

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных
материалов «Прометей» имени И.В. Горынина
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

УДК 620.197.5:629.5
ГРНТИ 81.33.31

На правах рукописи



Ставицкий Олег Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ЛЕДОСТОЙКИХ АНОДОВ ДЛЯ
СИСТЕМ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СУДОВ ЛЕДОВОГО
ПЛАВАНИЯ, ЛЕДОКОЛОВ И МОРСКИХ СООРУЖЕНИЙ ДЛЯ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ НА ШЕЛЬФЕ АРКТИЧЕСКИХ МОРЕЙ**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., с.н.с.
Ю.Л. Кузьмин

Санкт-Петербург

2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	22
1.1 Применение систем катодной защиты от коррозии на судах и морских сооружениях, эксплуатирующихся в ледовых условиях и анализ факторов, ограничивающих надежность и срок службы анодов.....	22
1.2 Рабочий электрод анода.....	28
1.3 Изоляционная основа анода.....	38
1.4 Конструктивная прочность ледостойкого анода.....	48
Выводы по главе 1 и постановка задач исследования.....	56
Глава 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	58
2.1 Разработка и исследование платино-ниобиевых электродов для ледостойких анодов.....	58
2.1.1 Исследование микроструктуры платинового покрытия.....	60
2.1.1.1 Метод оптической металлографии.....	61
2.1.1.2 Метод дифракции обратно отраженных электронов.....	62
2.1.1.3 Рентгеноструктурный анализ.....	62
2.1.2 Исследование равномерности напыления платинового покрытия...	62
2.1.2.1 Гравиметрический анализ.....	63
2.1.2.2 Металлографические исследования.....	64
2.1.2.3 Метод рентгенофлуоресцентного анализа.....	64
2.1.3 Электрохимические исследования.....	65
2.1.3.1 Атомно-эмиссионный спектральный анализ.....	68
2.1.3.2 Весовой метод.....	69
2.1.4 Исследование поляризуемости анодного материала.....	70

2.1.5	Исследование микротвердости платинового покрытия.....	71
2.1.6	Склерометрические исследования.....	71
2.1.7	Исследование надежности платино-ниобиевых рабочих электродов при плотности анодного тока 5000 А/м ²	72
2.2	Разработка и исследование высокопрочного хлоростойкого композиционного материала для изоляционных основ ледостойких анодов...	73
2.2.1	Исследование химической стойкости резин по изменению массы...	77
2.2.2	Исследование химической стойкости резин по изменению упругопрочностных свойств при растяжении.....	78
2.2.3	Исследование химической стойкости резин по изменению прочности связи в соединениях с металлами и стеклопластиком.....	81
2.2.4	Исследование изменения механических свойств стеклопластика марки СТЭТ-1 в хлорированной морской воде.....	82
2.3	Разработка и исследование конструктивной защиты ледостойких анодов от разрушающего воздействия льда.....	83
2.3.1	Методы исследования электрокоррозии титана.....	87
2.3.1.1	Исследование поведения титанового листа в электрическом поле анода.....	87
2.3.1.2	Исследование потенциала пробоя титановых образцов.....	87
2.3.1.3	Исследование порогового напряжения открытия диодных цепочек.....	88
2.3.1.4	Исследование катодного наводораживания защитного титанового листа анода.....	89
2.3.1.5	Исследование твердости и микротвердости.....	90
	Выводы по главе 2.....	91
Глава 3	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО СПОСОБОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ НА НИОБИЕВУЮ ПОДЛОЖКУ.....	92
3.1	Определение равномерности нанесения платины.....	93
3.2	Определение микроструктуры платинового покрытия.....	98

3.3	Определение рабочего потенциала и поляризуемости платинового покрытия.....	101
3.4	Определение адгезионной прочности платинового покрытия с ниобиевой подложкой.....	103
3.5	Определение микротвердости платинового покрытия.....	108
3.6	Определение анодной скорости растворения платинового покрытия....	109
3.7	Разработка технологии нанесения платинового покрытия на ниобиевые электроды методом магнетронного распыления.....	113
3.8	Испытания платино-ниобиевых рабочих электродов, полученных магнетронным способом.....	118
	Выводы по главе 3.....	119
Глава 4	РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО ХЛОРОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ОСНОВ АНОДОВ.....	121
4.1	Определение химической стойкости резин в хлорированной морской воде.....	122
4.1.1	Изменение массы резиновых образцов.....	123
4.1.2	Изменение упругопрочностных свойств резиновых образцов при растяжении.....	127
4.1.3	Изменение прочности связи резинометаллических соединений.....	133
4.2	Выбор хлоростойкой резиновой смеси для использования в качестве материала плакирующего слоя изоляционных основ анодов.....	137
4.3	Изменение механической прочности стеклопластика марки СТЭТ-1 с плакирующим резиновым слоем после воздействия хлорированной морской воды.....	143
4.4	Изготовление образцов изоляционных основ с хлоростойким покрытием.....	144
4.5	Испытания изоляционных основ с хлоростойким покрытием.....	147
	Выводы по главе 4.....	151
Глава 5	РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТРУКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ ЛЕДОСТОЙКИХ АНОДОВ ОТ РАЗРУШАЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛЬДА.....	153

5.1	Определение анодных и катодных участков на титановом листе в электрическом поле анода.....	154
5.2	Изменение потенциала пробоя с увеличением чистоты титана.....	157
5.2.1	Определение потенциала пробоя титанового сплава ПТ-3В.....	158
5.2.2	Определение потенциала пробоя титана марки ВТ1-0.....	159
5.2.3	Определение потенциала пробоя титана марки ВТ1-00.....	161
5.2.4	Определение потенциала пробоя йодидного титана.....	161
5.3	Определение потенциала пробоя титана с модифицированной поверхностью.....	162
5.3.1	Гальванически оксидированный титан марки ВТ1-0.....	163
5.3.2	Термически оксидированный титан марки ЗМ.....	164
5.3.3	Титана марки ВТ1-0, обработанный лазерным лучом.....	166
5.3.4	Титан марки ВТ1-0 с детонационным покрытием.....	167
5.4	Выбор способа защиты титанового листа анода от электрокоррозии....	168
5.5	Исследование способа предотвращения пробоя титана с помощью диодных цепочек.....	171
5.6	Определение наводораживания защитного титанового листа анода в реальных условиях эксплуатации.....	173
	Выводы по главе 5.....	177
	Глава 6 ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	178
	Выводы по главе 6.....	185
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	186
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	189
	Приложение 1 Акт внедрения (АО «ЦКБ МТ «Рубин»).....	200
	Приложение 2 Акт внедрения (АО "ЦМКБ "Алмаз").....	201

ВВЕДЕНИЕ

Экономический потенциал, связанный с крупными запасами природных и биологических ресурсов, логистические преимущества Северного морского пути, обеспечивающего сокращение протяженности путей из Европы и Америки в порты Юго-Восточной Азии и геостратегическое значение ознаменовали на рубеже XX–XXI веков трансформацию Арктики в объект притяжения интересов ведущих государств [1]. Россия, как арктическое государство, обладающее самой протяженной северной береговой линией, в целях развития и экономической безопасности активно развивает свою деятельность в этом регионе. Проводится интенсивное изучение арктического бассейна, планируется значительное увеличение комплекса экспедиционных исследований и широкомасштабное натурное изучение природной среды, физических и гидробиологических процессов в высокоширотных районах Арктики [2].

С постепенной выработкой традиционных запасов нефти и газа на суше, ресурсы арктического шельфа, где сосредоточено около 4/5 общих углеводородных ресурсов континентального шельфа страны и являющегося перспективным с точки зрения открытия крупных месторождений, составляют основной резерв стабильного развития нефтегазового комплекса России [3]. Согласно проекту «Программы разведки континентального шельфа и разработки его минеральных ресурсов» к 2030 за счет разработок не менее 16-17 уже открытых и новых морских (прибрежно-морских) месторождений шельфа, добыча нефти и газа должна достигнуть 66,2 млн. тонн, а газа – 231 млрд. м³ [4].

Масштабность поставленных исследовательских и промышленных задач требует применения ледоколов нового поколения, в том числе атомных, судов ледового плавания, стационарных и плавучих морских платформ для нефтегазодобычи, вспомогательных судов и других объектов морской техники, способных длительное время эксплуатироваться в экстремальных природно-климатических условиях. Долговечность,

надежность и экологическая безопасность этих металлоконструкций во многом определяется возможностью обеспечения их эффективной и долговременной защитой от коррозии.

