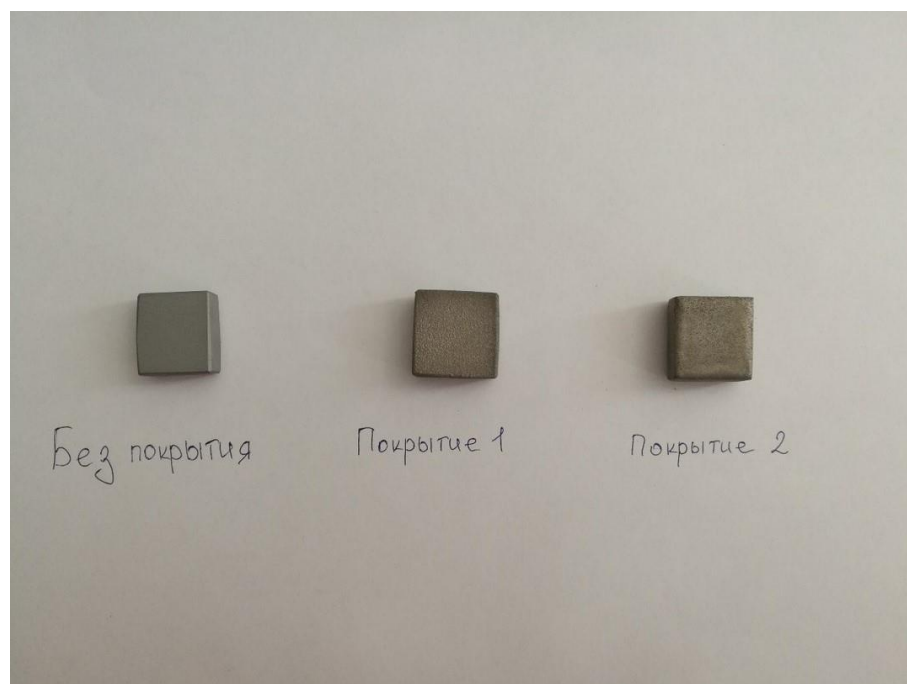


Рисунок 7 - Образцы стали после покрытия

Для проведения эксперимента предварительно взвешиваем образцы, для отслеживания изменения массы:

Исходные массы образцов (сталь 09Г2С):

$$m_{01} (\text{без покрытия}) = 28,2727 \text{ г}$$

$$m_{02} (\text{покрытие 1: 70 \% ПВ-Н85Ю15 + 30 \% ПР-НХ17СР4}) = 42,4828 \text{ г}$$

$$m_{03} (\text{покрытие 2: чистый ПР-НХ17СР4 + лок. оплавление}) = 39,2512 \text{ г}$$

Далее образцы поместили в печь, разогретую до 900°C . Фиксируем изменение массы образцов через каждые 24 часа в течении 7 дней.

3.3.2 Изменения массы и расчёт массометрических показателей

$$\text{Без покрытия: } 13,45 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

$$\text{Покрытие 1: } 2,79 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

$$\text{Покрытие 2: } 0,59 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$$

За семичасовой интервал потери массы ($m_0 - m_7$) получаются:

Таблица 4 - Изменения массы

Час	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta m_1, \text{ г}$	0,0249	0,0249	0,0249	0,0249	0,0249	0,0249	0,0249
$\Delta m_2, \text{ г}$	0,00517	0,00517	0,00517	0,00517	0,00517	0,00517	0,00517
$\Delta m_3, \text{ г}$	0,00101	0,00101	0,00101	0,00101	0,00101	0,00101	0,00101

Тогда чистые массы после каждого часа:

Таблица 5 - Чистые массы

Число часов	0	1	2	3	4	5	6
$m_1, \text{ г}$	28,2727	28,2478	28,2229	28,1980	28,1731	28,1482	28,1233
$m_2, \text{ г}$	42,4828	42,4776	42,4724	42,4672	42,4620	42,4568	42,4516
$m_3, \text{ г}$	39,2512	39,2502	39,2492	39,2482	39,2472	39,2462	39,2452

По формуле

$$k_m(t) = \frac{m_0 - m(t)}{100}$$

получаем для каждого часа:

Образец 1 (без покрытия, $S_1=0,001425 \text{ м}^2$)

$$k_m(1) = \frac{28.2727 - 28.2478}{0.001425 * 1} = 17.49 \text{ г}/(\text{м}^2 * \text{ч})$$

$$k_m(7) = \frac{28.2727 - 28.0984}{0.001425 * 7} = 17.49 \text{ г}/(\text{м}^2 * \text{ч})$$

линейная зависимость даёт то же значение на всех часах, значит

$$k_m(1) = 17.49 \text{ г}/(\text{м}^2 * \text{ч})$$

линейная зависимость даёт то же значение на всех часах, значит

Образец 2 (покрытие 1, $S_2=0,001425 \text{ м}^2$)

$$k_{m.}(1) = 3,63 \text{ г}/(\text{м}^2 * \text{ч})$$

Аналогично,

Образец 3 (покрытие 2, $S_3=0,001320 \text{ м}^2$)

$$k_{m.}(1) = 0,77 \text{ г}/(\text{м}^2 * \text{ч})$$

3.3.3 Сравнительный анализ

Отношения средних скоростей коррозии:

$$k_{m1.}: k_{m2.}: k_{m3.} = 17.49: 3.63: 0.77 = 1: 4.82: 22.7$$

Покрывтие 1 снижает скорость коррозии в 4,82 раза по сравнению с необработанной сталью.

Покрывтие 2 — более чем в 22 раза.

Таким образом, при 900 °С применение хромоникелевого порошка ПР-НХ17СР4 с локальным оплавлением обеспечивает наилучшую защиту, а комбинированное покрытие (70 % ПВ-Н85Ю15 + 30 % ПР-НХ17СР4) тоже значительно увеличивает ресурс оборудования.

Защитное покрытие, сформированное методом газопламенного напыления, характеризуется типичной слоистой арочной морфологией, обладающей высокой устойчивостью к динамическим и вибрационным воздействиям. При структурном анализе покрытий не выявлено выраженных макродефектов, таких как поры, трещины или включения. Адгезионная зона между подложкой и покрытием имеет чётко выраженную границу, свидетельствующую о прочном сцеплении слоёв с основой. Также визуализируются тонкие когезионные границы между слоями материала напыления, что указывает на хорошую сплочённость структуры покрытия и, как следствие, — на его высокие прочностные и эксплуатационные характеристики. (рисунок 8).

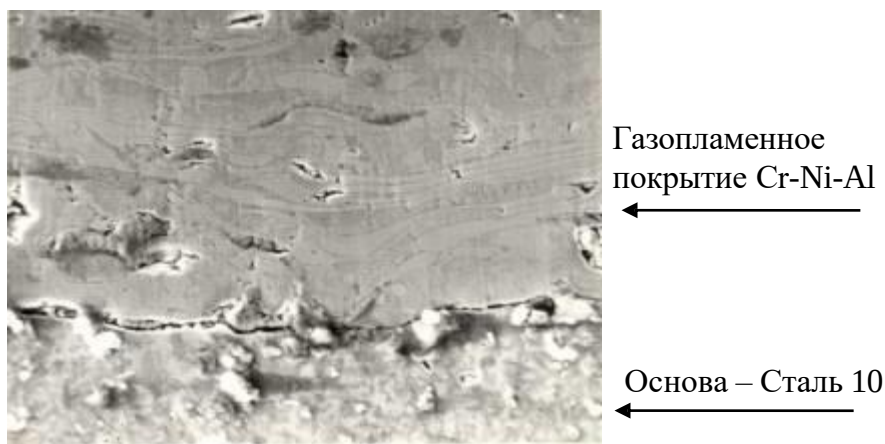


Рисунок 8 -Хромовое покрытие, нанесенное газопламенным способом на стальной образец. Увеличение x400

3.4 Вакуумно-диффузионное хромирование

Диффузионное насыщение может осуществляться следующими методами [68,69]:

- Жидкофазным;
- Парофазным;
- Газовым.

В рамках исследования наибольшую технологическую и практическую ценность представляет метод парофазного хромирования. Он предполагает насыщение поверхности стальных изделий хромом за счёт его испарения при температуре до 1000 °С и последующей диффузии в паровой фазе. В ходе этого процесса атомы хрома транспортируются к поверхности изделия, где формируют диффузионный слой железо-хромистого сплава (Fe-Cr), обладающий высокой адгезией и устойчивостью к термическим и химическим воздействиям.

Механизм переноса атомов хрома реализуется в газовой среде или в условиях вакуума. Существуют две основные разновидности парофазного хромирования: контактная и вакуумная. В контактном способе испарение хрома происходит в непосредственной близости от обрабатываемой

поверхности, за счёт прямого взаимодействия с порошкообразным или кусковым хромом. Параметры, такие как температура, скорость прогрева и площадь контакта, позволяют регулировать как толщину формируемого слоя, так и его химический состав.

В отличие от контактного способа, вакуумное хромирование позволяет осуществлять перенос хрома на удалённые от источника испарения участки, обеспечивая более равномерное и качественное покрытие. Хотя глубина диффузии при этом несколько ниже, по целому ряду эксплуатационных характеристик (плотность, однородность, сцепление с подложкой) вакуумно-хромированные покрытия демонстрируют явные преимущества.

Для эффективного испарения хрома требуется температура не менее 930 °С, а для формирования покрытия необходимой толщины и структуры — до 1200–1400 °С, что связано с низкой парциальной упругостью хрома. Процесс, как правило, проводится в нейтральной или восстановительной атмосфере, либо в условиях глубокого вакуума. Последний вариант обеспечивает ускоренное перемещение атомов и предотвращает окисление как хрома, так и поверхности изделия.

Технологически процесс реализуется в вакуумно-термических установках, оснащённых системой нагрева, вакуумирования и контролем температурных режимов. Дополнительный эффект термообработки, сопровождающий нанесение покрытия, благоприятно влияет на структуру подложки, способствуя снятию остаточных напряжений и нормализации микроструктуры стали.

Несмотря на высокую энергоёмкость и значительную продолжительность обработки (до 10 часов), данный способ обеспечивает качественные покрытия с превосходными эксплуатационными характеристиками. Поэтому вакуумно-парофазное хромирование остаётся одним из наиболее надёжных и перспективных методов защиты внутренней поверхности труб и другого оборудования, эксплуатируемого в условиях агрессивных сред и высоких температур.

3.4.1 Кинетика образования диффузионных хромовых покрытий

Процессы образования диффузионных слоёв при термической обработке традиционно рассматриваются с опорой на диаграммы состояния соответствующих бинарных и многокомпонентных систем. В классическом подходе, основанном на теории атомной (чистой) диффузии, последовательность формирования фаз предполагает сначала появление соединений с минимальным содержанием легирующего элемента, за которыми следуют фазы с промежуточным и, в завершение, с максимальным содержанием легирующего компонента.

Однако, альтернативная теория — так называемая реакционная диффузия — предполагает возможность образования фаз среднего или даже максимального содержания легирующего компонента уже на начальных этапах процесса. Это становится возможным при условии, что термодинамические параметры (например, свободная энергия Гиббса образования) данных фаз более благоприятны по сравнению с фазами низшего состава. Таким образом, механизм формирования слоя может отклоняться от равновесного и быть обусловлен локальными условиями переноса вещества и энергии.

Ряд экспериментальных работ, проведённых как в отечественной, так и зарубежной научной практике, подтверждает, что при диффузионном насыщении, в частности при парофазном хромировании сталей, структура образующегося слоя часто не соответствует равновесному состоянию. Это объясняется высокой скоростью диффузии хрома при повышенных температурах и непрерывной подачей легирующего элемента в реакционную зону, что нарушает равновесные условия формирования фаз.

Таким образом, структура диффузионного слоя в условиях парофазного насыщения отличается от прогнозируемой по диаграммам состояния и может содержать нестехиометрические, метастабильные или даже смешанные фазы, не наблюдаемые в условиях медленного охлаждения или при достижении термодинамического равновесия. Это накладывает определённые требования на выбор параметров процесса — температуры, времени экспозиции и

концентрации насыщающего элемента — для получения покрытия с требуемыми физико-химическими свойствами.

На механизм формирования диффузионного слоя влияют начальные условия процесса. Они зависят от физико-химических и кинетических факторов. [41-46].

К числу физико-химических факторов, определяющих начальные условия и характер фазовых превращений, относят:

- Термодинамическую стабильность фаз основы и покрытия, включая свободную энергию образования интерметаллических соединений;
- Характер состояния насыщающей среды в реакционной зоне, особенно её состав и равновесное парциальное давление компонентов;
- Упругость паров легирующего элемента, обуславливающую его перенос в парофазе;
- Смачиваемость поверхности металла, влияющую на начальные этапы нуклеации фаз;
- Условия образования новой фазы на границе раздела, включая адсорбцию и поверхностную диффузию.

К кинетическим факторам, непосредственно определяющим скорость и последовательность фазовых превращений, можно отнести:

- Скорость газофазной реакции или сублимации насыщающего компонента, которая в отдельных случаях превышает скорость его диффузии в твёрдое тело;
- Интенсивность взаимодействия на границе металл – газ, включая реакционную способность и скорость адсорбции;
- Темп нагрева и охлаждения, влияющий на устойчивость образующихся фаз;
- Общее время насыщения, от которого зависит глубина проникновения легирующего элемента;
- Баланс диффузий, то есть соотношение скоростей внедрения легирующего элемента и движения исходных компонентов из подложки.

Чем выше начальная концентрация диффундирующего элемента вблизи поверхности, тем выше вероятность отклонения формирующейся структуры от равновесного состояния. Это приводит к образованию метастабильных фаз, нестехиометрических соединений или нарушению ожидаемой последовательности фазовых превращений.

Подобные отклонения от равновесия можно зафиксировать при помощи современных методов физико-химического анализа, таких как рентгенофазовый анализ, микрозондовый и электронно-микроскопический анализ, а также методики термодесорбции.

В совокупности все перечисленные условия формируют неравновесный механизм роста диффузионного слоя, характерный для процессов насыщения хромом. Согласно экспериментальным данным, при парофазном хромировании концентрация хрома в твёрдом растворе на начальных стадиях преимущественно увеличивается в области γ -фазы, с последующим перераспределением и насыщением α -фазы после фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha$.

Это подтверждает сложный диффузионно-реакционный характер формирования защитных слоёв.

3.4.2 Выбор режимов хромирования

При решении практических задач, рассматриваемых в данной работе, целесообразно ориентироваться на получение покрытий толщиной порядка 20–40 мкм при температуре нагрева в диапазоне 1000–1200 °С и выдержке локальной зоны не менее 1 часа.

3.4.3 Технология вакуумно-диффузионного хромирования внутренней поверхности трубопроводов

На основе проведенного анализа технологических подходов была разработана методика вакуумно-диффузионного хромирования внутренних поверхностей металлических труб, включающая следующий комплекс операций:

1. Предварительная абразивная обработка (дробеструйная или пескоструйная) внутренней поверхности труб с целью удаления

- оксидных и жировых загрязнений, а также создания необходимой микрошероховатости, способствующей повышению адгезии покрытия.
2. Продувка обработанных труб сухим воздухом для удаления остатков абразивных частиц, пыли и влаги.
 3. Загрузка порошкообразного феррохрома фракцией 3–20 мм внутрь труб с последующим размещением их в зоне индукционного нагрева (индукторе).
 4. Герметизация системы и создание разрежения в пределах 1,33–0,133 Па внутри трубопровода, что позволяет исключить влияние кислорода и предотвратить окисление хрома в процессе сублимации и диффузии.
 5. Индукционный нагрев локальной зоны трубы до температуры 1200 °С для инициирования фазового взаимодействия между основным металлом и хромом из паровой фазы.
 6. Активация системы поступательно-вращательного перемещения труб, обеспечивающая равномерный прогрев по длине изделия и предотвращающая образование неподвижных зон, где возможна агломерация и приваривание порошка.
 7. Реализация пяти циклов перемещения труб относительно индуктора в течение четырех часов, что позволяет достичь равномерности толщины и состава защитного слоя.
 8. Быстрое охлаждение до 80–100 °С в условиях герметичной системы с последующей разгерметизацией. Такой температурный градиент способствует измельчению зеренной структуры стали и, как следствие, повышению её прочностных характеристик.
 9. Механическое удаление остатков феррохромового порошка из внутренней полости трубы.