В связи со специфическими условиями при эксплуатации объектов морской техники в морях северных широт создается коррозионная ситуация во много раз более опасная, чем где-либо в мировом океане. Несмотря на низкие температуры моря арктического бассейна являются крайне агрессивной средой. Понижение температуры способствует увеличению растворимости кислорода в морской воде [5]. Как следствие это приводит к увеличению скорости катодной составляющей электрохимической реакции, протекающей на поверхности корпусной стали.

Лед, сковывающий большую часть времени высокоширотные моря, оказывает интенсивное механическое воздействие на корпус морского сооружения, что отрицательно сказывается на коррозионной стойкости металлических материалов. Разрушение ледового поля и хаотичное движение всплывающих и соударяющихся о корпус льдин приводит к резкому изменению гидродинамических условий непосредственно у поверхности металлической обшивки корпуса. При механическом взаимодействии лёд-металл происходит увеличение электрохимической неоднородности обшивки корпуса за счет электрических процессов, возникающих при разломе льдов [11]. В результате трения льда о корпус металлоконструкции происходит активация металла, смещение его потенциала в отрицательную сторону от стационарного значения и, следовательно, ускорение коррозионных процессов [12].

Несмотря на меньшую соленость льдов по сравнению с морской водой (максимальная соленость от 10⁰/₀₀ до 18⁰/₀₀ у однолетних, а в многолетних она практически равна нулю) в условиях быстрого замерзания при достаточно низких температурах в межкристаллитных прослойках молодых льдов образуется концентрированный рассол солей эвтектического состава. При их разломе о корпус морского объекта наружная обшивка находится как бы в жидкости, соленость которой гораздо выше равновесной, что приводит к увеличению интенсивности коррозионных процессов [13]. Также нельзя исключать чисто абразивное воздействие трущегося о корпус льда, обладающего довольно высокой твердостью, которая увеличивается с понижением температуры (от 30% твердости алмаза при -15⁰С до 40% при -30⁰С) [14].

Таким образом, при эксплуатации металлоконструкций в арктических морях и одновременном воздействии на стальную обшивку агрессивной морской воды и движущегося льда, их корпуса подвергаются интенсивным коррозионным и коррозионно-эрозионным разрушениям. Скорость коррозии возрастает более, чем в 10 раз по сравнению с обычными условиями эксплуатации, меняется ее характер с равномерной на язвенный, на металлической обшивке образуются сплошные коррозионные поражения с острыми кромками различной глубины, приводящие к резкому увеличению шероховатости корпуса сооружения (так называемая «тёрка») [15].

Как показывает опыт эксплуатации атомных ледоколов, такое состояние корпуса приводит к возрастанию степени облипания корпуса снежно-ледяной массой, снижению ледопроеходимости, связанное с увеличением коэффициента трения между льдом и корпусом, и увеличению расхода топлива [16]. В случае со стационарными сооружениями повышенная шероховатость подводной части корпуса создает дополнительную нагрузку на конструкцию вследствие увеличения давления движущегося ледового поля и повышает опасность возникновения коррозионно-усталостных разрушений металлической обшивки.

Проблема повышенного и специфического коррозионного износа корпусов морских сооружений арктического исполнения усугубляется низкой эффективностью в ледовых условиях традиционных способов защиты от коррозии с помощью лакокрасочных покрытий. Как показывает опыт эксплуатации атомных ледоколов, даже при применении ледостойкой эмали на эпоксидной основе типа «Инерта-160», после 1,5-2 лет работы в Арктике сохранность покрытия на ледовом поясе составляет не более 20-30% [17, 18]. Попытки защитить подводную часть корпуса ледоколов с помощью газотермических металлических покрытий также не дали положительного результата. Установка на корпусе морского объекта протекторной защиты неприемлема, поскольку протектора практически сразу срезаются льдом.

Впервые с серьезными последствиями коррозионно-эрозионного воздействия льдов на стальную обшивку судов столкнулись в 80-х годах XX века. Ввод в эксплуатацию атомных ледоколов «Арктика» и «Сибирь», более мощных, чем атомный ледокол «Ленин» позволил осуществлять практически круглогодичную навигацию по Северному морскому пути. В связи с этим существенно изменились условия эксплуата-

ции ледоколов. Они стали работать в более прочных льдах и при более низких температурах. После двух-трех лет эксплуатации в более жестких условиях возникала проблема снижения ледопроеходимости атомных ледоколов более чем на 30% за счет увеличения шероховатости подводной части корпуса в результате интенсивных коррозионных и коррозионно-эрозионных процессов.

На проведенном междуведомственном совещании были определены направления научно-исследовательских работ, имеющих своей целью предотвращение повышенных затрат мощности ледоколов на трение о лед. В результате была разработана «Программа исследований механизма интенсивного коррозионно-эрозионного износа корпусов мощных ледоколов и разработки мероприятий и средств по их защите», утвержденная совместным решением от Министерства морского флота и Академии наук СССР. В соответствии с этой Программой ЦНИИ КМ «Прометей» наряду с созданием специальной плакированной стали начал разработку системы электрохимической катодной защиты от коррозионно-эрозионных разрушений подводной части корпусов атомных ледоколов.

Система катодной защиты, как известно, состоит из анодов и электродов сравнения, устанавливаемых на подводной части корпуса судна, а также источников питания электрическим током. Как показал многолетний опыт эксплуатации судов в обычных условиях эксплуатации, эффективность и срок службы систем катодной защиты главным образом зависит от надежности анодов. Поскольку корпуса морских сооружений освоения Арктики во время эксплуатации подвергаются механическому воздействию льдов различной мощности, то особенностью применения катодной защиты ледоколов, является использование специальных анодов, отличающихся повышенной механической стойкостью изоляционной основы и эксплуатационной надежностью конструктивных элементов.

Начальные исследования требуемых характеристик для корпусных элементов катодной защиты в ледовых условиях проводились в процессе длительных натурных испытаний имитаторов анодов (Рисунок 1), опытных образцов ледостойких анодов и хлорсеребряных электродов сравнения во время эксплуатации атомного ледокола «Сибирь». Этими испытаниями была подтверждена принципиальная возможность применения систем катодной защиты на ледоколах, в том числе атомных, и сформулированы требования к ее элементам и параметрам защиты.

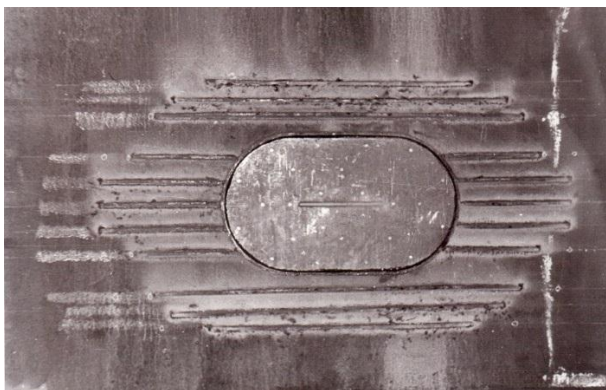


Рисунок 1 Имитатор анода на корпусе а/л «Сибирь» (СРЗ г. Мурманск, 1983г.)

По этим требованиям были разработаны трехсекционные платино-титановые аноды типа АКК, которые использовались в системе катодной защиты атомного лихтервоза-контейнеровоза ледокольного типа «Севморпуть» (проект 10081), сданного в эксплуатацию в 1988 году (Рисунок 2).

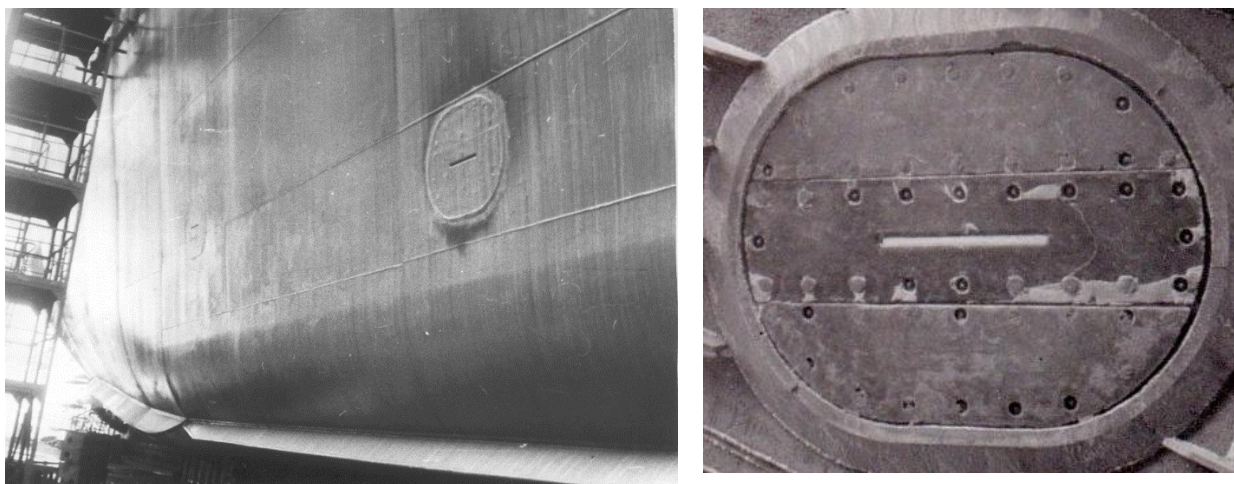


Рисунок 2 Платино-титановые аноды типа АКК на подводной части корпуса атомного лихтервоза-контейнеровоза ледокольного типа «Севморпуть»

Следующей конструктивной разработкой в области ледовых средств электрохимической защиты стали двухполосные платино-ниобиевые аноды повышенной токоотдачи типа АКК-М-3 и АКЛ (Рисунок 3).