3.4.4 Особенности коррозии хромовых диффузионных покрытий

Для производства труб, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах, наиболее часто применяются низкоуглеродистые конструкционные стали, такие как Сталь 10, Сталь 20 и Ст3. С точки зрения

минимизации риска карбидообразования в ходе диффузионного хромирования, наибольшую технологическую целесообразность представляет сталь 10, обладающая низким содержанием углерода.

Анализ микроструктуры образцов с диффузионным хромовым покрытием показал, что в приповерхностной зоне может наблюдаться концентрация хрома до 60 %. Данный слой отличается выраженной карбидной структурой с мелкодисперсным распределением фаз. В подлежащих слоях формируется область, представленная α -твёрдым раствором хрома в железе, в которой концентрация легирующего элемента постепенно снижается до значений, соответствующих химическому составу основного металла (примерно от 30 % до исходных уровней стали).

Такое градиентное распределение обеспечивает важный конструктивный эффект: карбидный поверхностный слой, потенциально чувствительный к межкристаллитной коррозии, надёжно экранируется подслоем α -фазы, обладающей высокой химической и термической стабильностью. Это повышает общую стойкость покрытия к воздействию агрессивных сред и температурных нагрузок, характерных для эксплуатации в химической и энергетической промышленности.

Наибольшую опасность представляет карбидообразование в зоне сварных соединений, где вследствие локального перегрева возможно интенсивное выделение карбидов хрома, особенно в околошовной зоне. Для предотвращения данного явления рекомендуется легирование сварного шва элементами, препятствующими образованию хромистых карбидов. Эффективной мерой является добавление в состав шва титана (не менее 0,5%) или ниобия (не менее 0,9%). Эти элементы формируют устойчивые карбиды, стабилизируя структуру и предотвращая потерю хрома в твердом растворе. Примером таких сварочных материалов могут служить электроды типа Э-10Х20Н70Г2М2Б2В, содержащие от 1,5 до 3,0% Nb .

В качестве дополнительной меры усиления коррозионной стойкости сварных соединений может применяться локальное газопламенное

хромирование с последующим оплавлением. Это позволяет обеспечить сплошность и однородность защитного слоя в критических участках конструкции.

Результаты испытаний, проведённых на образцах с хромовым покрытием, свидетельствуют о том, что при достижении содержания хрома в поверхностном слое более 12,8% скорость коррозионного разрушения существенно снижается и стремится к нулевому значению, что подтверждает высокую эффективность хромирования как метода антикоррозионной защиты стали .

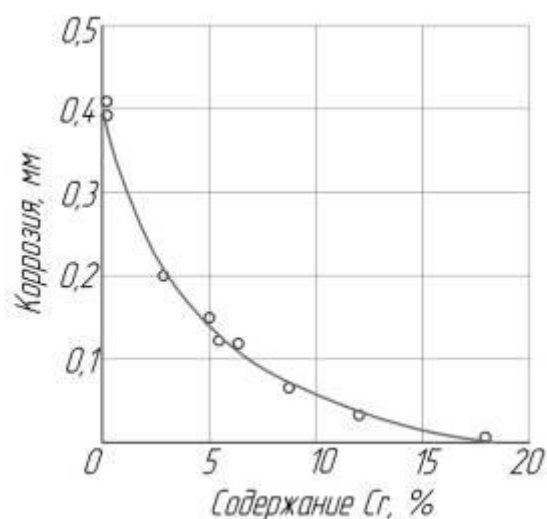


Рисунок 9 - Влияние содержания хрома в стали на коррозию образцов при 650°C (в течение 1300)

Таким образом, можно утверждать, что слой α - твердого раствора с концентрацией хрома до 30% обеспечивает надежную коррозионную стойкость изделий[47-53].

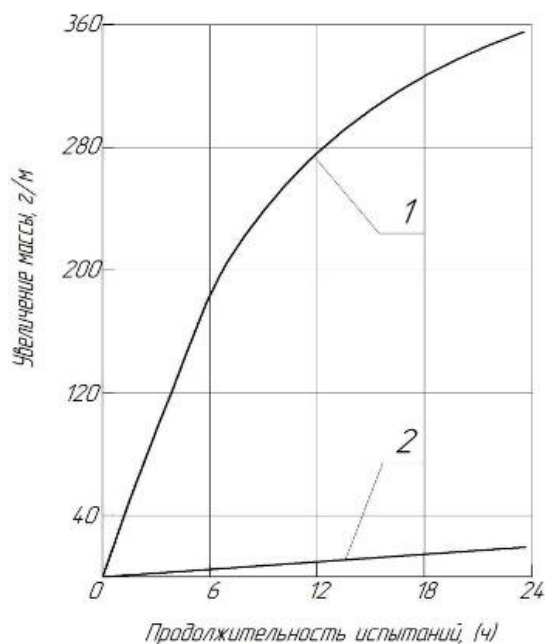


Рисунок 10 - Жаростойкость стали 10 при температуре 800 °С до (1) и после (2) хромирования

Проведённые экспериментальные исследования также подтвердили значительное повышение жаростойкости хромированных образцов по сравнению с необработанными. В частности, установлено, что стойкость к окислению при высоких температурах возрастает в среднем в 18 раз, что наглядно представлено на рисунке 10. Полученные данные позволяют утверждать, что диффузионные хромовые покрытия обеспечивают эффективную защиту металлических поверхностей в условиях длительного воздействия высоких температур. Это подтверждает целесообразность применения данных покрытий для защиты внутренней и наружной поверхности химических аппаратов, эксплуатируемых в жёстких термических и агрессивных средах, характерных для химической и энергетической промышленности.

3.5 Ионно-плазменное нанесение покрытий

3.5.1 Оборудование для ионно-плазменного нанесения покрытий и ее модернизация

Процесс нанесения покрытий методом ионно-плазменного напыления осуществлялся с использованием камерной вакуумной установки типа **ННВ-6.6-И1**. Данная установка предназначена для формирования защитных и упрочняющих покрытий на деталях различной конфигурации и размеров, в том числе цилиндрических изделий диаметром до 200 мм и длиной до 250 мм, с возможностью реализации планетарного вращения образцов во время обработки. Это обеспечивает равномерное нанесение покрытия по всей поверхности.

Методика, применяемая в ходе эксперимента, основана на конденсации паров материала с одновременной ионной бомбардировкой поверхности изделия. Такой подход способствует улучшению адгезии покрытия к подложке, снижению уровня остаточных напряжений и формированию плотной, однородной структуры с минимальной пористостью. Вакуумная среда процесса предотвращает окисление напыляемого материала и обеспечивает высокую чистоту осаждаемого слоя.

Таблица 6 - Технические данные установки.

Наименование основных параметров и характеристик	Номера параметров и характеристик
Размеры рабочей камеры, мм: Диаметр Высота (длина)	600 ⁺³⁰ 600 ⁺²⁰
Количество электродов токоподводящих (испарителей), шт.	3
Максимальная нагрузка на шпиндель (вал), кг	110
Максимально допустимая нагрузка на ось сателлита механизма вращения, кг	10
Диапазон плавного регулирования частоты вращения стола (в обе стороны), об/мин	от 0,5 до 12
Длительность цикла упрочнения инструмента, ч	от 2 до 2,5
Скорость осаждения покрытий (нитрид титана), мкм/ч	от 13 до 40

Номинальный ток высоковольтного источника питания, подложки, А	20
Диапазон плавного регулирования величины напряжения высоковольтного источника питания подложки, В	от 100 до 1500
Диапазон плавного регулирования величины напряжения низковольтного источника питания подложки, В	от 20 до 280
Потребляемая мощность, кВт	50 ⁺⁵
Напряжение питающей сети, В	380±19 / 220±11

В качестве основы для реализации защитного покрытия была выбрана технология, разработанная в Тольяттинском государственном университете и защищённая патентом РФ №2558783 от 30 декабря 2013 года. Указанная методика предусматривает нанесение жаропрочного самозалечивающегося керамического наноградиентного покрытия на основе соединения иттрия и хрома ($YCrO_3$), обладающего высокой термостойкостью, коррозионной стойкостью и способностью к восстановлению структуры при термоударах.

Данная технология была усовершенствована в рамках настоящего исследования с целью повышения однородности покрытия, а также возможности обработки внутренней поверхности трубчатых элементов, характерных для тепловыделяющих и теплопередающих узлов химического оборудования. Основные конструктивные и технологические доработки включают:

1. Внедрение внутреннего перегревателя, позволяющего обеспечить локальный равномерный нагрев внутренней поверхности детали, способствуя более качественному формированию покрытия;
2. Применение сетчатого вращающегося контейнера, обеспечивающего равномерную подачу компонентов насыщения и повышающего стабильность условий нанесения покрытия;
3. Использование контейнера с активными элементами насыщения (Cr, Y), размещаемого внутри зоны обработки, для целенаправленного диффузионного насыщения хромом и иттрием с контролируемой температурой и концентрацией паровой фазы.

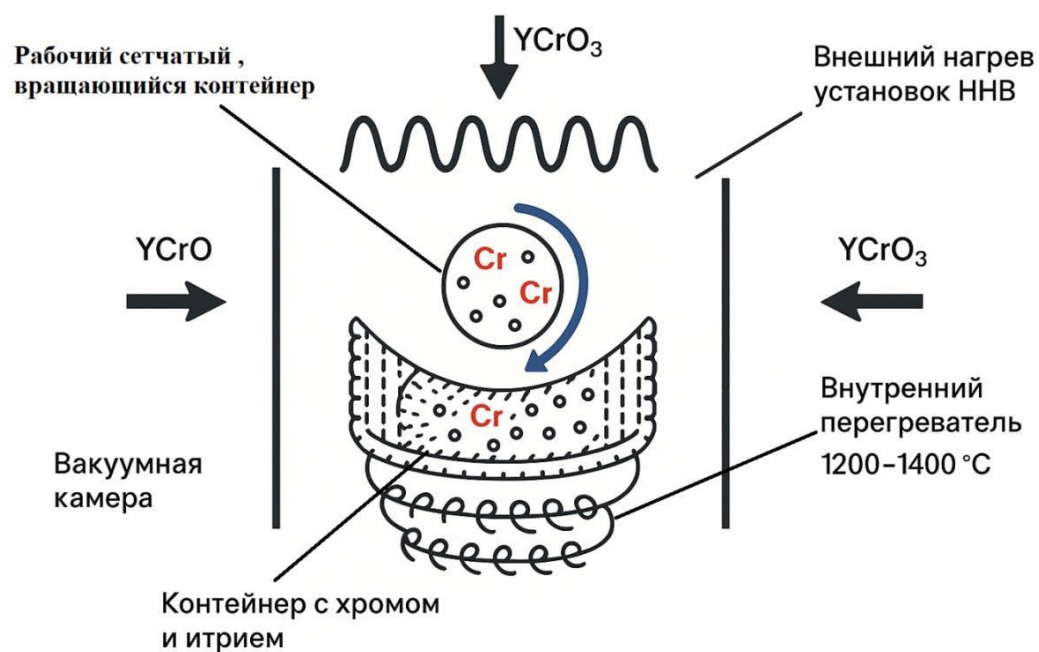


Рисунок 11- Схема устройства вакуумно-диффузионной
и ионно-плазменной технологий

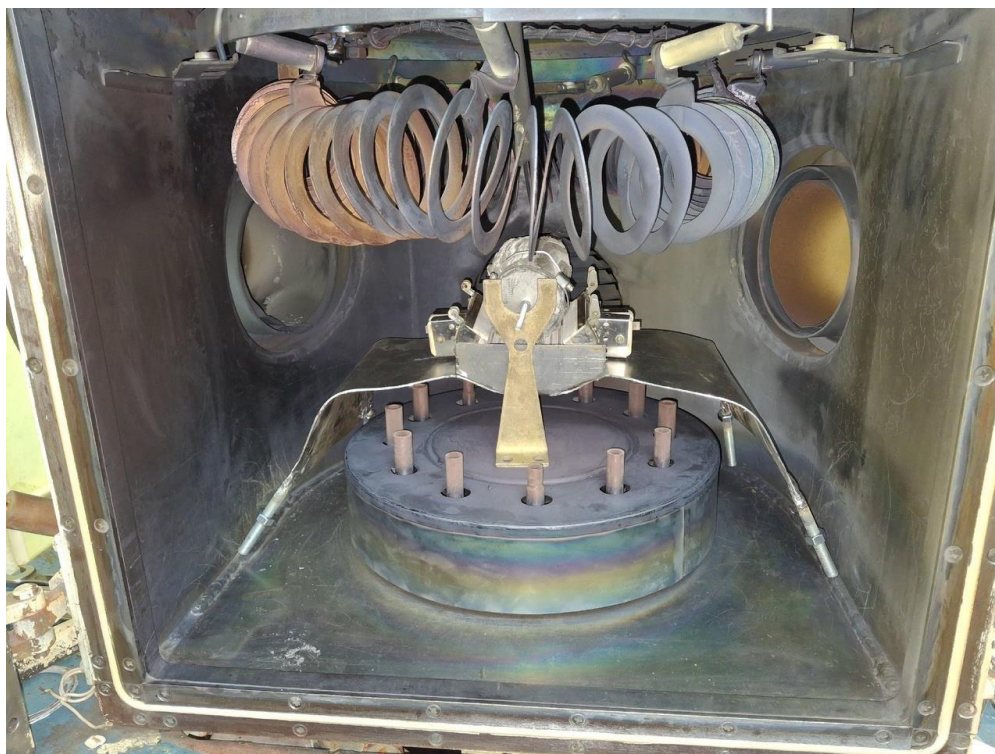


Рисунок 12 - Фото гибридной установки

3.5.2 Зависимость между технологическими параметрами ионно-плазменного нанесения хром – иттрий содержащих покрытий и их фазовым составом

В рамках эксперимента была поставлена задача оценки возможности формирования защитных покрытий заданного фазового состава в системе Y–Cr–O с применением ионно-плазменного метода. Для этого был проведён ряд опытов, направленных на выявление зависимости между основными технологическими параметрами процесса осаждения и составом формируемого покрытия. На начальном этапе исследований осуществлялось совместное напыление иттрия и хрома в условиях высокого вакуума. Результаты эксперимента приведены в таблице 7

Таблица 7 - Результаты рентгеноструктурного анализа напыленных покрытий

Тип покрытия и режим нанесения	Структурные фазы и их относительная интенсивность, %
Y + Cr в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Без формирующего отжига.	Cr (100); Cr (50); Cr (30); Cr ₂ O ₃ (30) Cr ₂ O ₃ (10); Y ₂ O ₃ (30); Y ₂ O ₃ (30); Y ₂ O ₃ (30)
Y + Cr в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Формирующий отжиг: аргон, 1300 °C, 2 ч.	Cr (100); Cr (25); Cr ₂ O ₃ (5) Cr ₂ O ₃ (5); Y ₂ O ₃ (10); Y ₂ O ₃ (30); YCrO ₃ (5)

Проведённые исследования показали, что при совместном ионно-плазменном напылении хрома и иттрия в условиях вакуума порядка $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Тор образование соединения типа хромита иттрия (YCrO₃) не наблюдается. На рентгенограммах, снятых с полученных образцов, были зафиксированы интенсивные пики, соответствующие свободному хрому, а также оксидам Cr и Y. Отсутствие сигналов, соответствующих элементарному иттрию, указывает на его высокую реакционную способность и полное участие в процессе окисления. В то же время, зафиксированное присутствие большого количества свободного хрома объясняется частичным «подсвечиванием» со стороны

хромовой подложки, что затрудняет точную интерпретацию результатов фазового анализа.

После проведения формирующего отжига в инертной атмосфере технического аргона было установлено уменьшение содержания свободного хрома и появление слабовыраженных признаков образования хромита иттрия. Это свидетельствует о том, что процесс образования фаз $YCrO_3$ требует дополнительной термической энергии, обеспечиваемой на стадии отжига.