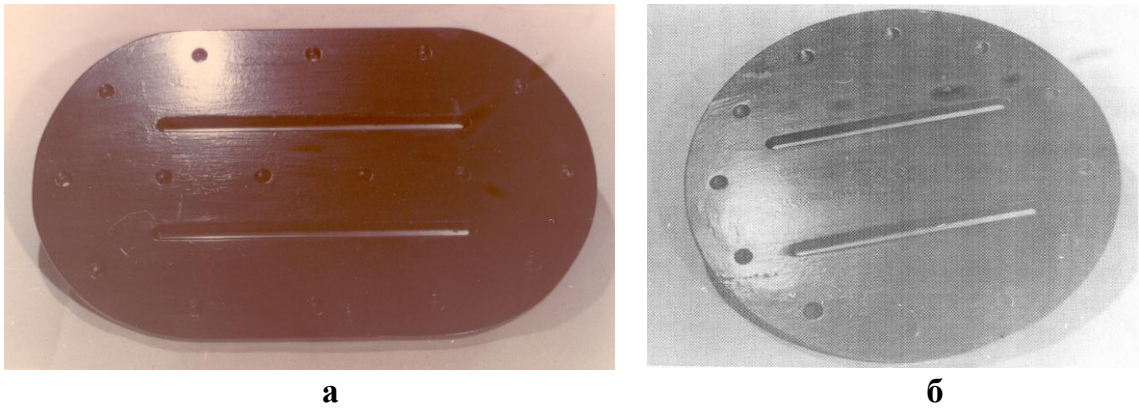


Рисунок 3 Платино-ниобиевые аноды типа АКК-М-3 (а) для установки на протяженных участках корпуса и АКЛ (б) для кормового подзора

Первая опытная система катодной защиты от коррозии всей подводной поверхности корпуса с ледостойкими анодами типа АКК-М-3 и АКЛ в отечественном судостроении была установлена на атомном ледоколе «Советский Союз» (проект 10521, зав. № С-703), сданном в эксплуатацию в декабре 1989 года (Рисунок 4).

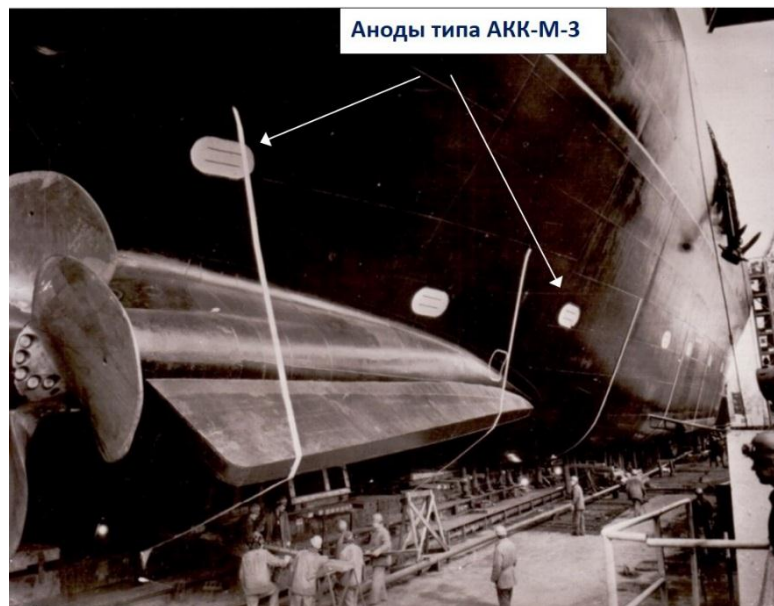


Рисунок 4 Аноды системы катодной защиты на корпусе а/л «Советский Союз»

С целью испытаний в натуральных условиях разрабатываемых ледовых анодов повышенной надежности с накладным листом из титана в носовой части указанного ледокола были установлены на каждый борт по два опытных анода типа АКК-М-4 (Рисунок 5). Аналогичная опытная система катодной защиты была задействована на а/л «Ямал» (проект 10521, зав. № С-704), находящемся в работе по прямому назначению с ноября 1992 года.

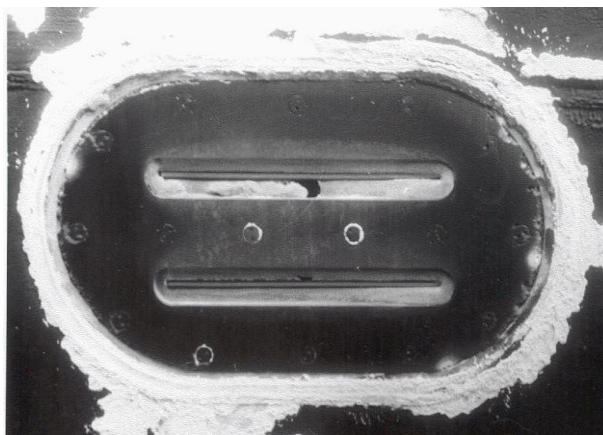


Рисунок 5 Платино-ниобиевый анод типа АКК-М-4
с накладным титановым листом

С момента ввода в эксплуатацию вышеперечисленных ледоколов специалистами ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» проводились доковые обследования корпусных элементов систем катодной защиты этих судов. Получаемые при осмотрах данные позволяли выявлять наиболее уязвимые места и характерные разрушения установленных типов анодов при взаимодействии со льдами и прорабатывать возможность исключения данных повреждений на элементах катодной защиты новых проектируемых ледоколов.

В связи с установленными в процессе эксплуатации ледоколов «Советский Союз» и «Ямал» преимуществами в ледовых условиях конструкции анода с защитным титановым листом на следующем построенном атомном ледоколе «50 лет Победы» была установлена первая опытно-штатная система катодной защиты от коррозии полностью состоящая на основной части корпуса из анодов типа АКК-М-4, прошедших некоторую модернизацию (Рисунок 6, 7), а в кормовом подзоре – анодов типа АКЛ. Ледокол был спущен на воду в декабре 1993 года, затем 11 лет находился на достройке на плаву у причала АО «Балтийский завод», а с 2004 года в доке в г. Кронштадте и был сдан в эксплуатацию только в марте 2007 года.

С 1993 года вследствие общего спада производства в стране и полного отсутствия финансирования авторский надзор за работой опытных систем катодной защиты на всех ледоколах был прекращен, дальнейшие исследования и работы по совершенствованию ледостойких анодов также были приостановлены.