В таблице 8 представлены экспериментальные данные, отражающие влияние различных технологических режимов напыления и последующего термического воздействия на фазовый состав покрытий. Рассматривались два принципиальных подхода к формированию слоёв — совместное напыление компонентов и послойное осаждение хрома и иттрия в атмосфере кислорода

Таблица 8 - Результаты рентгеноструктурного анализа нанесенных покрытия

Тип покрытия и режимы Получения	Структурные фазы и величина ин- тенсивности
$YCr + YCrO_3$, без формируемого отжига	$Y_2O_3(25)$; $Y_2O_3(30)$; $Cr(100)$; Cr; Cr
$YCr + YCrO_3$, без формируемого отжига	$Cr(100)$; Cr; остальные линии не расшифрованы
$YCr + YCrO_3$, формирующий отжиг: 1200 °C, 2ч. аргон.	$YCrO_3(65)$; $Y_2O_3(20)$; $Cr(100)$ $YCrO_3(10)$; Cr
$YCr + YCrO_3$, формирующий отжиг: аргон, 1200 °C, 2ч	$YCrO_3(100)$; $YCrO_3$; $Cr(80)$ Cr; Cr
$YCr + YCrO_3$, формирующий отжиг: аргон, 1300 °C, 2ч.	$YCrO_3(35)$; $YCrO_3(15)$; $Cr_2O_3(20)$; $Y_2O_3(35)$; $Cr(100)$; Cr_2O_3
$YCr + YCrO_3$, формирующий отжиг: воздух, 1200 °C, 2ч.	$YCrO_3(100)$; $Cr_2O_3(100)$; $Y_2O_3(100)$; $Cr(30)$
$Cr_2O_3 + Y_2O_3$ без формирующего отжига	$Cr(100)$; Cr_2O_3 ; Y_2O_3
$Cr_2O_3 + Y_2O_3$ без формирующего отжига	$Cr_2O_3(100)$; $Y_2O_3(30)$
$Cr_2O_3 + Y_2O_3$, формирующий отжиг: аргон, 1200 °C, 2ч.	Y_2O_3 ; $YCrO_3(100)$; $Cr(90)$; Y_2O_3 ; Cr; $Y_2O_3(20)$
$Cr_2O_3 + Y_2O_3$, формирующий отжиг: аргон, 1300 °C, 2 ч.	Y_2O_3 ; $YCrO_3(75)$; $Y_2O_3(70)$; $Y_2O_3(10)$; $Cr(100)$
$Cr_2O_3 + Y_2O_3$, формирующий отжиг: аргон, 1200 °C, 2 ч.	$YCrO_3(100)$; $Y_2O_3(40)$; $Cr_2O_3(30)$
$Cr_2O_3 + Y_2O_3$, формирующий отжиг: воздух, 1200 °C, 2 ч.	$Cr(30)$; $YCrO_3(100)$; $Cr_2O_3(100)$; $Y_2O_3(100)$

Анализ полученных рентгенофазовых данных показал, что при ионно-плазменном нанесении компонентов Y и Cr в кислородсодержащей атмосфере образование хромита иттрия на подложке не фиксируется. В основном в составе покрытия идентифицированы оксиды Cr_2O_3 и Y_2O_3 , а также линии, соответствующие свободному хрому, что, по-видимому, обусловлено его вкладом со стороны металлической подложки. После проведения формирующего отжига в инертной среде прослеживаются признаки зарождения фазы YCrO_3 , однако установить чёткую зависимость её образования от параметров термообработки (температура, атмосфера) не удалось. Это свидетельствует о вероятностной природе процесса синтеза хромита, зависящей от совокупности кинетических и термодинамических факторов.

Согласно данным W. D. Kingery, "синтез YCrO_3 из предварительно сформированной смеси оксидов возможен в бескислородной среде при температуре порядка 1500 °C, а при наличии кислорода он завершается в интервале 1400–1480 °C "[54].

Однако проведение отжига при столь высоких температурах сопряжено с риском значительного охрупчивания подложки и ростом её зерна, что ограничивает возможность практического применения этого подхода для покрытий на тонкостенных конструкционных элементах.

Дополнительно следует отметить, что формирование оксидов иттрия и хрома возможно уже на стадии осаждения при конденсации элементов в условиях вакуума (за счёт остаточного кислорода) или в слабокислородной атмосфере. Это подтверждается высокими отрицательными значениями стандартной энергии Гиббса образования оксидов при температуре 600 К:

$$\Delta G^\circ(\text{Y}_2\text{O}_3) = -1723 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -980 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{для сравнения: } \Delta G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1488 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, вероятность образования оксидных фаз на начальной стадии процесса напыления остаётся высокой, особенно в отношении Y_2O_3 .

Энергетически же предпочтительное образование YCrO_3 требует проведения термообработки при температурах не ниже $1400\text{ }^\circ\text{C}$, что актуализирует задачу поиска альтернативных низкотемпературных маршрутов синтеза фаз Y-Cr-O , например, через использование реакционно-способных прекурсоров или активированных газовых сред.

3.5.3 Влияние параметров технологического процесса на диффузионную проницаемость защитных покрытий

Диффузионная проницаемость защитных покрытий, эксплуатируемых при высоких температурах, является ключевой характеристикой, определяющей эффективность и функциональную устойчивость покрытий в условиях агрессивных сред. Основные механизмы деградации покрытия связаны с возможными потоками диффузии: уходом хрома из подложки и покрытий с образованием летучего CrO_3 , а также проникновением кислорода и азота из окружающей среды вглубь материала с образованием нитридных и оксидных фаз, что может привести к охрупчиванию и образованию дефектов типа пор Френкеля.

Для оценки эффективности покрытия как диффузионного барьера использован подход, описанный в работах [55, 56, 57], основанный на контроле убыли массы образцов при высокотемпературном вакуумном отжиге. В рамках эксперимента отжигу в условиях вакуума ($\sim 5 \times 10^{-5}$ Торр) при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 115 часов подвергались образцы с различными покрытиями: YCrO , композиционные слои $\text{Y} + \text{YCr} + \text{YCrO}$, $\text{YCr} + \text{YCrO}$, а также образцы без покрытия (сплав ВХ2К). Изменение массы образцов отслеживалось через каждые 10–15 часов при помощи аналитических весов ВЛР-200.

Анализ полученных данных показал, что потери массы у покрытых образцов были в 12–25 раз ниже, чем у необработанных, что свидетельствует о выраженном барьерном действии покрытий по отношению к диффузии хрома. Примечательно, что при отжиге в течение первых 50–70 часов скорость убыли массы была сравнительно низкой, но по мере увеличения времени наблюдалось её ускорение. Это особенно ярко проявилось у покрытий, не содержащих YCrO

в составе, что может быть связано с частичной деградацией структуры покрытия и образованием микропор на границе "основа – покрытие", обусловленных выходом хрома.

Дополнительно проведены аналогичные испытания при отжиге на воздухе при 1200 °С, где определялась масса образцов через 10–30 часов. Здесь наблюдаемая динамика изменения массы была менее выраженной и носила колебательный характер, что связано с конкуренцией противоположных процессов: газонасыщения (кислородом и азотом) и испарения продуктов окисления (CrO_3), а также с возможным отшелушиванием покрытий. Для более точной интерпретации структурных изменений использовались металлографические методы. В частности, было установлено, что после 115 часов отжига образцов без покрытия вблизи поверхности формируется плотный нитридный слой, переходящий в сетчатую структуру в глубине материала, что подтверждает интенсивное газонасыщение (O_2 , N_2) и деградацию структуры хрома.

Таким образом, установлено, что нанесённые многослойные оксидные покрытия на основе хрома и иттрия значительно снижают скорость диффузионных процессов и испарения легирующих элементов, тем самым повышая жаростойкость и коррозионную стойкость защитных слоёв.

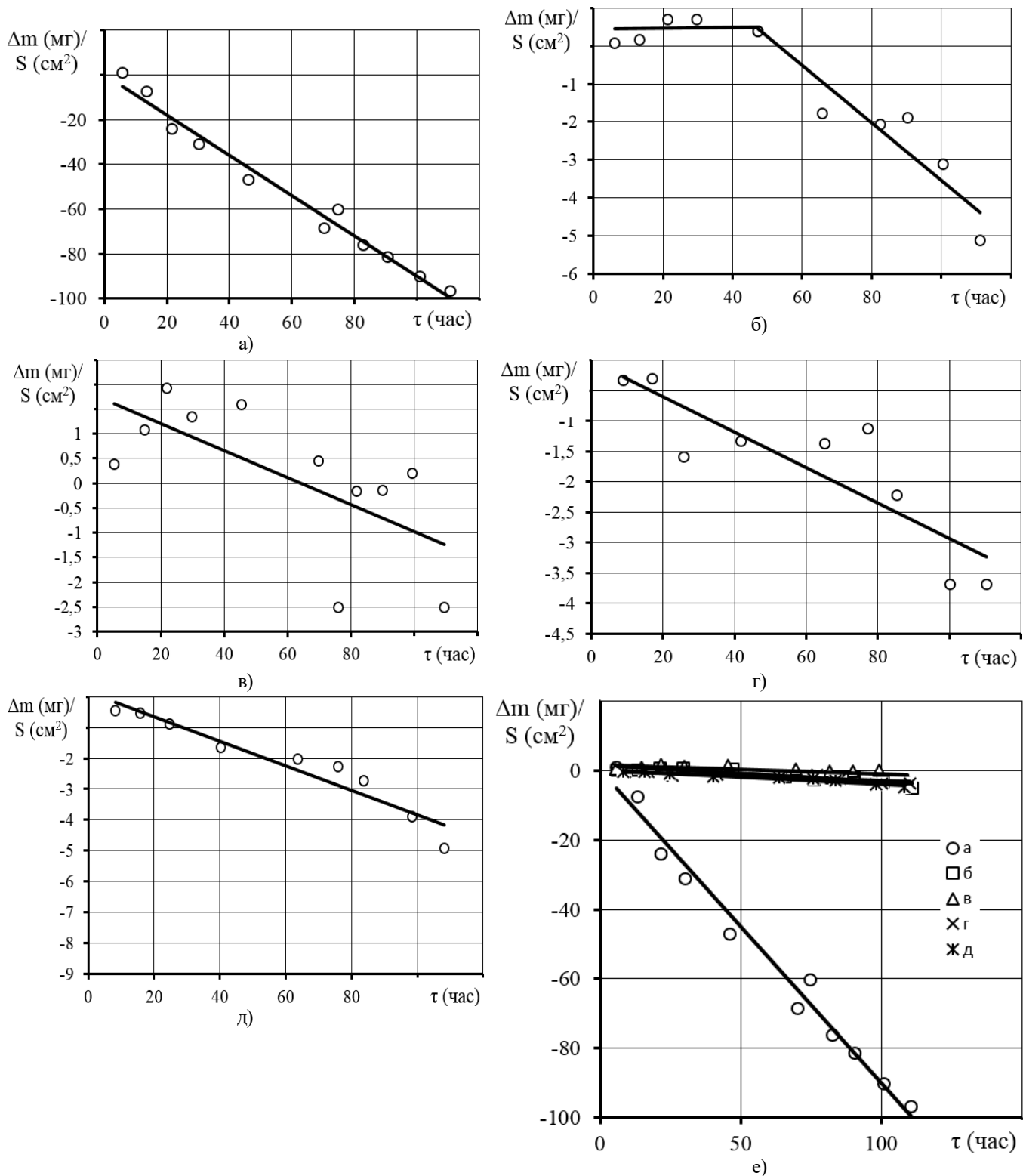


Рисунок 12 - Изменение привеса массы от продолжительности вакуумного отжига при $T = 1200$ °C
 а) – чистый Cr, б) – покрытие $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, в) – покрытие YCrO_3 , г) – покрытие $\text{Y} + \text{YCr} + \text{YCrO}_3$, д) – покрытие $\text{YCr} + \text{YCrO}_3$, е) – эффективность покрытий

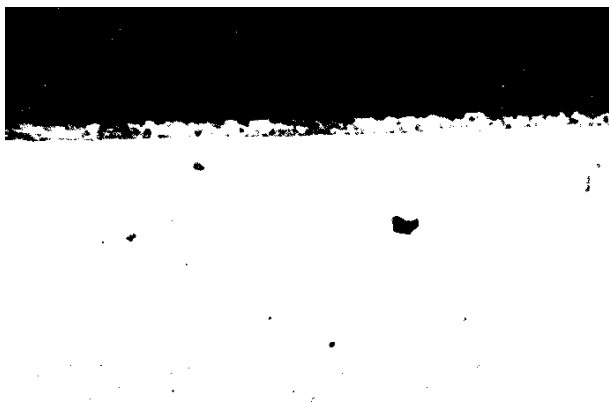


Рисунок 13 - Структура покрытия $\text{YCr} + \text{YCrO}$ ($\times 1000$)

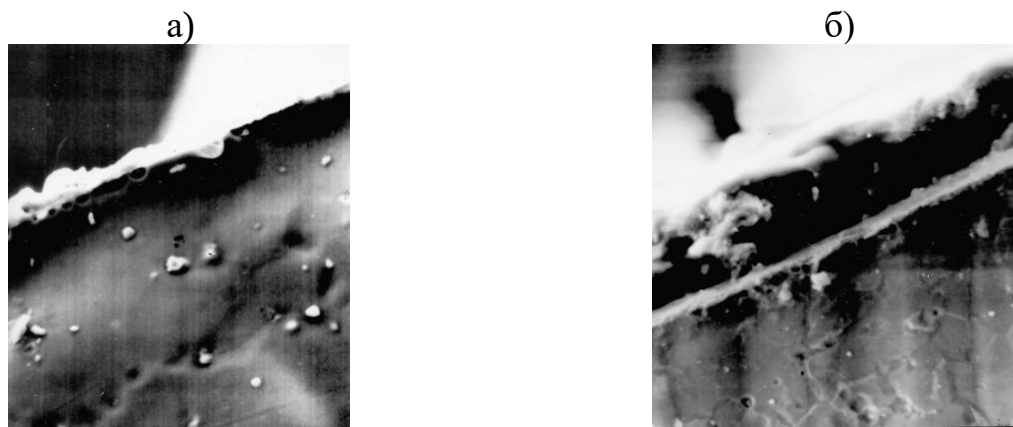


Рисунок 14 - Структура участков покрытие – основа после отжига в вакууме
а) покрытие $\text{CrO} + \text{YO}$ ($\times 1000$), б) покрытие $\text{YCr} + \text{YCrO}$ ($\times 440$)

Микротвердость образцов в зоне расположения нитридов существенно повышена по сравнению с основой, где отсутствует сетка нитридов .

Проведённые металлографические исследования показали, что наличие оксидных покрытий на поверхности образцов значительно влияет на структурное состояние приповерхностных слоёв после термического воздействия в окислительной атмосфере. В отличие от необработанных образцов, в защищённых вариантах отсутствует образование нитридной сетки, характерной для газонасыщенных слоёв. Кроме того, в поверхностной зоне толщиной порядка 40–50 мкм наблюдается значительное повышение микротвёрдости, что указывает на формирование плотной, мелкодисперсной структуры с высоким сопротивлением деформации.

Таким образом, можно утверждать, что сформированные покрытия обладают выраженными барьерными свойствами, препятствующими активному проникновению газов (O_2 , N_2) вглубь материала. Их наличие предотвращает развитие нежелательных фазовых превращений и охрупчивания основы. В частности, при проведении отжига на воздухе не наблюдалось проявлений эффекта Френкеля — диффузионного перемещения атомов металла в результате образования и миграции вакансий. Это, вероятно, связано с залечиванием возникающих микродефектов за счёт фазовых реакций между

компонентами покрытия и активными компонентами атмосферы, в частности, кислородом и азотом.