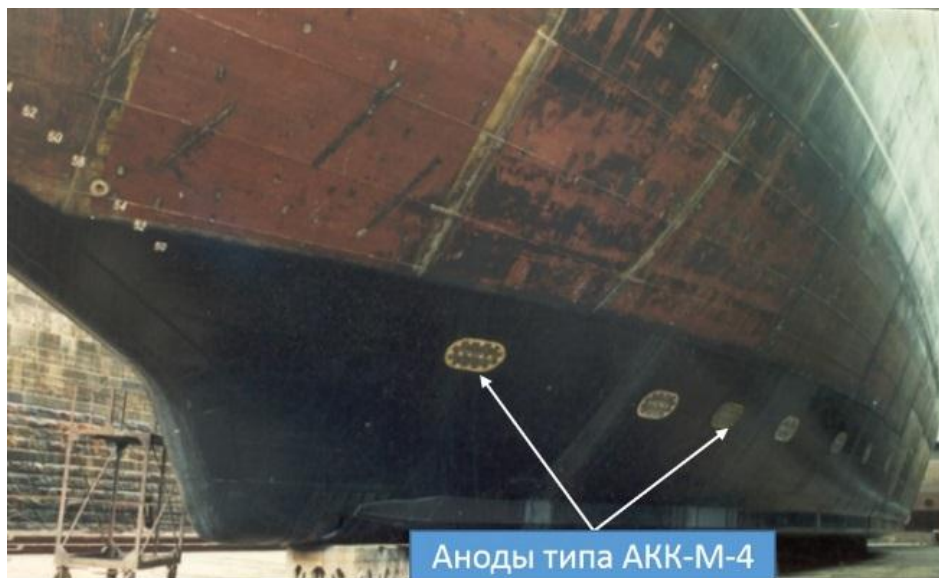


Рисунок 6 Платино-ниобиевые аноды типа АКК-М-4 с защитными титановыми листами на корпусе а/л «50 лет Победы»

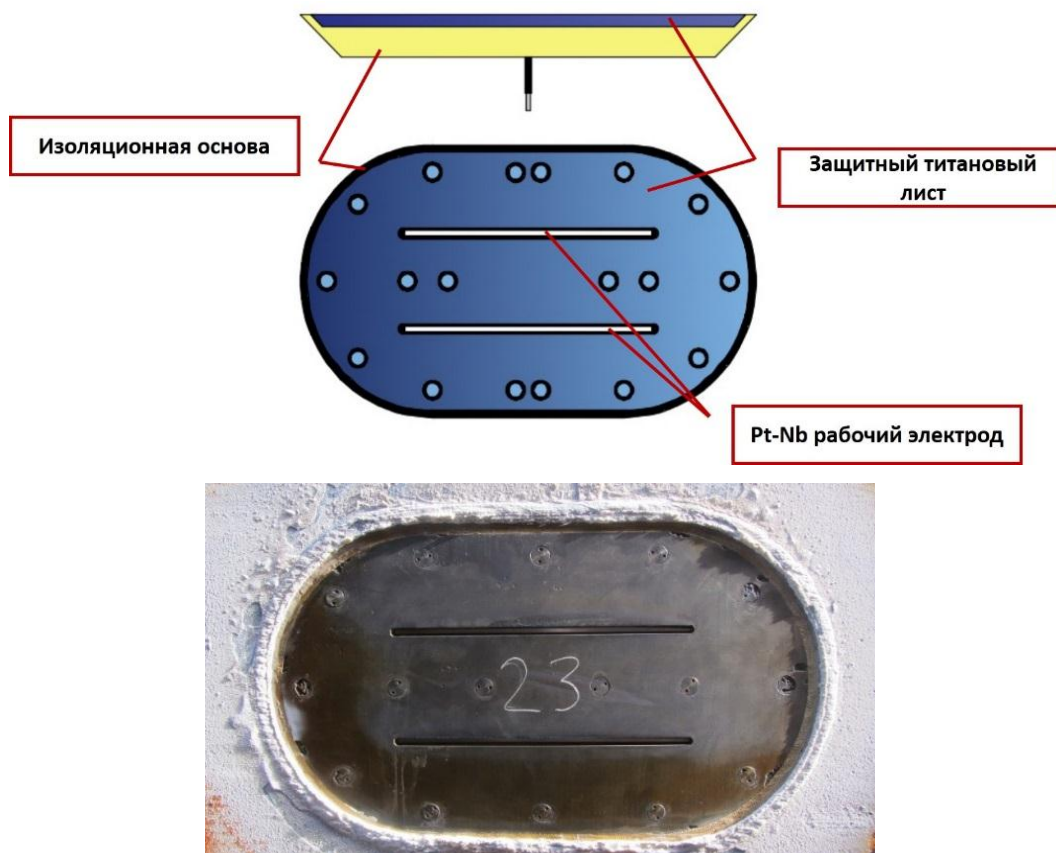


Рисунок 7 Модернизированный платино-ниобиевый анод типа АКК-М-4 с накладным титановым листом

Актуальность работы обусловлена возобновлением экономического и геополитического интереса к Арктической зоне и строительством для ее освоения нового поколения атомных ледоколов, судов ледового класса и ледостойких недокуемых нефтегазодобывающих сооружений с длительным сроком эксплуатации, требующих применения специальных средств защиты от коррозии.

С расширением сферы деятельности общества и отраслей промышленности в Арктике в настоящий момент осуществляется интенсивное проектирование и строительство целого ряда сооружений освоения заполярных морских территорий [24, 25]. С учетом специфики работы этих объектов морской техники при низких температурах с неразвитой промышленно-транспортной инфраструктурой и необходимостью поддержания максимальной экологической безопасности требования заказчиков к эксплуатационной надежности арктической техники весьма высокие и направлены на применение современных и инновационных технологических решений. Вместе с тем, возрастают требования к надежности корпусных элементов этих металлоконструкций и, в том числе, к анодам систем катодной защиты от коррозии. Новые ледоколы, танкеры и суда ледового класса должны больше находиться в работе по прямому назначению, меньше времени простаивать в доке, а объемы доковых работ по устранению коррозионного износа их корпусов и ремонту корпусных элементов должны быть максимально низкими.

Обеспечение антикоррозионной защиты корпусов стационарных платформ для добычи углеводородного сырья на арктическом шельфе на весь их срок службы, составляющий 25 и более лет, в условиях ледового воздействия, является сложной научно-технической задачей. Основная сложность заключается в невозможности их транспортировки и постановки в док в течение всего заданного срока эксплуатации, а проведение ремонтных работ корпусных элементов в условиях Арктики крайне затруднительно, а иногда и невозможно. Вследствие кратковременной сохранности используемых в настоящее время защитных покрытий при ударном и истирающем воздействии льдов, единственно возможным способом обеспечения защиты подводной части корпусов недокуемых металлоемких сооружений является система катодной защиты от коррозии с ледостойкими анодами [26, 27].

Поддержание высоких эксплуатационных характеристик и предотвращение возникновения коррозионных и коррозионно-эрозионных разрушений подводной части

корпусов современных ледоколов и судов ледового исполнения, стационарных морских платформ для нефтегазодобычи на шельфе Арктики с длительным сроком эксплуатации возможно при применении систем катодной защиты с ледостойкими анодами, обладающими повышенным, по сравнению с ранее применявшимися анодами, ресурсом надежности и работоспособности. Установленные в составе системы катодной защиты а/л «50 лет Победы» аноды для ледовых условий типа АКК-М-4, разработанные с учетом возможного осуществления ремонта во время докования судна и обеспечения их срока службы до 10-12 лет, на сегодняшний день не могут в полной мере обеспечить требования заказчиков арктической морской техники.

Целью данной работы являлась разработка новых ледостойких анодов для систем катодной защиты от коррозионных и коррозионно-эрозионных разрушений корпусов ледоколов, включая атомные, и ледостойких морских сооружений для нефтегазодобычи на шельфе арктических морей со сроком службы не менее 25 лет.

Для ее достижения в работе **решались следующие задачи:**

1. Обобщение результатов натурных измерений и доковых обследований опытных систем катодной защиты атомных ледоколов «Советский Союз», «Ямал» и опытно-штатной системы катодной защиты атомного ледокола «50 лет Победы» и разработка требований к созданию новых ледостойких анодов с повышенным сроком службы при ударном и истирающем воздействии льда;

2. Выбор материала рабочих электродов ледостойких анодов и исследование скорости растворения при анодной поляризации в морской воде и физико-механических характеристик платино-ниобиевых электродов, изготавливаемых методом магнетронного напыления на установке «Краудион Н5-09»;

3 Исследование химической стойкости к активному хлору, выделяющемуся при работе платино-ниобиевых анодов в морской воде, резиновых смесей для использования в качестве поверхностного слоя при горячем прессовании эпоксидного стеклопластика и создание высокопрочного хлоростойкого композиционного материала для изоляционных основ ледостойких анодов;

4 Исследование электрокоррозии и пробойного напряжения титана и его сплавов при анодной поляризации в морской воде с целью их использования в качестве конструктивной защиты ледостойких анодов от ударного и истирающего воздействия льда;

5 Разработка новых ледостойких анодов и технологии их изготовления с выпуском нормативно-технической документации и организацией их промышленного производства.

Научная новизна работы определена следующими положениями:

1. Установлено, что платиновое покрытие, нанесенное на подложку из ниобия методом магнетронного напыления, имеет скорость растворения при анодной поляризации в морской воде в 3-4 раза более низкую, чем поликристаллическая платина, что объясняется образованием поверхностного слоя текстурированной платины (с преимущественно ориентированными гранями с кристаллографическим индексом (111)), которая по своим электрохимическим свойствам в растворах электролитов приближается к граням монокристалла платины той же ориентации.

2. Разработан новый анодный материал, получаемый методом магнетронного напыления платины на подложку из ниобия.

3. Показано, что наибольшую химическую стойкость в активном хлоре, выделяющемся при работе нерастворимых платино-ниобиевых анодов в морской воде, имеют силиконовые резиновые смеси типа «Пентасил», применение которых позволило создать на основе эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 новый высокопрочный химически стойкий композиционный материал для изоляционных основ ледостойких анодов.

4. Изучены технологические процессы и параметры прессования эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 и силиконовой резиновой смеси типа «Пентасил», что позволило разработать технологию изготовления изоляционных основ с хлоростойким покрытием путем их одновременного горячего прессования.

5. Установлено, что потенциал пробоя пассивной пленки на титане и его сплавах при анодной поляризации в морской воде зависит от их химического состава и чистоты, при этом наибольший потенциал пробоя имеет чистый титан. Установленная предельная величина потенциала пробоя титана марки ВТ1-0, составляющая 8-10 В, позволило использовать его для конструктивной защиты изоляционных основ ледостойких анодов от разрушающего воздействия льда и предупреждения его электрокоррозии при работе анодов.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1 Разработаны ледостойкие платино-ниобиевые аноды типов АКЛ-М, АКЛ-2М, АКЛ-2МУ и АКЛ-3МУ для систем катодной защиты от коррозии ледоколов, включая атомные, судов ледового плавания и ледостойких нефтегазодобывающих морских сооружений.

2 Разработана технология изготовления ледостойких анодов, включая:

- технологию магнетронного напыления платины на ниобиевую подложку (ТИИЗ-3-131-2013 «Опытно-промышленная инструкция по нанесению наноструктурированного платинового покрытия на ниобиевые электроды платино-ниобиевых анодов систем катодной защиты от коррозии», СТО-07516250-153-2013 «Нанесение наноструктурированного платинового покрытия на рабочие электроды платино-ниобиевых анодов систем катодной защиты от коррозии»);

- технологию горячего прессования изоляционных основ (РД5.УЕИА.3488-2009 «Изготовление околоанодных изоляционных основ анодов систем катодной защиты от коррозии. Технологическая инструкция»).

3 Разработана нормативно-техническая документация на изготовление и монтаж ледостойких анодов, включая:

- технические условия (ТУ5.394-11653-97 «Аноды типа АКЛ-М, АКЛ-2М» и АКЛ-2МУ», ТУ5.394-11980-2010 «Ледостойкий платино-ниобиевый анод типа АКЛ-3МУ»);

- сборочные чертежи (1869.04.64.00СБ (Анод АКЛ-М), 1869.04.70.00СБ (Анод АКЛ-2М), 1869.04.81.00СБ (Анод АКЛ-2МУ), 1869.04.76.00СБ (Анод АКЛ-3МУ));

- монтажные инструкции (ТИ 13-3-113-2010 «Монтаж анода типа АКЛ-2МУ на корпусе опорных блоков ледостойких стационарных платформ ЛСП-1, ЛСП-2 и ЦТП». Технологическая инструкция», ТУ13-3-140-2015 «Монтаж ледостойкого анода типа АКЛ-3МУ на корпусе атомного ледокола «50 лет Победы. Технологические указания», РД5.АЕИШ.3669-2016 «Монтаж анодов и электродов сравнения СКЗ на наружной обшивке корпуса плавучего дока. Технологическая инструкция»).

4 Осуществлено внедрение разработанных и изготовленных в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» ледостойких анодов в составе систем катодной защиты МЛСП «Приразломная», атомного ледокола «50 лет Победы» и морских буксиров ледового класса Arc4 проекта 23470.

5 Новые ледостойкие аноды включены в проектную документацию систем катодной защиты патрульного судна усиленного ледового класса Arc 7 проекта 23550 и докового комплекса проекта 21490.

6 Разработанные анодный платино-ниобиевый и хлоростойкий электроизоляционный материалы применяются при изготовлении анодов типа АУ-1М, АУ-2М и АУ-3М, предназначенных для обычных условий эксплуатации.

Методы исследования

Для достижения цели диссертационной работы использовались следующую методы исследования:

- EBSD-анализ, оптическая металлография и рентгеноструктурный анализ для определения микроструктуры платинового покрытия;
- рентгенофлуоресцентный и гравиметрический анализ, количественная металлография для определения толщины платинового покрытия;
- атомно-эмиссионный спектральный анализ и весовой способ для определения скорости анодного растворения платинового покрытия;
- снятие анодных поляризационных кривых гальваностатическом методом при определении поляризуемости платинового покрытия;
- склерометрия для определения адгезионной прочности платинового покрытия;
- оценка химической стойкости резин по изменению массы, упругопрочностных свойств при растяжении и прочности связи резин в соединениях с металлами и стеклопластиком после воздействия хлора;
- метод отрыва для определения силы сцепления плакирующего резинового слоя с основой;
- определение предела прочности при растяжении, сжатии, изгибе и ударной вязкости при исследовании изменения механических характеристик электроизоляционного материала в хлорированной морской воде;
- снятие зависимостей $i-t$ (анодная плотность тока – время) при постоянном потенциале для определения пробойного напряжения окисной пленки различных марок титана;
- способ вакуум-нагрева и импульсно-спектральный метод для определения содержания водорода в титане;

- определение размеров отпечатка, полученного вдавливанием стального шарика или алмазной пирамидки для исследования твердости микротвердости материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Обоснование выбора конструкции и материалов ледостойких анодов для систем катодной защиты от коррозии ледоколов, судов ледового плавания и стационарных нефтегазодобывающих платформ арктического шельфа.

2 Результаты исследований скорости анодного растворения в морской воде и физико-механических характеристик текстурированных платино-ниобиевых рабочих электродов, получаемых методом магнетронного напыления платины на ниобиевую подложку.

3 Результаты исследований химической стойкости изоляционных материалов в активном хлоре, выделяющемся при работе в морской воде нерастворимых платино-ниобиевых анодов.

4 Технология прессования изоляционных основ анодов из разработанного высокопрочного химически стойкого композиционного материала.

5 Результаты исследований потенциала пробоя титана и его сплавов при анодной поляризации в морской воде и разработка способа конструктивной защиты изоляционных основ анодов от разрушающего воздействия льда с помощью титановых листов.

Степень достоверности основных результатов, положений и выводов диссертации подтверждается:

- использованием в процессе работы современных апробированных методов исследования и аттестованного аналитического оборудования, воспроизводимостью полученных результатов;

- опытом внедрения результатов диссертационной работы в производство при изготовлении ледостойких анодов;

- успешном применении новых ледостойких анодов в системах катодной защиты от коррозии объектов судостроения и нефтедобывающей промышленности.

Апробация

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2008 г., 2009 г., 2013 г., 2016 г.; Международная научно-техническая молодежная конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», ФГУП «ВИАМ», 2012 г.; Четвертая и пятая межотраслевые конференции «Антикоррозионная защита», г. Москва, ГК Измайлово, 2013 г., 2014 г.

Разработка «Новые ледостойкие аноды с наноструктурированным платиновым покрытием на ниобиевых рабочих электродах для систем катодной защиты от коррозии судов и объектов морской техники, работающих в экстремальных арктических условиях эксплуатации» награждена дипломом первой степени и золотой медалью в номинации «Лучшая научно-техническая разработка года в области нанотехнологий» на Петербургской технической ярмарке (ПТЯ-2015).

Материалы и результаты диссертационной работы представлены в 11 статьях в российских научно-технических журналах, в том числе, 6 статей опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Личный вклад автора

Личное участие автора в получении научных результатов, изложенных в диссертации, заключается в следующем:

- проведен анализ опыта эксплуатации анодов типа АКК-М-4 на атомных ледоколах «Советский Союз», «Ямал» и «50 лет Победы»;
- проведены исследования электрохимических и физико-механических характеристик платино-ниобиевых рабочих электродов, получаемых методом магнетронного напыления платины на ниобиевую подложку;
- проведены исследования химической стойкости резиновых смесей в морской воде в условиях выделения активного хлора;
- проведены исследования потенциала пробоя окисной пленки на титане и его сплавах при анодной поляризации в морской воде и способов предотвращения электрокоррозии защитного титанового листа при нахождении его в электрическом поле анода;

- проведены работы по созданию конструкций новых ледостойких анодов и технологий их изготовления;

- проведены пуско-наладочные работы системы катодной защиты от коррозии МЛСП «Приразломная» и изготовлена партия новых ледостойких анодов типа АКЛ-ЗМУ для опытно-штатной системы катодной защиты атомного ледокола «50 лет Победы»;

- подготовлены статьи и доклады по теме диссертации.