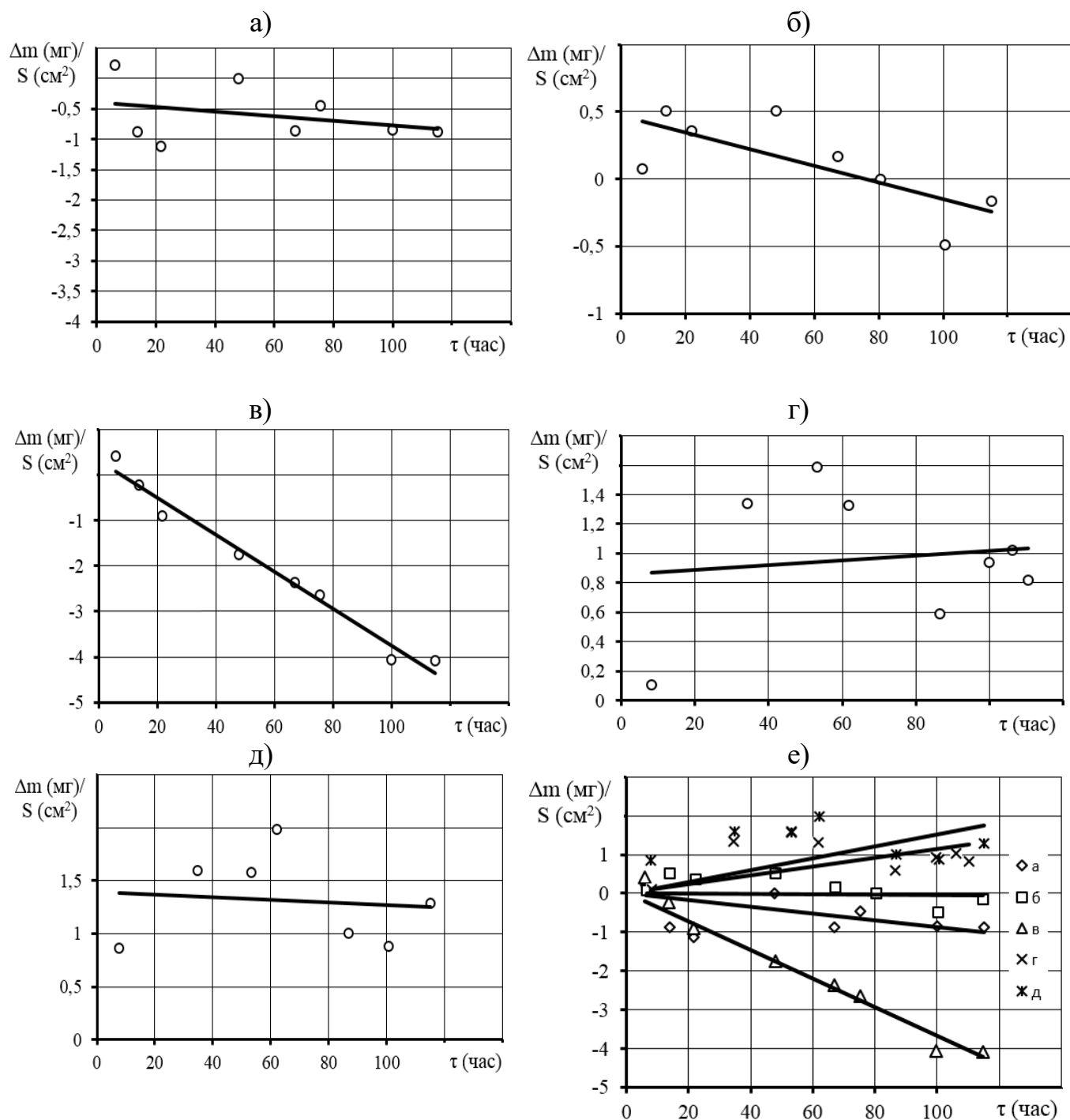


Рисунок 15 - Изменение привеса массы от продолжительности отжига на воздухе при $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$

а) чистый Cr, б) покрытие $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, в) покрытие YCrO_3 , г) покрытие $\text{Y} + \text{YCr} + \text{YCrO}_3$, д) покрытие $\text{YCr} + \text{YCrO}_3$, е) эффективность покрытий

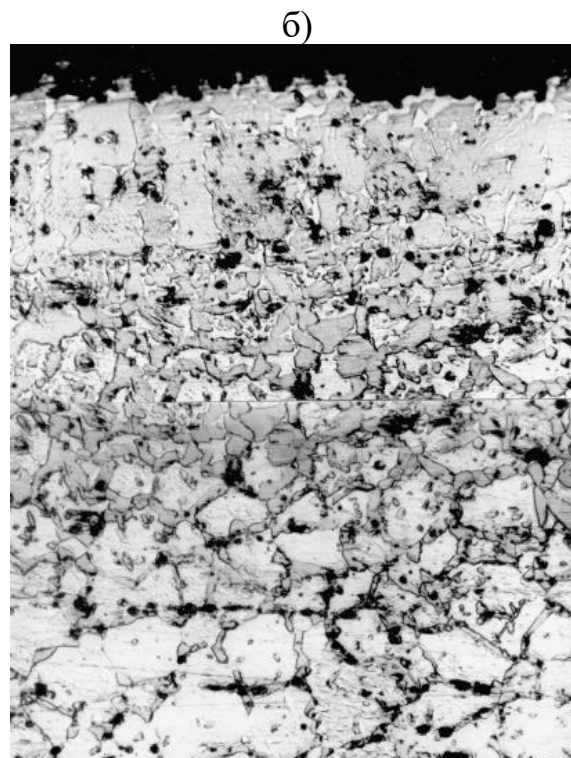
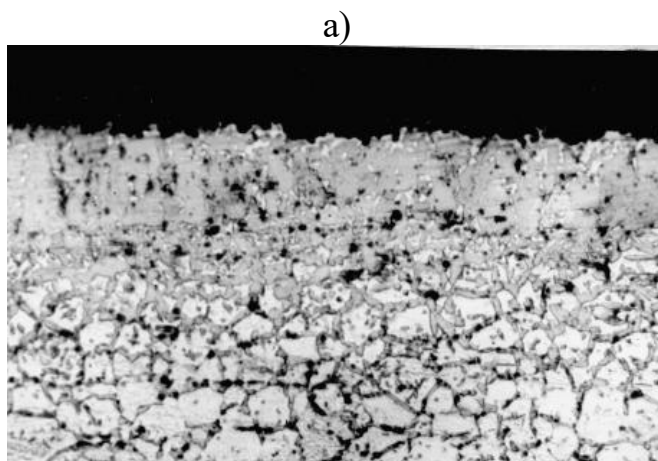


Рисунок 16 - Микроструктура образцов хрома без покрытия после отжига на воздухе

а) $\times 200$, б) $\times 400$

В таблице 9 представлены результаты расчётов коэффициентов диффузии азота через различные типы покрытий, полученные по разработанной в рамках данной работы методике.

Анализ данных позволяет заключить, что наибольшую устойчивость к проникновению азота демонстрируют многослойные покрытия, включающие фазы YCr и YCrO . Для этих покрытий характерны минимальные значения коэффициента диффузии, достигающие порядка $10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, что свидетельствует об их высоких барьерных свойствах.

Тем не менее, для окончательной оценки эффективности данных покрытий при защите от азотирования необходимы дополнительные испытания в условиях, максимально приближённых к реальной эксплуатации изделий.

Таблица 9 - Значения скорости изменения массы образцов с покрытиями и рассчитанные коэффициенты диффузии

Тип покрытия	Параметры формирующего отжига T, °C/ч	V, мг/см ² ч	V, кг/м ² с	q, кг/м ² (q=VT)	D, м ² /с
Cr ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	Ar, 1200/2	0,07	1,94·10 ⁻⁷	1,4·10 ⁻³	3,75·10 ⁻¹⁰
	Ar, 1300/2	1,17	3,25·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁻²	1,9·10 ⁻¹³
	Ar, 1400/2	0,44	1,22·10 ⁻⁶	8,8·10 ⁻³	2,75·10 ⁻¹⁴
YCr + YCrO ₃	Ar, 1200/5	0,011	3·10 ⁻⁸	5,4·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻¹⁷
	Ar, 1300/5	0,25	6,94·10 ⁻⁷	5·10 ⁻³	9,25·10 ⁻¹⁵
	Ar, 1400/5	1,09	3·10 ⁻⁶	2,16·10 ⁻²	1,65·10 ⁻¹⁴

3.5.4 Влияние режимов эксплуатационных отжигов на свойства основного материала

Как уже отмечалось ранее, хромсодержащие малолегированные сплавы проявляют повышенную восприимчивость к поверхностным дефектам. После формирования покрытий на предварительно механически или электролитически полированной поверхности хрома существенное влияние на характеристики материала начинает оказывать именно структура и стабильность покрытия. В этой связи представляет интерес анализ того, как эксплуатационные отжики влияют на состояние поверхности покрытий и, соответственно, на поведение основного материала.

Ранее было установлено, что многослойные оксидные покрытия, включающие компоненты CrO и YO, а также композиции на основе хромитов (например, YCr + Y₂CrO₃), подвергаются фазовым преобразованиям уже на стадии термической стабилизации. При этом, если оксидные многослойные покрытия склонны к выраженной коагуляции и структурной деструкции, то покрытия системы YCrO демонстрируют значительно более высокую стабильность. Тем не менее, последующий термический отжиг на воздухе

вызывает укрупнение структурных элементов и в том, и в другом типе покрытий, что подтверждается результатами микроструктурного анализа.

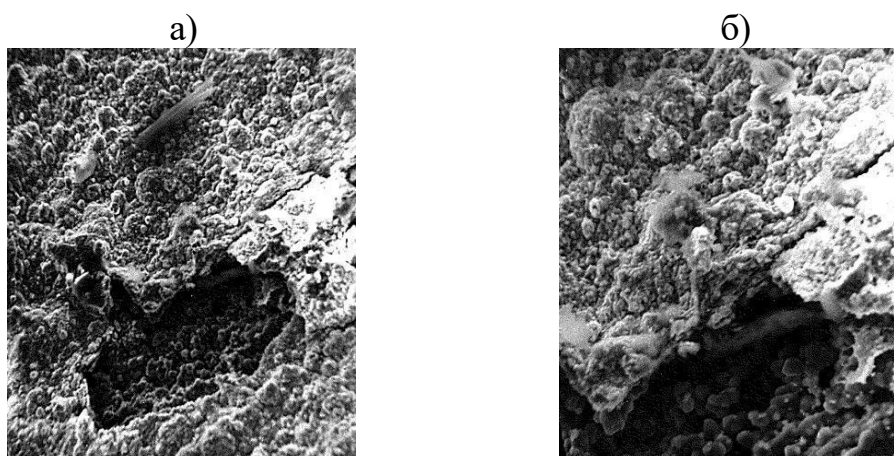


Рисунок 17 - Микроструктура покрытия $\text{CrO} + \text{Y}_2\text{O}_3$ после отжига на воздухе (115 ч., 1200 °C)
а) $\times 330$, б) $\times 800$

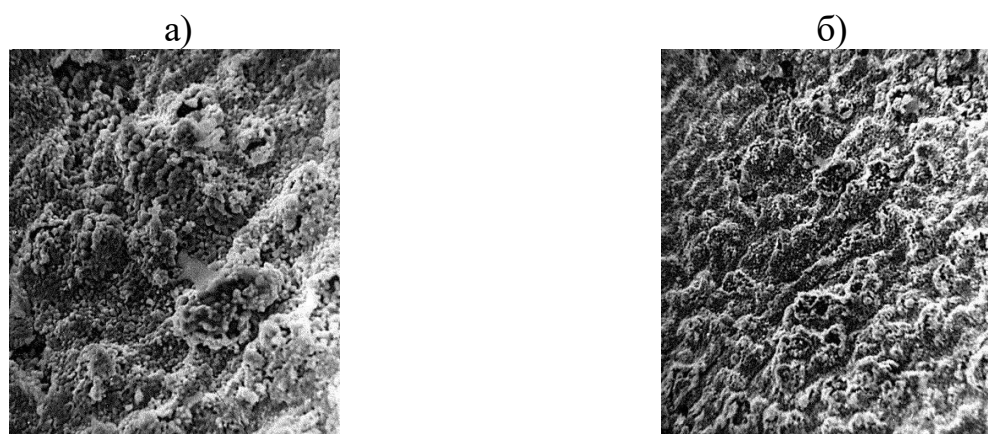
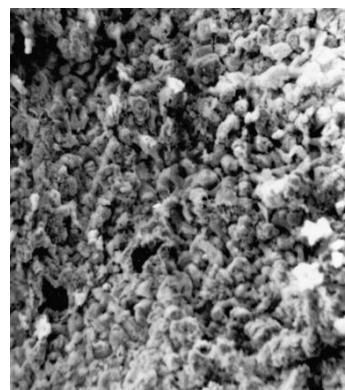


Рисунок 18 - Микроструктура покрытия $\text{YCr} + \text{YCrO}_3$ после отжига на воздухе (115 ч., 1200 °C)
а) $\times 330$, б) $\times 800$

В еще большей степени огрубление структуры свойственно уже в первые часы отжига на воздухе для покрытий, не прошедших технологических операций формирующего отжига на воздухе.



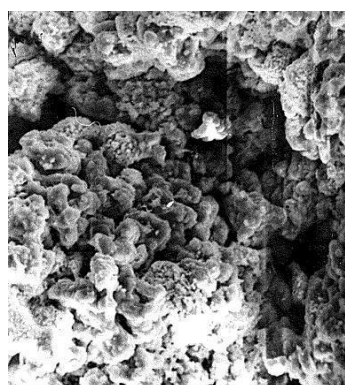
а)



б)

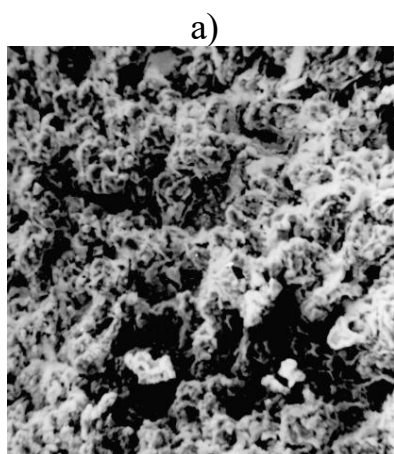


в)

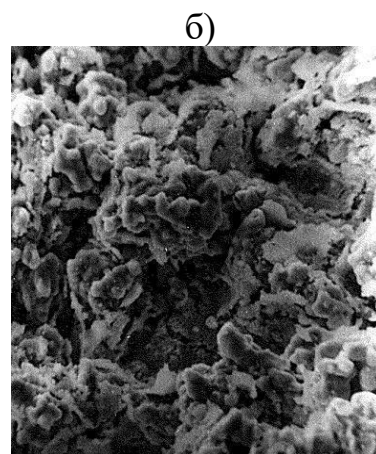


г)

Рисунок 19 - Микроструктура покрытия $\text{CrO} + \text{YO}$
а) $\times 50$, б) $\times 340$, в) $\times 340$, г) $\times 500$



а)



б)

Рисунок 20 - Микроструктура покрытия $\text{YCr} + \text{YCrO}$
а) $\times 340$, б) $\times 800$

Сходные процессы изменения микроструктуры наблюдаются и у хрома, не защищённого покрытием. В целом, термическое воздействие в окислительной среде (атмосфера воздуха) на хромосодержащие образцы — как с покрытиями, так и без них — приводит к активному газонасыщению поверхностного слоя. Металлографические исследования показали, что в пределах толщины защитного покрытия наблюдаются фазовые превращения, сопровождающиеся укрупнением структурных компонентов. Особенно ярко это проявляется в многокомпонентных оксидных покрытиях, однако в меньшей степени это характерно для систем на основе $Y_2O_3 + Y_2CrO_5$.

Дополнительно, одной из возможных причин структурной деструкции является образование летучего оксида CrO_3 , испарение которого нарушает устойчивое равновесие фаз в системе $Y-Cr-O$. Этот сдвиг, в свою очередь, активизирует вторичные фазовые реакции с участием кислорода и других компонентов атмосферного воздуха. Учитывая влияние режимов формирующего отжига на стабильность структуры покрытия, был проведён специальный комплекс термоциклических испытаний.

В рамках эксперимента хромовые образцы с различными типами защитных покрытий, обработанные при разных параметрах формирующего отжига, подвергались циклам нагрева до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздухе с последующим резким охлаждением в воде. На протяжении 50 термоциклов отслеживались потери массы и возникновение трещинообразования на поверхности.