Глава 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Применение систем катодной защиты от коррозии на судах и морских сооружениях, эксплуатирующихся в ледовых условиях и анализ факторов, ограничивающих надежность и срок службы анодов

В целях снижения экономических потерь от коррозии в такой металлоемкой отрасли как судостроение промышленно-развитые страны все большее внимание уделяют разработкам и практическому использованию средств противокоррозионной защиты. Традиционным способом предотвращения коррозии корпусов судов и металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде, наряду с лакокрасочными покрытиями, является электрохимическая катодная и протекторная защита. Сегодня в мировом судостроении большинство строящихся морских судов большого и среднего водоизмещения оборудуются различными системами электрохимической защиты от коррозии.

Как известно, электрохимическая катодная защита является одним из наиболее эффективных способов предотвращения коррозии металлов в проводящих агрессивных средах, к которым относится и морская вода [19]. Принцип действия систем катодной защиты от коррозии основывается на сдвиге потенциала стальной обшивки корпуса морского сооружения в отрицательную сторону до достижения химической нереакционноспособности металла или его термодинамической устойчивости [6]. Для этого на подводную часть металлоконструкции устанавливаются вспомогательные электроды-аноды, на которые от внешних источников питания подается постоянный электрический ток, идущий на катодную поляризацию металлической поверхности. Таким образом подводная часть корпуса становится одним большим катодом и под действием поляризации потенциал металлической поверхности смещается в отрицательную сторону до защитных величин.

Многолетний опыт применения показал, что эффективность и долговечность систем катодной защиты от коррозии наложенным током определяется надежностью ее корпусных элементов и, прежде всего, анодов [21]. Анод конструктивно представляет из себя рабочий электрод, заформованный в изоляционную основу. Непосредственно с рабочего электрода электрический ток стекает в морскую воду, а изоляционная основа обеспечивает электроизоляцию рабочего электрода от металлической обшивки и крепление анода к корпусу судна.

Поскольку аноды устанавливаются на наружной подводной поверхности корпуса защищаемого сооружения, то в процессе эксплуатации они подвергаются длительному воздействию морской воды, химически агрессивных продуктов электролиза морской воды и, прежде всего, хлора, выделяющегося непосредственно с поверхности рабочего электрода, а также песка и других механических примесей. При применении систем катодной защиты на объектах морской техники, эксплуатирующихся в морях арктического бассейна, на аноды дополнительно оказывается высокая механическая нагрузка, связанная с ударами осколков разломанных льдин и абразивным истиранием трущегося льда о наружную обшивку. При походе ледокола к Северному полюсу или прохождении ледовых полей в восточной части Арктики толщина ледовых осколков может достигать двух и более метров.

В связи с этим, обеспечение антикоррозионной защиты ледоколов, судов ледового класса и морских сооружений освоения Арктики требует применения систем катодной защиты с анодами, принципиально отличающимися от типовых анодов требованиями их повышенной надежности и эффективности. Работоспособность и технические характеристики элементов катодной защиты в суровых природно-климатических условиях главным образом определяются применяемыми при их изготовлении материалами и конструктивными решениями.

В силу географического расположения наиболее интенсивно работы по созданию ледостойких средств электрохимической катодной защиты объектов морской техники проводят страны, обладающие береговой линией в арктической зоне. Россия раньше других полярных стран начала освоение Арктики и в настоящий момент обладает самым крупным по численности и мощности арктическим флотом и, соответственно, наибольшим опытом эксплуатации этих судов в тяжелых ледовых обстановках. Начиная с 1989 года для предотвращения падения ледопроеходимости ледоколов вследствие

специфического коррозионно-эрозионного износа подводной части корпуса из-за воздействия льдов на атомных ледоколах стали устанавливать сначала опытные (а/л «Советский Союз», «Ямал» проекта 10521), а затем опытно-штатные (а/л «50 лет Победы») системы катодной защиты от коррозии с разработанными в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» ледостойкими анодами.

На атомных ледоколах «Советский Союз» и «Ямал» катодная защита состояла из двадцати анодов типа АКК-М-3, расположенных в средней части корпуса, четырех анодов типа АКК-М-4 в носовой оконечности и восьми анодов типа АКЛ в кормовом подзоре. Аноды типа АКК-М-4 отличались от анодов типа АКК-М-3 и АКЛ повышенной механической защитой от ледового воздействия за счет установки поверх изоляционной основы защитного титанового листа.

В ходе проведения в течение трех лет осмотров элементов катодной защиты при докованиях атомных ледоколов после их эксплуатации в ледовых условиях, в том числе в тяжелых сплошных льдах толщиной до 2 метров, было выявлено, что аноды типа АКК-М-3 и АКЛ не могут обеспечить длительной работоспособности, в связи с разрушениями изоляционной основы в результате истирающего воздействия льда [23]. В процессе эксплуатации ледоколов детали крепления анодов обнажались, а поверхность изоляционных основ анодов подвергалась послойному разрушению истирающего характера. В то же время было установлено, что применение в конструкции анода типа АКК-М-4 накладного титанового листа, отделяющего изоляционную основу от прямого контакта с трущимся льдом, позволяет исключить ее абразивное истирание. Аноды типа АКК-М-4 не имели механических повреждений изоляционных основ, за исключением выработки открытых участков в местах вырезов защитных титановых листов под рабочие электроды, что связано с разрушающим воздействием на электроизоляционный материал хлора, выделяющегося с анода в процессе электролиза морской воды. Вместе с тем, было обнаружено, что сами защитные титановые листы по своему периметру имели следы разрушения электрокоррозионного характера.

С учетом опыта эксплуатации ледоколов «Советский Союз» и «Ямал» на следующем построенном атомном ледоколе этого проекта «50 лет Победы» была установлена первая опытно-штатная система катодной защиты от коррозии полностью состоящая

по основной части корпуса из ледостойких анодов типа АКК-М-4 (30 штук) с защитными титановыми листами, претерпевших, по сравнению с предыдущими анодами типа АКК-М-4, некоторую модернизацию.

Опыт применения анодов в составе систем катодной защиты от коррозии стационарных морских сооружений в тяжелых ледовых условиях, когда мощное ледовое поле воздействует на металлоконструкцию более полугода, в отечественной практике практически отсутствует. В связи с этим, для оценки работоспособности ледостойких анодов катодной защиты этих сооружений может быть использован опыт эксплуатации катодной защиты атомных ледоколов.

За рубежом работы по исследованию и внедрению систем катодной защиты проводятся канадскими специалистами, поскольку в Канаде весьма остро стоит проблема защиты от коррозии корпусов ледоколов и судов ледового класса, а также буровых установок, эксплуатирующихся в жестких ледовых условиях Арктики. Практически все суда этого класса оснащаются системами катодной защиты, причем конструкции анодов, как наиболее уязвимых элементов, постоянно совершенствуются. Так, например, системой катодной защиты была оснащена буровая платформа «Molicras», но в условиях тяжелой ледовой обстановки она прослужила всего несколько лет из-за недостаточной надежности анодов [29].

Известно о применении катодной защиты для подводной части морских буровых платформ в Северном море, заливе Кука на Аляске, нефтепромысловых вышках в Мексиканском и Персидском заливах [30-32]. Известен положительный опыт применения катодной защиты для подводной части морских буровых вышек на Каспийских нефтяных промыслах.

Также опыт применения систем катодной защиты в ледовых условиях имеет Финляндия, занимающая одно из ведущих мест в мире по строительству ледоколов. Опыт эксплуатации финских ледоколов показал достаточную надежность и эффективность применяемых систем катодной защиты в условиях Балтийского моря (Ботнический залив), где толщина льда, как правило, составляет 40-50 см. Применение систем катодной защиты для ледоколов, эксплуатирующихся в более жестких ледовых условиях (ледокол «Анатолий Васильев»), показал недостаточную надежность анодов, которые вышли из строя после первой же навигации. На отечественных атомных ледоколах фин-

ской постройки «Таймыр» и «Вайгач» установленные в составе систем катодной защиты от коррозии аноды финской фирмы «Savcor» уже через два года эксплуатации в условиях Арктики стали неработоспособными из-за разрушения их рабочих электродов.

Одним из распространенных зарубежных поставщиков катодной защиты от коррозии морских сооружений, в том числе и на российский рынок, является британская компания «Cathelco» [33]. Среди разработанных в фирме «Cathelco» конструкций корпусных элементов аноды типа C-Shild относятся к анодам среднего ледового класса и рекомендуются для установки на металлоконструкциях, эксплуатируемых в ледовых условиях. При рассмотрении конструкции указанного анода и исходя из имеющегося опыта эксплуатации ледостойких анодов в тяжелых льдах можно сделать вывод о недостаточной надежности анодов типа C-Shild при их использовании в системах катодной защиты мощных атомных ледоколов и нефтегазодобывающих платформ на шельфе арктических морей (большая открытая рабочая поверхность, низкий потенциал пробоя материала подложки рабочего электрода, недостаточная химическая стойкость изоляционной основы к продуктам электролиза морской воды).

Таким образом, с учетом положительного опыта применения анодов на а/л «Советский Союз» и «Ямал», а также работающей с 2007 года по настоящее время катодной защиты а/л «50 лет Победы», можно заключить, что конструктивное исполнение и применяемые материалы отечественных ледостойких анодов в большей степени обеспечивают надежность и эффективность систем катодной защиты в тяжелых ледовых условиях по сравнению с зарубежными аналогами. В связи с этим для разработки усовершенствованного анода ледового исполнения с повышенным до 25 лет сроком службы следует опираться на имеющийся отечественный опыт применения анодов в системах катодной защиты атомных ледоколов «Советский Союз», «Ямал» и «50 лет Победы».

При анализе полученных результатов доковых осмотров корпусных элементов систем катодной защиты вышеперечисленных атомных ледоколов были установлены основные факторы, ограничивающие срок службы анодов при ледовом воздействии и сформулированы требования для увеличения ресурса их работоспособности.

В наибольшей степени срок службы анода в арктических условиях ограничивается механическим разрушением его основных элементов: изоляционной основы и рабочего электрода. Удары и трение, производимые льдом, приводят к постепенному истиранию и уменьшению толщины изоляционной основы, в результате чего специально утопленный в основу рабочий электрод выступает наружу и выламывается движущимся льдом. С целью увеличения надежности систем катодной защиты в ледовых условиях аноды должны устанавливаться в нишах корпуса заподлицо с обшивкой, а их количество и габаритные размеры должны быть минимально возможными. Для обеспечения необходимого сдвига потенциала корпуса металлоконструкции до защитных значений в условиях его экранирования обломками льда необходимо получение более высокой плотности тока, снимаемого с рабочего электрода анода, по сравнению с обычными условиями эксплуатации.

В свою очередь, при работе катодной защиты при высоких плотностях тока с поверхности рабочего электрода анода выделяется большее количество хлора и, соответственно, большее количество продуктов его растворения в морской воде (хлораты, гипохлориты натрия, хлорноватистая и соляная кислоты и другие соединения), чем на анодах обычного исполнения. Выделяющиеся агрессивные продукты электролиза оказывают разрушающее воздействие на материал из которого изготавливаются изоляционные основы, ограничивая срок службы анодов. Одновременно с повышением токовой нагрузки анода возрастает удельное количество электрического тока, проходящего через рабочий электрод, что, в свою очередь, вызывает увеличение скорости анодного растворения и, соответственно, уменьшения его ресурса работоспособности.

Электрокоррозия титанового листа, защищающего изоляционную основу анода от ледовых нагрузок, приводит к возникновению на металлической поверхности язв с острыми неровными краями различной глубины (вплоть до сквозных), увеличивающих шероховатость защитного листа, что способствует возрастанию вероятности его срыва движущимся льдом. Утонение металла в местах электрокоррозионных разрушений приводит к падению прочностных характеристик и снижению защитной способности титанового листа при ледовых воздействиях.

Таким образом особенностью применения катодной защиты корпусов судов и морских сооружений, эксплуатирующихся в ледовых условиях является использование

специальных анодов, отличающихся, по сравнению с типовыми судовыми анодами, следующими параметрами:

- увеличенная токоотдача при минимально возможных габаритах;
- повышенная механическая прочность и эрозионная стойкость;
- повышенная химическая стойкость к продуктам электролиза морской воды;
- увеличенный срок службы [22].

Исходя из вышеперечисленного для увеличения срока службы ледостойких анодов были выбраны следующие направления работ:

1. Разработка материала рабочего электрода анода, обеспечивающего рабочую анодную плотность тока до 5000 A/m^2 и срок службы не менее 25 лет;
2. Изыскание материала для создания высокопрочной и химически стойкой в активном хлоре изоляционной основы и разработка технологии её изготовления;
3. Обеспечение механической защиты изоляционной основы анода от разрушающего воздействия льда с помощью титанового листа при исключении опасности его электрокоррозии в электрическом поле анода.

1.2 Рабочий электрод анода

Рабочий электрод является основным элементом анода посредством которого осуществляется переход от внешнего источника питания в морскую воду электрического тока, идущего на катодную поляризацию корпуса защищаемой металлоконструкции. В зависимости от требуемых в определенных условиях эксплуатации рабочих характеристик анода рабочий электрод может выполняться в виде полосы, диска, цилиндра или любой другой формы. Основными критериями эксплуатационной надежности рабочих электродов является их высокая устойчивость при анодной поляризации в окислительных средах и стабильность электрохимических свойств во времени [28].

Срок службы и эффективность систем и устройств, связанных с процессом электролиза, в первую очередь, зависят от ресурсных характеристик, работоспособности и долговечности электродного материала. Выбор материала рабочего электрода определяется техническими требованиями, предъявляемыми к системе катодной защиты и обусловленными условиями эксплуатации защищаемого объекта.

Для надежной и долговременной эксплуатации систем катодной защиты в морях арктического бассейна материал рабочего электрода ледостойкого анода не должен поляризоваться под действием стекающего с него в морскую воду электрического тока, обеспечивать высокую плотность анодного тока до 5000 А/м^2 , иметь низкую скорость анодного растворения, обладать хорошей электропроводностью, механической прочностью и химической стойкостью к продуктам электролиза морской воды.

Для изготовления рабочих электродов анодов катодной защиты от коррозии объектов морской техники могут использоваться следующие материалы: ферросилид, графит, сплав свинца, магнетит, оксиды металлов платиновой группы, платина и другие. По своему поведению при анодной поляризации перечисленные материалы можно подразделить на малорастворимые (ферросилид, графит, сплав свинца, магнетит) и нерастворимые (оксиды металлов платиновой группы, платина). Такое подразделение носит условный характер, поскольку все они при анодной поляризации в морской воде растворяются с той или иной скоростью. Скорость растворения (удельный расход) электродного материала определяет срок службы рабочего электрода анода и, в первую очередь, обусловлена природой материала. В таблице 1.1 приведены технические характеристики некоторых электродных материалов в морской воде.

Высоколегированный железокремнистый сплав - **ферросилид** (Fe/Si, Fe/Si/Cr, Fe/Si/Mo) используется в качестве анодного материала некоторыми фирмами для изготовления недорогостоящих анодов [39-42]. Указанный сплав обладает высокой химической стойкостью в агрессивных средах, но большой выход по току и, следовательно, высокий анодный расход ограничивают применение ферросилидовых анодов в судостроении в связи с малым сроком их службы, составляющий при плотности тока $50-100 \text{ А/м}^2$ всего 3-5 лет [19]. В основном ферросилидовые аноды применяются в береговых системах катодной защиты или ферменных оснований морских платформ и оффшорных сооружений, когда возможно произвести замену анодов и их размеры для заданного срока службы не являются определяющим фактором.

Графит является широко распространенным анодным материалом [45, 46] и интенсивно используется в химической промышленности при получении хлора из концентрированных растворов хлористого натрия путем электролиза. Интерес к этому материалу прежде всего вызван его высокой электропроводностью, низкой стоимостью и легкостью обработки. Однако в разбавленных растворах хлористого натрия и морской

воде стойкость графита значительно хуже и определяется в первую очередь своей пористостью.