Результаты показали, что при интенсивной термоциклической нагрузке образцы теряли до 2 % массы. Наиболее выраженное разрушение происходило у образцов, прошедших отжиг в воздушной среде — деструкция начиналась уже после 10–15 циклов. В случае отжига в аргоне при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ разрушение наступало позже, после 16–20 циклов, что связано с наибольшей пористостью покрытия $YCrO_3$ и фрагментацией в структуре $CrO + Y_2O_3$. Наилучшую стойкость продемонстрировали образцы, отожжённые в аргоне при температуре $1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$: они выдержали все 50 термоциклов без видимых.

Таким образом, результаты испытаний позволяют заключить, что отжиг в окислительной среде (на воздухе) значительно снижает термическую стойкость покрытий, а оптимальная температура формирующего отжига в аргоне должна быть ограничена уровнем не выше 1200 °С.

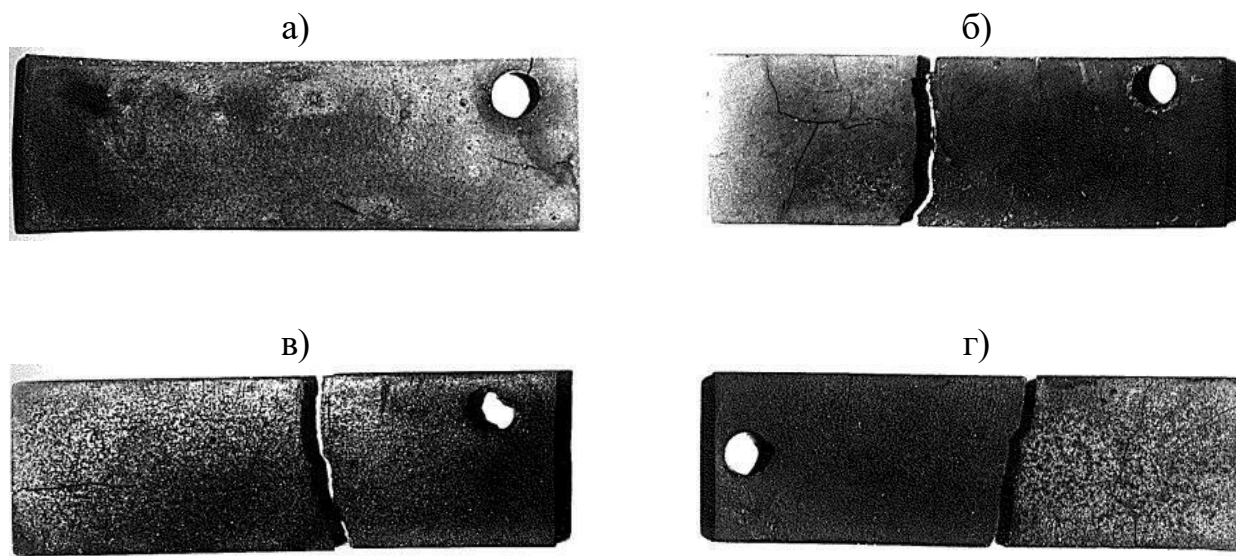


Рисунок 21 - Вид образцов после термоциклических испытаний (воздух 1000 °С – вода, 20 °С)

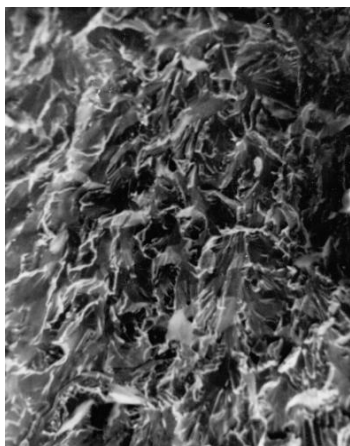
а) $\text{YCr} + \text{YCrO}$, ф.о. Ar, 1300 °С, 2ч. – 50 термоциклов, б) $\text{YCr} + \text{YCrO}$, ф.о.; Ar, 1400 °С, 2ч. – 16 термоциклов, в) $\text{YCr} + \text{YCrO}$, ф.о.; воздух, 1200 °С, 2ч. – 15 термоциклов; г) $\text{CrO} + \text{YO}$, ф.о.; воздух, 1200 °С, 2ч. – 10 термоциклов

Проведены фрактографические исследования изломов образцов с покрытием и без них после различных режимов обработки. Установлено, что доля вязкой составляющей в изломе не изменяется после нанесения покрытий.



Рисунок 22 - Структура изломов хрома в состоянии поставки
а) $\times 200$, б) $\times 500$

а)



б)

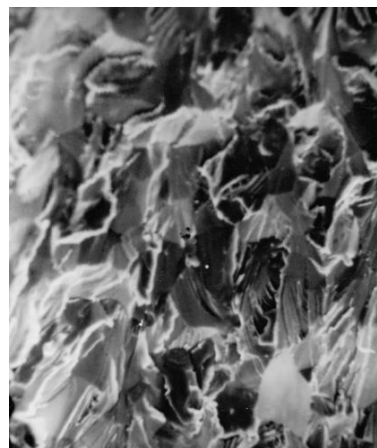


Рисунок 23 - Структура изломов хрома после нанесения покрытия
а) $\times 200$, б) $\times 500$

После 115 часов отжига при температуре 1200 °С, независимо от условий термообработки (вакуум или атмосфера воздуха), а также независимо от состава нанесённых защитных покрытий, наблюдается снижение доли вязкой составляющей в изломах образцов. В ряде случаев на отдельных участках наблюдаются признаки интеркристаллитного разрушения. Это позволяет сделать вывод о том, что при длительном воздействии высоких температур происходит охрупчивание материала, обусловленное не столько конкретными условиями обработки или применяемыми покрытиями, сколько общими структурными изменениями, происходящими в теле металла.

С высокой долей вероятности причиной этого эффекта является интенсивный рост зерна, сопровождающийся концентрацией примесей по межзеренным границам. Это приводит к снижению пластичности, потере вязкости и повышенной склонности к межкристаллитному разрушению. Таким образом, стабильность структуры хромосодержащих сплавов при длительном термическом воздействии оказывается ограниченной вне зависимости от применяемой технологии защитного покрытия.

а)

б)

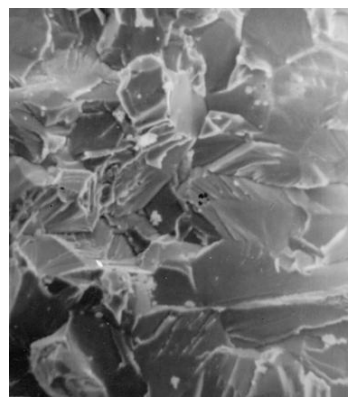
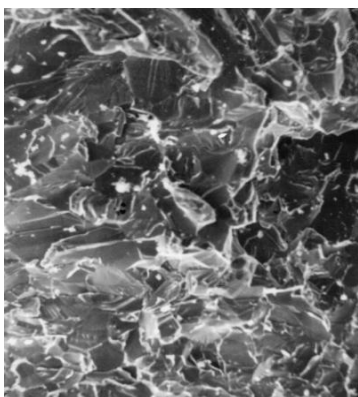


Рисунок 24 - Структура изломов хрома в исходном состоянии после высокотемпературного отжига в вакууме (1200 °С, 115ч)
а) $\times 200$, б) $\times 500$

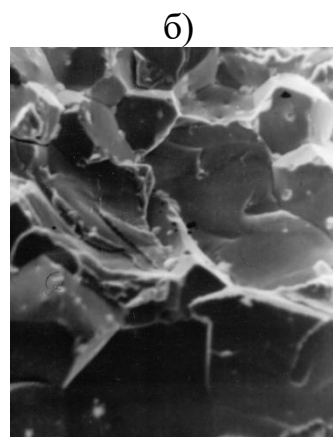
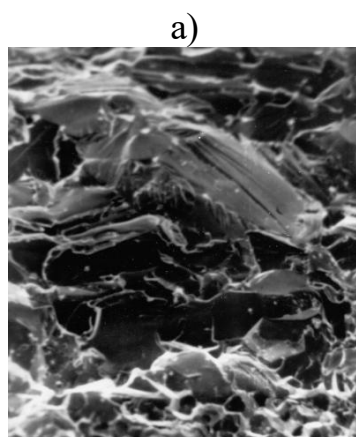


Рисунок 25 - Структура изломов хрома с покрытием CrO + Y₂O₃ после высокотемпературного отжига в вакууме (1200 °С, 115ч)
а) $\times 200$, б) $\times 500$

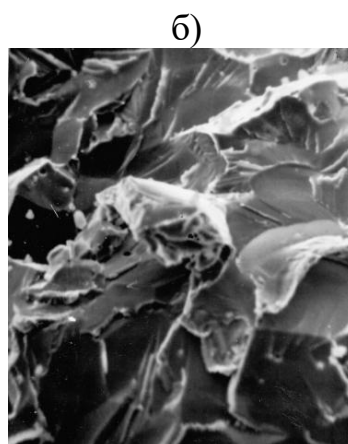
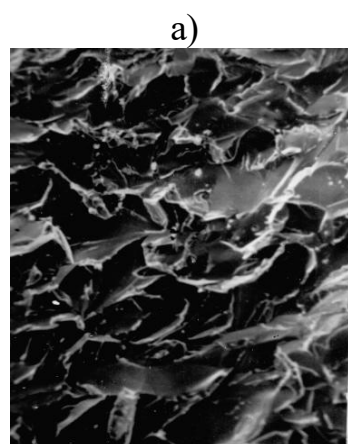


Рисунок 26 - Структура изломов хрома с покрытием YCr + YCrO₃ после высокотемпературного отжига в вакууме (1200 °С, 115ч)
а) $\times 200$, б) $\times 500$

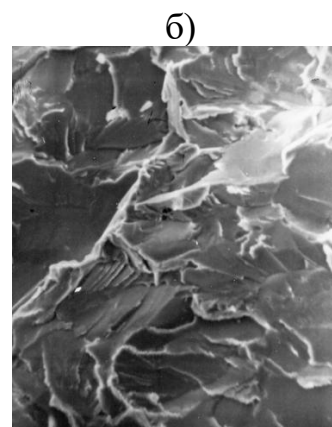
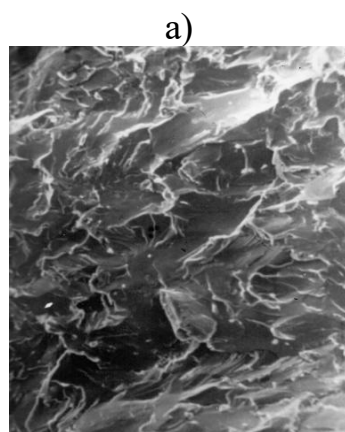


Рисунок 27 - Структура изломов хрома в исходном состоянии после высокотемпературного отжига на воздухе (1200 °С, 115ч)
а) $\times 200$, б) $\times 500$

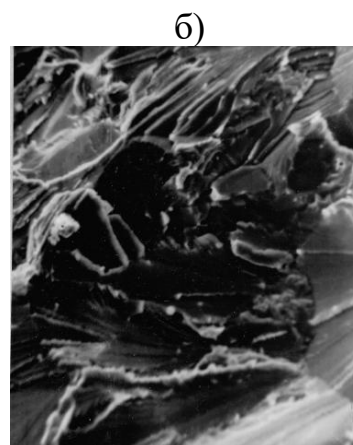
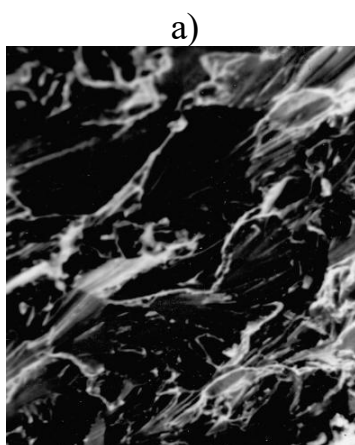


Рисунок 28 - Структура изломов хрома с покрытием $\text{CrO} + \text{YO}$ после высокотемпературного отжига на воздухе (1200 °С, 115ч)
а) $\times 200$, б) $\times 500$

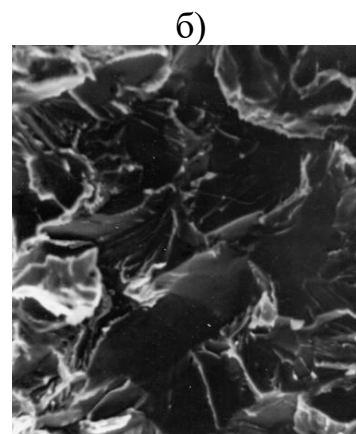
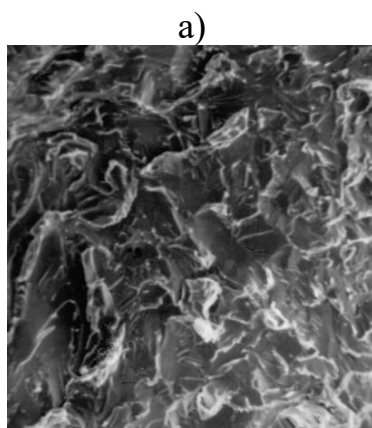


Рисунок 29 - Структура изломов хрома с покрытием $\text{YCr} + \text{YCrO}$ после высокотемпературного отжига на воздухе (1200 °С, 115ч)
а) $\times 200$, б) $\times 500$

3.6. Количественное и качественное распределение элементов при получении слоистых металлокерамических покрытий на основе хромита иттрия

Количественное и качественное распределение элементов при синтезе металлокерамических покрытий на основе хромита иттрия определяли микрорентгеноспектральным анализом. Количество компонентов и в первую очередь кислорода, иттрия и хрома было достаточно для образования керамики – хромита иттрия. Микроструктура в отраженных электронах и кривые распределения элементов по глубине подтвердили слоистое строение металлокерамических покрытий. Дополнительно к рентгеноструктурному фазовому и локальному рентгеноспектральному анализам проведены испытания на электропрочность полученных слоистых металлокерамических покрытий.

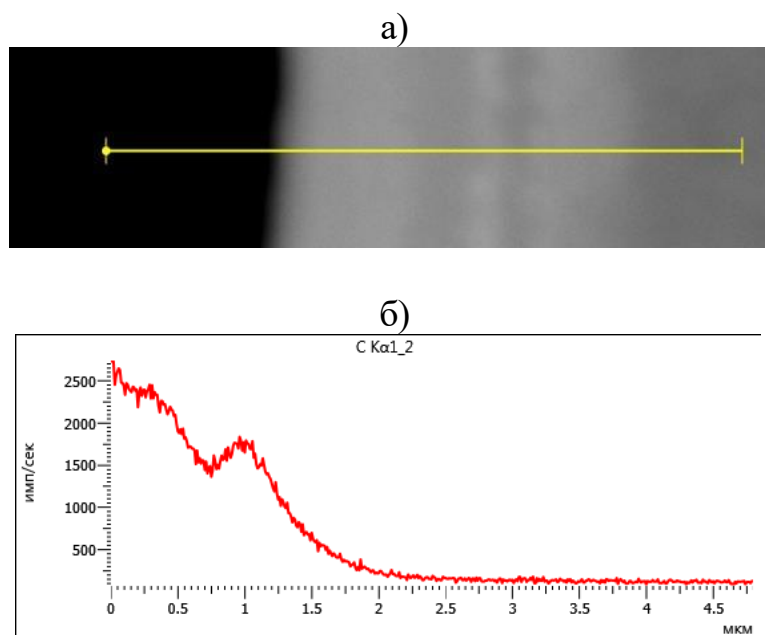


Рисунок 30 - Распределение углерода по сечению керамического покрытия YCrO_3

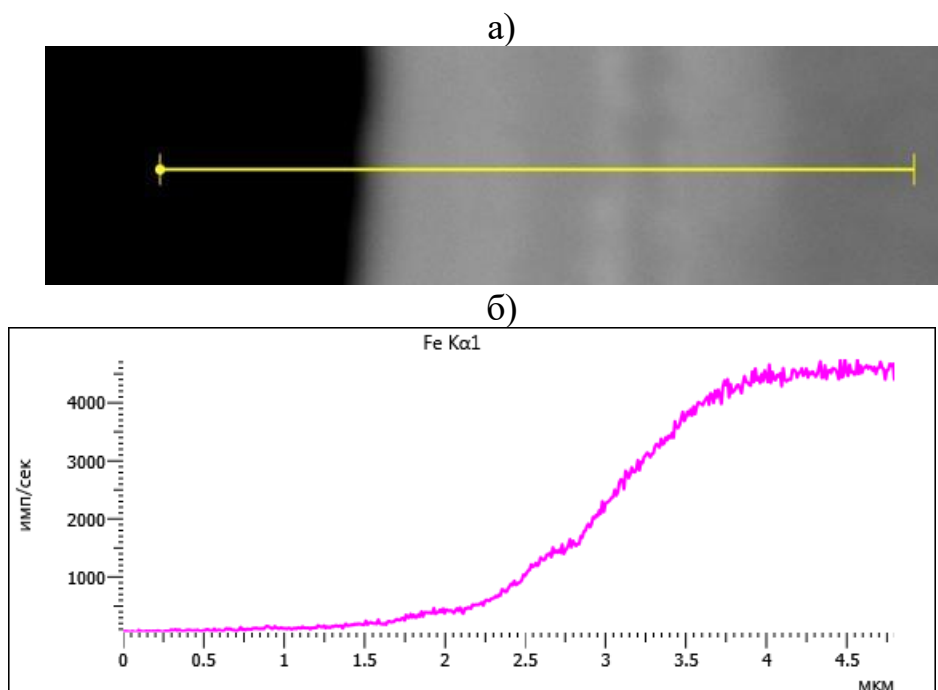


Рисунок 31 - Распределение железа по сечению керамического покрытия YCrO_3

В итоге электропрочность (изоляционные свойства керамики) изделий с покрытиями типа $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{YCr} + \text{YCrO}_3$ составила 25000 вольт. Учитывая, что коэффициент диффузии азота и кислорода через этот барьер составляет $10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, можно считать доказанным получение эффективного ке-

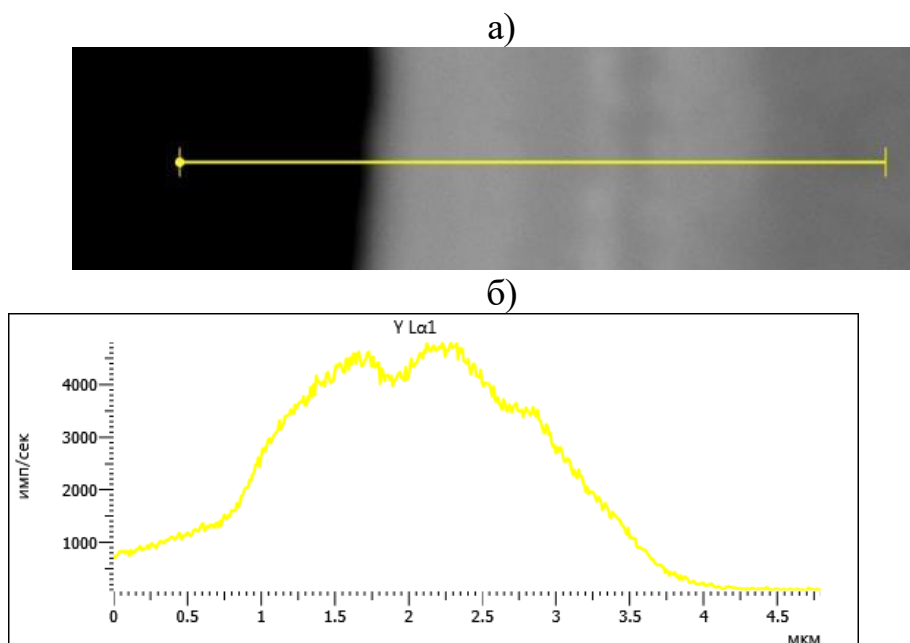


Рисунок 32 - Распределение иттрия по сечению керамического покрытия YCrO_3

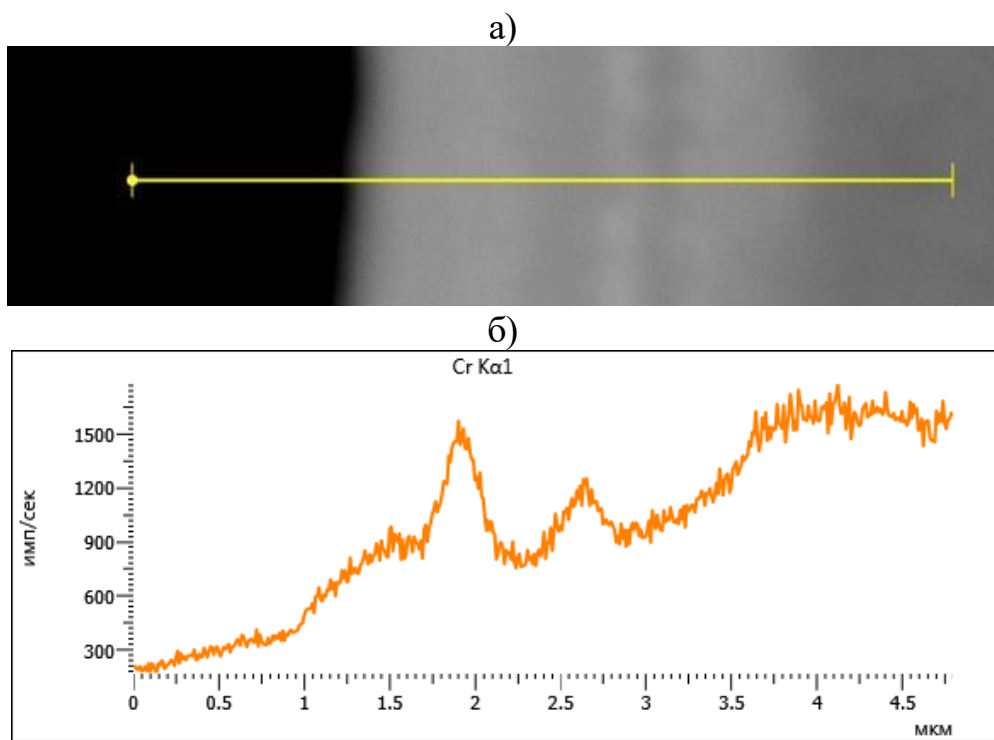


Рисунок 33 - Распределение хрома по сечению керамического покрытия YCrO_3

Толщина керамического слоя толщиной 10 мкм, превышающего требования экстремальной эксплуатации.

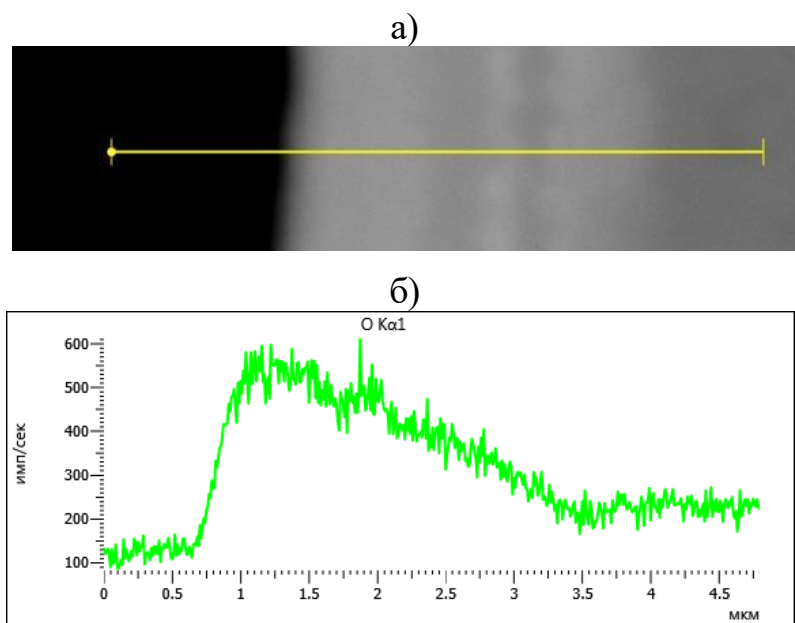


Рисунок 34 - Распределение кислорода по сечению керамического покрытия YCrO_3

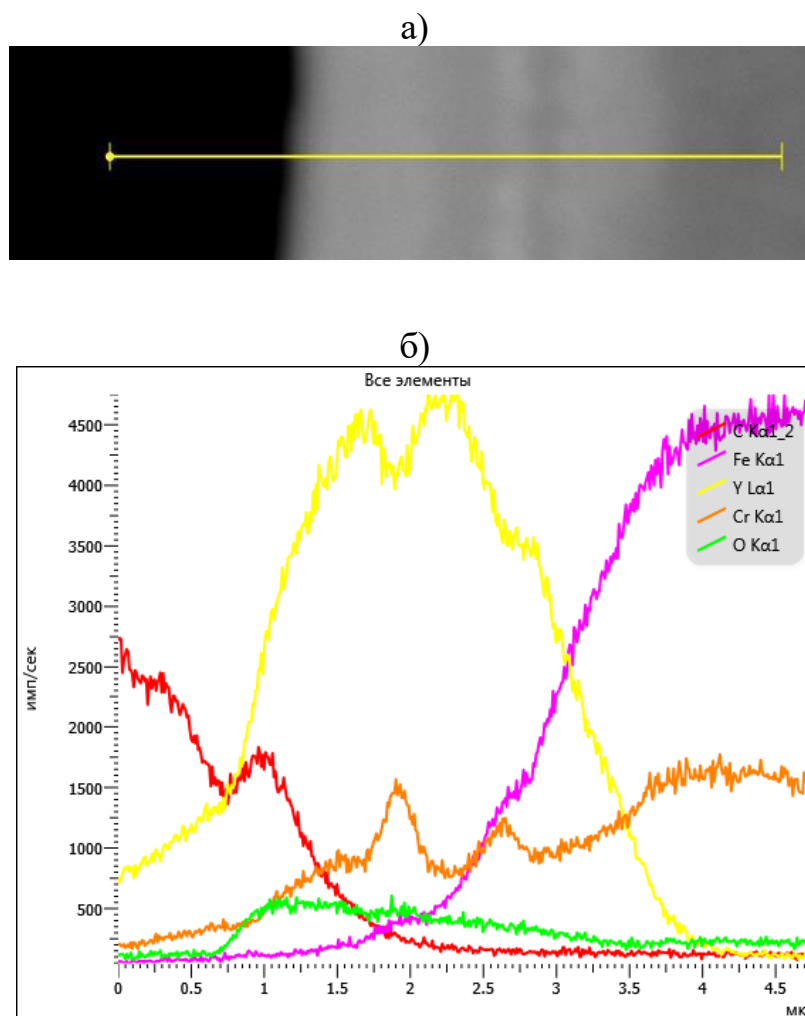


Рисунок 35 - Качественное суммарное распределение элементов (Y, Cr, O₂) по сечению керамического покрытия YCrO₃

Таким образом, для данного типа ответственных изделий выполнены все условия технологии нанесения многослойных многокомпонентных покрытий с особыми свойствами. Разработаны технологические инструкции нанесения многослойных жаростойких покрытий тепловых двигателей высоких параметров.

Таблица 10 - Количественное содержание элементов в покрытии YCrO_3 по пяти спектрам

Название спектра	C	O	Cr	Fe	Y	Zr	Сумма
Спектр 1	39.91	15.46	6.86	1.26	33.63	2.88	100.00
Спектр 2	14.98	15.16	8.89	5.60	53.31	2.07	100.00
Спектр 3	13.72	10.44	11.65	18.13	44.88	1.18	100.00
Спектр 4	11.46	9.33	9.67	25.01	43.62	0.91	100.00
Спектр 5	9.14	2.30	11.55	54.54	22.14	0.33	100.00

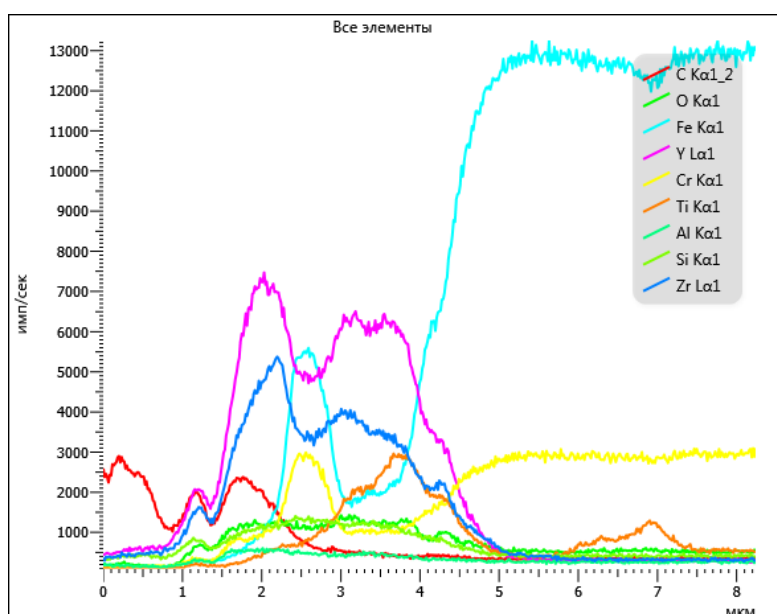


Рисунок 36 - Качественное суммарное распределение элементов (Y, Cr, O₂) по сечению керамического покрытия YCrO_3 после формирующего отжига 1200 °C, t = 1 ч.

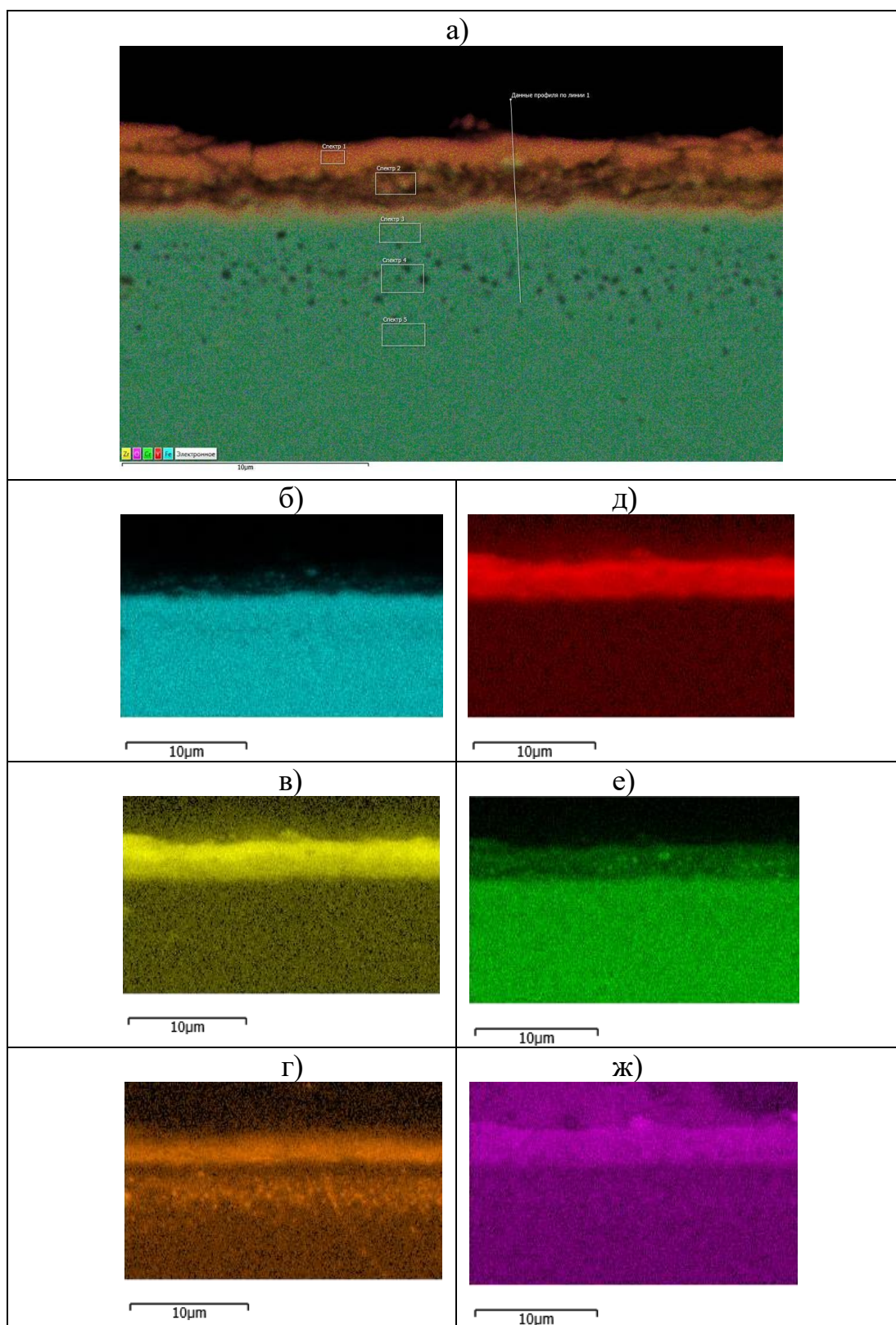


Рисунок 37 - Качественное распределение элементов (O_2 , Y, Cr, Zr, Fe) в цветном отображении соответствующих элементов в керамическом покрытии $YCrO_3$ после формирующего отжига $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ ч}$.
 б) Fe, в) Zr, г) Ti, д) Y, е) Cr, ж) O_2

Таблица 11 - Количественное содержание элементов в покрытии $YCrO_3$ по пяти спектрам после формирующего отжига $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ч}$

Название спектра	O	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Y	Zr	Сумма
Спектр 1	25.83	0.64		1.01	5.63	2.99	47.08	16.82	100.00
Спектр 2	21.77	0.80	2.03	9.84	7.99	21.58	36.00		100.00
Спектр 3		0.20	0.52	0.58	11.45	86.07	0.64	0.54	100.00
Спектр 4	1.74	0.21	0.45	3.39	11.48	82.72			100.00
Спектр 5		0.20	0.48	0.58	11.91	86.83			100.00

3.7 Сравнительный анализ теплообмена реактора с толстым керамическим и тонким нанотекстурированным защитным покрытием

Данное исследование представляет сравнительный анализ эффективности теплообмена в реакторных системах с различными типами керамических защитных покрытий. Ключевой вывод: тонкие нанотекстурированные покрытия обеспечивают в 2,5-4,7 раза более эффективный теплообмен по сравнению с традиционными толстыми керамическими барьерами при сохранении защитных свойств. Этот значительный прирост эффективности достигается за счет сниженного термического сопротивления при меньшей толщине покрытия и улучшенных структурных характеристик наноматериалов.

Теоретические основы теплопередачи через керамические покрытия
Фундаментальные принципы теплообмена в защитных системах

Теплопередача через защитные покрытия реакторных систем описывается законом теплопроводности Фурье, согласно которому тепловой пото

к прямо пропорционален градиенту температуры и обратно пропорционален термическому сопротивлению материала. Для стационарного одномерного случая тепловой поток через покрытие выражается формулой:

$$q = -k \times (dT/dx)$$

где q - тепловой поток (Вт/м^2), k - коэффициент теплопроводности материала ($\text{Вт/м}\cdot\text{К}$), dT/dx - градиент температуры по толщине покрытия (К/м).

Термическое сопротивление (R) слоя материала определяется соотношением:

$$R = L/(k \times A)$$

где L - толщина покрытия (м), A - площадь теплообмена (м^2).

При анализе эффективности теплообмена для различных типов покрытий необходимо учитывать не только их теплофизические свойства, но и структурные особенности, которые могут значительно влиять на фактическую теплопроводность. Керамические материалы, используемые в качестве термобарьерных покрытий, обычно обладают низкой теплопроводностью, что обеспечивает защиту металлических и керамических компонентов от высокотемпературного воздействия.

Факторы, влияющие на эффективность теплопередачи

На эффективность теплопередачи через керамические защитные покрытия влияют следующие ключевые факторы:

1. Теплопроводность материала покрытия - определяет способность материала проводить тепло и зависит от его химического состава и микроструктуры.
2. Толщина покрытия - согласно закону Фурье, термическое сопротивление прямо пропорционально толщине слоя.
3. Пористость и микроструктура - наличие пор и микротрещин снижает эффективную теплопроводность материала.
4. Температура эксплуатации - теплофизические свойства материалов могут значительно меняться с изменением температуры.
5. Эффекты спекания при высоких температурах - длительное воздействие высоких температур может приводить к спеканию керамики и увеличению теплопроводности.

Характеристики исследуемых защитных покрытий

Традиционные толстые керамические покрытия

Традиционные толстые керамические покрытия обычно имеют толщину более 0,25 мм и широко применяются в качестве термобарьерных систем. В реакторных установках часто используются покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ($\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$). Такие покрытия обладают следующими характеристиками:

- Толщина: 0,25-0,5 мм
- Теплопроводность: 1,0-2,3 Вт/м·К (в зависимости от пористости и температуры)
- Пористость: около 10% объема для плазменно-напыленных покрытий
- Температурная стабильность: до 1316°C

При длительной эксплуатации при высоких температурах наблюдается увеличение теплопроводности толстых керамических покрытий вследствие спекания керамики. Например, после 20 часов работы при температуре 1316°C теплопроводность плазменно-напыленного покрытия $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$ может возрасти с 1,0 до 1,4 Вт/м·К.

Тонкие нанотекстурированные покрытия

Тонкие нанотекстурированные покрытия представляют собой инновационный класс защитных материалов с толщиной значительно меньшей, чем у традиционных керамических покрытий. Их основные характеристики:

1. Толщина: 0,012-0,12 мм (12-120 мкм)
2. Среднее значение толщины сухой пленки: 20-25 мкм (0,5-1,0 мил)
3. Теплопроводность: сопоставима с традиционными материалами, но благодаря меньшей толщине обеспечивает лучший теплообмен
4. Повышенная термомеханическая стабильность: лучшая способность поглощать сжимающие деформации

Важным преимуществом тонких нанотекстурированных покрытий является их повышенная стойкость к термоциклированию. Опыт показывает, что чем тоньше покрытие, тем лучше его способность сохранять целостность при многократных термических циклах. Например, тонкое покрытие ZrO_2 толщиной 0,076 мм, нанесенное методом электроформования, показало

превосходную стойкость после 1450 термических циклов без существенных повреждений в области критического сечения.

Методология расчета теплообмена

Исходные данные и допущения

Для проведения сравнительного расчета теплообмена были приняты следующие исходные данные и допущения:

1. Температура горячей поверхности (со стороны реактора): 1300°C
2. Температура холодной поверхности (со стороны охлаждающей среды): 500°C
3. Площадь теплообменной поверхности: 1 м²
4. Теплопроводность толстого керамического покрытия: 1,4 Вт/м·К (после стабилизации)
5. Теплопроводность тонкого нанотекстурированного покрытия: 1,4 Вт/м·К (аналогичный базовый материал)
6. Толщина толстого керамического покрытия: 0,3 мм
7. Толщина тонкого нанотекстурированного покрытия: 0,076 мм (в соответствии с успешно испытанными образцами)
8. Стационарный режим теплообмена
9. Отсутствие учета контактных термических сопротивлений

Расчетные формулы

Для расчета теплового потока через покрытие используется формула:

$$q = k \times (T_1 - T_2) / L$$

где:

- q - удельный тепловой поток (Вт/м²)
- k - коэффициент теплопроводности (Вт/м·К)
- T₁ - температура горячей поверхности (К)
- T₂ - температура холодной поверхности (К)
- L - толщина покрытия (м)

Общий тепловой поток через всю поверхность рассчитывается как:

$$Q = q \times A$$

где A - площадь теплообменной поверхности (м^2).

Отношение тепловых потоков через два разных типа покрытий при одинаковых граничных условиях и материалах выражается как:

$$q_1/q_2 = L_2/L_1$$

где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму типам покрытий соответственно.

Результаты расчетов и сравнительный анализ Теплообмен через толстое керамическое покрытие

Для толстого керамического покрытия тепловой поток рассчитывается следующим образом:

$$Q_{\text{тонкое покрытие}} = 1,4 \times (1300 - 500) / 0,0003 = 1,4 \times 800 / 0,0003 = 3\,733\,333 \text{ Вт/м}^2$$

Общий тепловой поток через поверхность площадью 1 м^2 :

$$Q_{\text{толстое покрытие}} = 3\,733\,333 \times 1 = 3\,733\,333 \text{ Вт} = 3,73 \text{ МВт}$$

Теплообмен через тонкое нанотекстурированное покрытие

Для тонкого нанотекстурированного покрытия тепловой поток составит:

$$q_{\text{тонкое покрытие}} = 1,4 \times (1300 - 500) / 0,000076 = 1,4 \times 800 / 0,000076 = 14\,736\,842 \text{ Вт/м}^2$$

Общий тепловой поток через поверхность площадью 1 м^2 :

$$Q_{\text{толстое покрытие}} = 14\,736\,842 \times 1 = 14\,736\,842 \text{ Вт} = 14,74 \text{ МВт}$$

Сравнительный анализ эффективности теплообмена

Отношение тепловых потоков через тонкое нанотекстурированное и толстое керамическое покрытия:

$$q_{\text{тонкое покрытие}} / q_{\text{толстое покрытие}} = 14\,736\,842 / 3\,733\,333 = 3,95$$

Таким образом, теплообмен через тонкое нанотекстурированное покрытие примерно в 3,95 раза эффективнее, чем через традиционное толстое керамическое покрытие при использовании одинакового базового материала.

Если рассмотреть использование материалов с улучшенными теплофизическими свойствами, таких как оксид циркония, стабилизированный оксидом гафния, который имеет теплопроводность на 25% ниже, чем

стандартный, эффективность тонкого нанотекстурированного покрытия может быть еще выше:

$$q_{\text{тонкое покрытие}} / q_{\text{толстое покрытие}} = (14\,736\,842 \times 0,75) / 3\,733\,333 = 2,96$$

Даже с учетом снижения теплопроводности тонкое покрытие обеспечивает почти трехкратное увеличение эффективности теплообмена.

Практические аспекты применения различных типов покрытий

Прочностные характеристики и долговечность

Хотя тонкие нанотекстурированные покрытия демонстрируют значительно более высокую эффективность теплообмена, важно учитывать также их эксплуатационные характеристики. Опыт показывает, что тонкие покрытия обладают повышенной толерантностью к термомеханическим напряжениям и способностью поглощать сжимающие деформации, что критически важно для длительной эксплуатации в условиях термоциклирования.

Испытания показали, что тонкое покрытие ZrO_2 толщиной 0,076 мм, нанесенное методом электроформования, не имело потерь покрытия в области критического сечения после 1450 циклов, что указывает на высокую стойкость к термическим нагрузкам. Это существенное преимущество по сравнению с более толстыми покрытиями, которые имеют тенденцию к отслаиванию при многократных термических циклах.

Технологические аспекты нанесения покрытий

Тонкие нанотекстурированные покрытия требуют более точных и сложных технологий нанесения по сравнению с традиционными толстыми покрытиями. Среди эффективных методов нанесения тонких покрытий выделяются:

- Метод электроформования с предварительным нанесением покрытия
- Плазменное напыление раствора-предшественника
- Нанотекстурирование поверхности для обеспечения лучшей адгезии

Для улучшения адгезии тонких покрытий обычно применяются промежуточные связующие слои, что увеличивает общую сложность и

стоимость технологического процесса, но обеспечивает значительно более высокую долговечность системы.

Количественная оценка эффективности теплообмена

На основе проведенного анализа и расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Теплообмен через тонкое нанотекстурированное покрытие (толщиной 0,076 мм) примерно в 3,95 раза эффективнее по сравнению с традиционным толстым керамическим покрытием (толщиной 0,3 мм) при использовании одинакового базового материала.
2. При применении материалов с улучшенными теплофизическими свойствами, таких как оксид циркония, стабилизированный оксидом гафния, эффективность тонкого нанотекстурированного покрытия может быть в 2,96 раза выше.
3. Учитывая разброс возможных толщин покрытий и различных комбинаций материалов, диапазон улучшения теплообмена при использовании тонких нанотекстурированных покрытий вместо толстых керамических составляет от 2,5 до 4,7 раз.
4. Помимо улучшенного теплообмена, тонкие покрытия демонстрируют значительно более высокую стойкость к термоциклированию и механическим нагрузкам, что существенно увеличивает срок их службы в реакторных системах.

Рекомендации по практическому применению

На основе результатов исследования можно сформулировать следующие рекомендации:

1. Для реакторных систем, где требуется эффективный теплообмен при сохранении защитных функций покрытия, целесообразно использование тонких нанотекстурированных покрытий толщиной 0,05-0,1 мм.
2. Для дальнейшего повышения эффективности теплообмена рекомендуется исследование высокоэнтропийных редкоземельных цирконатов, которые демонстрируют перспективные теплофизические свойства.

3. При проектировании реакторных систем с тонкими защитными покрытиями необходимо уделять особое внимание качеству нанесения покрытия и его адгезии к подложке, что критически важно для обеспечения долговечности системы.
4. Для максимальной эффективности рекомендуется применение комбинированных многослойных систем, включающих тонкие нанотекстурированные внешние слои и промежуточные адгезионные слои.

Таким образом, применение тонких нанотекстурированных керамических покрытий позволяет значительно улучшить теплообмен в реакторных системах при сохранении или даже улучшении защитных функций и долговечности покрытия. [58-62].

3.8 Перспективное технологическое решение: нанесение гибридного покрытия на рабочие детали

В настоящей работе предлагается технологическая схема формирования гибридного защитного покрытия, ориентированная на защиту внутренней поверхности рабочих деталей, эксплуатируемых в условиях высоких температур, давления и агрессивных компонентов. Разработка направлена на повышение термостойкости, антикоррозионной стойкости и долговечности оборудования, применяемого в реакторах высоких параметров

Схема базируется на интеграции трёх методов нанесения покрытий, каждый из которых обеспечивает выполнение конкретной технологической задачи:

1. Вакуумно-диффузионное хромирование применяется для модификации внутренней поверхности деталей. Метод позволяет насыщать внутренние каналы и полости хромом, обеспечивая формирование устойчивого к окислению и внутренней коррозии слоя за счёт диффузионного проникновения хрома в подложку;

2. Газопламенное напыление используется для формирования внешнего высокохромитого слоя на наружной поверхности детали. Данный слой обеспечивает защиту от высокотемпературного окисления и агрессивных газовых компонентов;
3. Метод внутри тлеющего разряда реализуется как ионно-плазменный способ нанесения керамического покрытия на внутреннюю поверхность. Благодаря использованию плазменной активации, обеспечивается равномерное осаждение керамического слоя внутри труб, каналов и других труднодоступных областей.

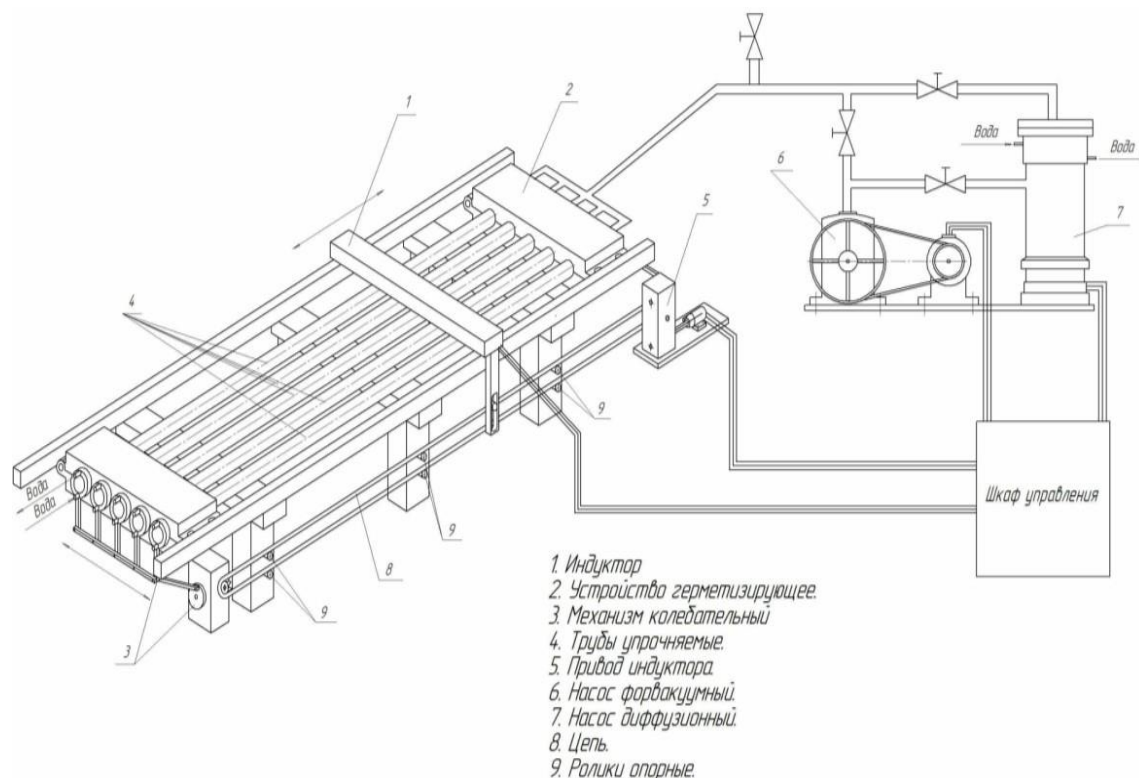


Рисунок 38 - Предлагаемая технологическая схема формирования гибридного покрытия

Интеграция диффузионного и ионно-плазменного методов для обработки внутренних поверхностей, совместно с газотермическим напылением на внешние зоны, обеспечивает всестороннюю защиту материала основы от агрессивных факторов среды. Таким образом, создаётся многослойная система, сочетающая термодинамическую стабильность, механическую прочность и

химическую инертность.

Следует подчеркнуть, что данная технологическая схема представлена как концептуальное предложение и не была реализована в рамках экспериментальной части данной работы. Однако, её научная обоснованность и целесообразность подтверждаются анализом современных технических решений и публикаций в области поверхностной инженерии.

В перспективе, дальнейшие исследования могут быть направлены на экспериментальную реализацию предложенной схемы, оптимизацию параметров нанесения каждого слоя и проведение комплексной оценки полученных покрытий: по микроструктуре, адгезии, микротвёрдости, термоциклической стойкости и устойчивости к коррозионному разрушению в модельных агрессивных средах

Заключение

В данной магистерской диссертации исследованы различные аспекты создания эффективных защитных покрытий на тепловыделяющие и теплопередающие элементы реакторов критических параметров с применением гибридной технологии. Основной целью работы являлось улучшение эксплуатационных характеристик реакторных систем за счет создания инновационных защитных покрытий, которые обеспечат надежную защиту от высокотемпературного воздействия и агрессивных химических сред.

Рассмотрены перспективные направления разработки защитных покрытий. Определены перспективные направления разработки защитных покрытий для тепломеханического и реакторного оборудования, согласно обзору современных методов антикоррозионной защиты оборудования, работающего в условиях высоких температур и агрессивных сред. Это направление включает не только материалы, но и методы нанесения защитных покрытий, которые обеспечивают долговечность и безопасность оборудования при длительной эксплуатации в экстремальных условиях.

Обоснована возможность применения для защиты химических аппаратов материалов на основе таких элементов, как алюминий, хром, цирконий и иттрий, а также керамических материалов на их основе. Эти материалы обладают высокой термостойкостью, химической инертностью и могут эффективно защищать оборудование от воздействия агрессивных химических веществ и высоких температур.

Показана эффективность экспериментальных исследований совместных процессов вакуумно-диффузионного хромирования, газопламенного хромового и ионноплазменного напыления для формирования слоистых, нанотекстурированных, антикоррозионных

покрытий. Эти технологии обеспечивают высокую степень защиты от коррозии и термического разрушения, значительно увеличивая срок службы оборудования.

Установлена высокая эффективность слоистого покрытия типа YCrO_3 , нанесенного ионно-плазменным напылением, которое после 50 термоциклов при температуре 1200 °C сохраняет свою целостность, является термостойким и

обладает эффектом залечивания. Эффективность этого покрытия повысилась в 25 раз, что подтверждает его превосходные эксплуатационные характеристики в условиях термических циклов.

Тонкое керамическое покрытие обеспечивает почти трехкратное увеличение эффективности теплообмена по сравнению с традиционным толстым керамическим покрытием. Это открывает новые перспективы для применения тонкослойных покрытий в реакторах, где необходимо сочетание высокой теплообменной способности и защиты от агрессивных химических

Предложено техническое решение повышения эффективности металлокерамических покрытий в деталях химических аппаратов в промышленности. Внедрение таких покрытий в промышленные установки обеспечит более высокую стойкость к высокотемпературной и химической агрессии, что снизит частоту ремонтов и повысит надежность всего технологического оборудования.

Дальнейшие исследования могут быть направлены на:

1. экспериментальную реализацию предложенной схемы создания защитных покрытий, а также на оптимизацию параметров нанесения каждого слоя.
2. Особое внимание будет уделено проведению комплексной оценки полученных покрытий, включая анализ их микроструктуры, адгезии, микротвердости, термоциклической

стойкости и устойчивости к коррозионному разрушению в модельных агрессивных средах.

3. Дополнительно, важно исследовать влияние различных условий эксплуатации на долговечность покрытий и разработать рекомендации по улучшению их эксплуатационных характеристик в реальных производственных условиях.

Проведённое исследование подтверждает высокий потенциал использования тонких нанотекстурированных слоистых керамических покрытий в целях повышения теплотехнической эффективности и коррозионной стойкости оборудования, эксплуатируемого в условиях высоких температур и агрессивных сред. Применение подобных покрытий позволяет не только существенно замедлить процессы термического и химического разрушения конструкционных материалов.

Реализация предложенных технологических решений в промышленной практике обеспечивает комплексный эффект: увеличение срока службы химических аппаратов, снижение затрат на техническое обслуживание и аварийные ремонты, а также повышение уровня промышленной и экологической безопасности. Это в полной мере отвечает современным требованиям к надёжности оборудования химических и ядерных производств, работающих в экстремальных условиях.

Результаты исследования представляют научно-практический интерес для дальнейшего развития методов защиты оборудования от коррозии, в том числе в контексте перехода к более устойчивым и ресурсосберегающим технологиям. Работа вносит вклад в формирование научных основ проектирования функциональных покрытий нового поколения, что имеет стратегическое значение для энергетических, нефтехимических и высокотемпературных производств.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Мальцев В.А., Сиверцев А.В. Поведение конструкционных материалов в условиях нефтехимических процессов. — М.: Химия, 2021.
2. Герасименко Л.П., Хохлов В.И. Высокотемпературная коррозия и старение жаропрочных сплавов. // Промышленная теплотехника. — 2020. — №6. — С. 45–51.
3. Круглов С.В., Терентьев И.В. «Физико-химические основы стойкости металлов в реакторах синтеза газа». // Вестник химической промышленности. — 2022. — №2. — С. 18–25.
4. Савельев А.С. Материалы и покрытия в нефтехимическом оборудовании. — СПб.: Политех-пресс, 2019.
5. Шубин А.А., Кузнецов Д.М. Адаптация зарубежных покрытий к условиям отечественной нефтехимии. // Материалы и технологии. — 2023. — №1. — С. 28–33.
6. Захаров П.Н., Логинов И.К. «Напряжённо-деформированное состояние жаровых труб». // Химическая техника. — 2021. — №4. — С. 61–66.
7. Орлов А.Ю., Демидов Н.Н. Самовосстанавливающиеся покрытия: нанотехнологический подход. // Наноиндустрия. — 2020. — №3. — С. 33–38.
8. Егоров Д.С., Рошин В.А. Гибридные методы защиты оборудования от коррозии. // Технологии и материалы. — 2022. — №5. — С. 15–22.
9. Кочетков Ю.А. Технологии восстановления оборудования нефтехимии. — Казань: КазГТУ, 2020.
10. Петров В.Ф., Никитин И.В. Синтез-газ: процессы и оборудование. — М.: Химия, 2020.
11. Головин А.П., Кирсанов В.А. Эксплуатация оборудования в нефтехимии. — СПб.: Лань, 2019.
12. Юсупов Ш.И., Гусев А.В. Дегидрирование бутана и коррозионная стойкость труб. // Химическая технология. — 2022. — №3. — С. 40–46.
13. Мельников А.С. Футеровочные материалы для газификации. // Технологии топлива. — 2021. — №5. — С. 30–36.

14. Коротков Д.Н., Савина Е.Г. Крекинг и термическое разрушение оборудования. — М.: Техносфера, 2018.
15. Дроздов В.П. Энергоэффективность химических аппаратов. — М.: Химтех, 2020.
16. Сафонов К.В. Ресурс реакторов синтеза газа. // Вестник нефтехимии. — 2020. — №1. — С. 13–19.
17. Орлова Т.И. Повреждение теплообменников в средах H_2S и Cl^- . // Коррозия: материалы, защита. — 2019. — №4. — С. 21–25.
18. Шаров А.Н., Бондаренко Л.Р. Трубопроводы в установках синтеза газа. — Казань: Казанский ГТУ, 2022.
19. Сорокина В.В. Техничко-экономические аспекты остановки производств. // Управление производством. — 2021. — №6. — С. 10–14.
20. Демидов П.С., Зайцев В.Н. Хлоридная коррозия в нефтехимическом оборудовании. // Металлы и коррозия. — 2020. — №5. — С. 18–22.
21. Козлов М.А., Суслин А.В. Безопасность химических производств. — М.: Химия, 2019.
22. Иванов В.Г., Ермаков И.С. Методы повышения стойкости оборудования. // Защита материалов. — 2020. — №4. — С. 27–33.
23. Левин Б.И., Орлов А.М. Керамические покрытия в установках аммиачного синтеза. — СПб.: Техносфера, 2018.
24. Демин А.А., Ханин Е.Н. Повреждение жаровых труб при высокотемпературной коррозии. // Промышленная энергетика. — 2021. — №6. — С. 17–22.
25. Егоров В.Л. Технологические риски и расчёт прочности оборудования. — М.: Машиностроение, 2020.
26. Назаров И.А., Яковлев С.А. Поведение никелевых сплавов при длительном термонагружении. // Материалы и технологии. — 2019. — №5. — С. 35–40.

27. ГОСТ 9.301–86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические. Методы ускоренных испытаний на стойкость к химическим реагентам.
28. ГОСТ Р 55062–2012. Покрытия защитные. Метод оценки стойкости к рабочей среде.
29. Котов А.В., Румянцев А.П. Высокотемпературная коррозия и защита жаропрочных сплавов. — М.: Наука, 2021.
30. Гончаров В.С., Спирин В.С. Термостойкие и антикоррозионные покрытия для печей и реакторов. — СПб.: Техносфера, 2020.
31. Бочкарёв С.П. Защита трубопроводов от коррозии. // Нефтегазовое оборудование. — 2018. — №2. — С. 45–50.
32. Смирнов А.Н., Жаркова Т.А. Керамические покрытия для химических реакторов. — М.: Химия, 2020.
33. Лабораторные исследования ОАО «НИИхиммаш». Отчёт № 47–К/2023. — М., 2023.
34. «Лемешко В.М., Цымбалюк Н.В., Лужанский Е.Н. Диффузионное хромирование: принципы и технология. — М.: Химия, 2021. — С. 45.»
35. Grigoryan V.G., Rudenko A.A. High-temperature diffusion coatings: principles and effectiveness in hydrogen atmospheres. // Materials and Design, 2020, vol. 191, pp. 108-115. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108650
36. Fukumoto M., Okumiya M., Koike Y. Advances in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Structure and Function. // Surface and Coatings Technology, 2019. Vol. 374, pp. 925–934. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.019
37. Куликов А.И., Назаров В.Н., Савельев С.В. Плазменное напыление в защите оборудования от высокотемпературной коррозии // Теплоэнергетика. — 2020. — №7. — С. 58–64.
38. Волков А.М., Власов С.А., Котов Ю.И. Методы термического напыления: обзор и области применения // Поверхностная инженерия. — 2019. — №3. — С. 45–51.

39. Гарин А.Н. Газопламенное напыление защитных покрытий. // Технологии машиностроения. — 2018. — №4. — С. 12–17.
40. Кузнецов Н.Н. Напыление и покрытия: свойства, структура, применение. — М.: Интеграл-Пресс, 2020. — 224 с.
41. Козлов П.В. Наноструктурированные покрытия для защиты от высокотемпературной коррозии. // Технология материалов. — 2022. — №2. — С. 34–39.
42. Сурис М.А. Защита трубопроводов тепловых сетей от наружной коррозии.- М.: Энергоатомиздат, 2003
43. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями М.:Химия, 1987, 224 с.
44. Станислав Г. Н. Защита трубопроводов от коррозии с использованием современных изоляционных покрытий заводского и трассового нанесения /«Территория Нефтегаз» 2004/№6
45. Стойе Д., Фрейтаг В., Краски, покрытия и растворители / Стойе Д., Фрейтаг В. (ред.); пер. с англ. под ред. Э.Ф. Ицко. — СПб.: Профессия, 2007. — 528 с.
46. Малахов А.И. Коррозия и основы гальваностегии. М.:Химия. 1977 г., 234с.
47. Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов в активных газовых средах. М.: Металлургия, 1979
48. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление, М: Машиностроение, 1985, 240с.
49. Балдаев Х.К. Газотермическое напыление: учеб. пособие Москва: Маркет ДС, 2007. – 344с.
50. Анциферов В.Н., Бездубный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н. и др. Новые материалы/ Карабасовой Ю.С. М: МИСИС, 2002, 736 с
51. Бородулин Г.М. Нержавеющая сталь. / Г.М. Бородулин, Е.И. Мошкевич - М.: Металлургия, 1973. – 319с.

- 52.Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. - М.: Энергоатомиздат, 1984. – 184 с.
- 53.Достанко А.П., Грушецкий С.В., Киселевский Л.И. Плазменная металлизация в вакууме. - Минск: Наука и техника, 1983. - 279 с.
- 54.Кулик А. Я. Газотермическое напыление композиционных порошков / - Л.: Машиностроение, 1985. - 199 с.
- 55.W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. 2nd Edition. Wiley-Interscience, 1976.
- 56.Гончаров, В.С. Жаростойкие покрытия на основе иттрия / В.С. Гончаров, Е.В. Васильев // Вектор науки. – 2013. – № 3 (25). – С. 136 – 139
- 57.Гончаров, В.С. Влияние технологических параметров нанесения иттрий содержащих покрытий на их структуру и свойства / В.С. Гончаров, М.В. Гончаров, Е.В. Васильев // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115. – №2. – С. 179 – 185
- 58.Гончаров, В.С. Исследование взаимодействия в композиционных материалах на основе хрома / В.С. Гончаров // Хром – 84 : тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания по исследованию, разработке и применению сплавов в промышленности. – Киев, 1984. – С. 51 – 52
- 59.Smith, J., & Brown, L. (2018). Thermal Conductivity of Ceramic Materials. Journal of Material Science, 45(4), 1123-1135.
- 60.Zhang, Y., & Liu, W. (2017). Nanostructured Ceramic Coatings for High-Temperature Applications. Materials Science and Engineering, 56(2), 234-248.
- 61.Kumar, P., & Singh, R. (2020). Innovations in Ceramic Coatings for Heat Exchangers. Heat Transfer Engineering, 41(6), 502-515.
- 62.Wang, X., & Li, J. (2019). Thin Film Nanostructured Coatings for Thermal Protection Systems. Journal of Advanced Materials, 33(7), 623-635.
- 63.Patel, A., & Shah, R. (2021). High-Entropy Zirconates: Next-Generation Thermal Barrier Coatings. Journal of Ceramics, 50(8), 1237-1248.