Т а б л и ц а 1.1 Технические характеристики электродных материалов в морской воде

Электродный материал	Допустимая плотность тока, A/m^2	Удельный расход, $г/А \cdot год$	Источник
Ферросилид	100-500	114	[7]
	15-50	30	[39]
	10-50	500	[40]
	50	470	[47]
	50-100	300-500	[35]
	300-500	300	[34]
Графит	10	300-500	[44]
	100	86-180	[36]
	100	86-597	[37]
	500	80	[34]
	100-500	26-16	[7]
Свинцово-серебряный сплав (1,5-2% Ag)	100	40	[7]
	110	90	[48]
	200-400	20-80	[35]
	500	30	[34]
Магнетит	200	5-50	[38]
	700	20	[40]
	200-400	1-5	[55]
Оксиды металлов платиновой группы	400	0,01-0,04	[56]
	600	0,004	[51]
	1000	0,006	[53]
	1100	0,01	[40]
Платина	500	0,01 – 0,02	[35]
	1000	0,08	[40]
	500-3000	0,004-0,012	[53]
	5000	0,04	[34]
	5000	0,03	[57]
	5000	0,006	[7]

При больших плотностях анодного тока работоспособность графитовых анодов кратковременна. Максимально допустимой для углеграфитовых материалов считается рабочая плотность анодного тока, равная 100-200 A/m^2 [37]. Также графитовые материалы относятся к материалам с большим удельным электросопротивлением, что обуславливает их высокую анодную поляризуемость и меньшую способность токоотдачи

рабочего электрода анода, а, следовательно, и меньшую мощность всей системы катодной защиты.

Использование графитовых анодов целесообразно в подвесном варианте для защиты от коррозии судов и кораблей в режиме стоянки или «консервации», а также металлических или железобетонных береговых сооружений [54].

Применение **сплава свинца с серебром** (1,5-2% серебра) в качестве анодного материала [48] основывается на том, что в диапазоне плотности тока от 30 до 300 А/м² на поверхности сплава образуется тонкая пленка двуокиси свинца, которая имеет хорошую проводимость. Вместе с тем, из-за образования окисной пленки, все свинцово-серебряные сплавы характеризуются высокой поляризуемостью и с увеличением содержания серебра поляризуемость только возрастает. В связи с этим свинцово-серебряные сплавы нецелесообразно применять при высоких плотностях тока (более 500 А/м²), так как это потребует применения источника питания с высоким напряжением. Срок службы свинцово-серебряных анодов составляет 10-12 лет [19], но из-за достаточно высокого анодного расхода и низкой допустимой рабочей плотности тока для обеспечения этого срока эксплуатации при номинальном токе в несколько десятков ампер придется создавать тяжелые и достаточно громоздкие конструкции анодов.

Существует практика применения анодов систем катодной защиты с рабочими электродами из закиси-окиси железа – **магнетита** (Fe₃O₄). Удельный анодный расход магнетитовых образцов, изготовленных по порошковой технологии, при анодной плотности тока 200-400 А/м² не превышает 10 г/А·год. Аномально низкая скорость растворения магнетита связана с регенерацией поверхностной пленки гематита Fe₂O₃ по реакции $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ [37], причем, с увеличением плотности тока увеличивается и количество регенерируемого магнетита.

Распространенность в природе, недефицитность и дешевизна давно заставляют разработчиков систем катодной защиты обращать внимание на магнетит. Значительные трудности в изготовлении анодов из этого материала потребовали большого количества времени специалистов по отработке различных технологий получения образцов требуемого качества. В настоящее время различными организациями промышленно освоены способы получения магнетитовых анодов [40, 43, 49].

Недостатками магнетита, ограничивающими применение в системах катодной защиты, является его значительное удельное сопротивление и пористость. Эти факторы

не позволяют получать от анодов достаточно высоких значений защитного тока и надежной работоспособности. Наиболее предпочтительным местом использования магнетитовых анодов стационарного типа могут служить замкнутые объемы ограниченных размеров (цистерны, ледовые ящики, теплообменники и т.п.) [54].

В настоящее время многими разработчиками систем катодной защиты от коррозии судов и оффшорных металлоконструкций широко применяются аноды с **металлоокисными** рабочими электродами [50-53]. Указанный анодный материал характеризуется высокой стойкостью при анодной поляризации: расход составляет от 0,6 до 10 мг/А·год.

В отечественной промышленности среди металлоокисных анодов наибольшее распространение получили окисные рутениево-титановые аноды (ОРТА), используемые главным образом в хлорной промышленности [59]. Известно [60, 61], что высокая стойкость ОРТА при анодной поляризации остается постоянной до потенциала около 1,5 В (по нормальному водородному электроду). Также, коррозионная стойкость ОРТА зависит от концентрации хлорида натрия в электролите, которая не должна быть ниже 100 г/л. При меньших концентрациях хлорид-иона в растворе возрастает скорость процесса выделения кислорода и становится возможным возрастание потенциала выше 1,5 В, что вызывает возможность дальнейшего растворения RuO_2 с образованием растворимых продуктов. В связи с этим условия эксплуатации металлоокисных анодов в морской воде, где концентрация хлорида невелика, являются крайне жесткими.

В исследовании [56] возможности применения ОРТА в системах катодной защиты от коррозии морских судов было показано, что рабочая анодная плотность тока исследуемого материала не должна превышать 400 А/м^2 . Удельный анодный расход рутения из анодного покрытия составил 0,01-0,04 г/А·год. Срок службы ОРТА в морской воде не превышает двух лет и определяется количеством рутения в покрытии. Существующие в настоящее время технологии не позволяют существенно увеличить закладку рутения без ухудшения качества покрытия. Применяемые в зарубежном судостроении в системах катодной защиты металлоокисные аноды, допускают рабочую плотность тока до 1100 А/м^2 и обеспечивают срок эксплуатации без замены 4-5 лет.

Вышеперечисленные анодные материалы не обладают достаточными электрохимическими, физико-механическими, технологическими свойствами и, в случае их использования при изготовлении рабочего электрода ледостойкого анода, не позволят

обеспечить требования долговечности систем катодной защиты в ледовых условиях. Ферросилид имеет высокую скорость анодного растворения. Свинцово-серебряный сплав при высоких плотностях тока пассивируется. Графиты и магнетиты обладают значительным удельным электросопротивлением, пористостью и недостаточной механической прочностью. Возможность использования металлоокисных анодов, несмотря на крайне малый удельный анодный расход, ограничивается их малым сроком службы и низкой рабочей плотностью тока.

С точки зрения обладания совокупностью электрохимических и механических свойств для создания надежных анодов катодной защиты с длительным сроком службы наиболее подходящим анодным материалом является **платина**. Высокая стойкость при анодной поляризации в растворах хлоридов, значительная рабочая плотность тока, технологичность при решении конструкции рабочего электрода позволяют отнести платину к лучшим анодным материалам для систем катодной защиты морских объектов.

Скорость анодного растворения платины в морской воде сопоставима только с окислами металлов платиновой группы, а допустимая рабочая плотность тока превосходит все применяемые в настоящее время анодные материалы. Также платина обладает достаточными механическими свойствами и технологичностью, что крайне важно при изготовлении и обработке рабочего электрода анода. Именно в связи со своими универсальными свойствами при выборе анодного материала для обеспечения защиты от коррозии ответственных морских сооружений (суда, ледоколы, нефтегазодобывающие платформы и др.) предпочтение отдается платине.

Для придания рабочему электроду анода необходимой механической прочности, а также в целях экономии и по причине принадлежности к драгоценным металлам, платину применяют в виде тонкого покрытия на подложке из менее дорогостоящего металла. В качестве материала подложки, как правило, используют пассивирующиеся металлы такие, как титан, ниобий или тантал. Выбор материала подложки и способа нанесения платинового покрытия определяют максимально допустимую рабочую плотность тока и срок службы рабочего электрода анода.

До недавнего времени в отечественном и зарубежном судостроении наиболее распространенным анодным материалом с использованием платины являлся платинированный титан [62, 63]. Традиционный способ изготовления платинированного матери-

ала основан на гальваническом осаждении платины на титан. Однако получаемое таким способом покрытие получается пористым, не обеспечивает необходимой адгезии платины к подложке и не позволяет работать анодам при напряжениях более 12 В. Кроме того, по такой технологии нельзя получить качественное покрытие толщиной более 10 мкм, что существенно ограничивает срок службы рабочих электродов анодов из платинированного титана – не более 10-12 лет. Рабочая плотность тока данного анодного материала ограничивается сравнительно невысокой величиной примерно до 500 А/м², что связано с возможностью активирования титановой основы при попадании морской воды к титану по причине пористости или повреждения гальванического покрытия.

В случае изготовления платино-титановых анодов методом точечной сварки крепление платиновой фольги к металлической подложке осуществляется в точках приварки. При такой технологии соединение платины с титаном получается прерывистым, возникает опасность прожога в результате уменьшения толщины платины в районе сварной точки, часто наблюдаются случаи выплеска титана на поверхность покрытия. Наличие на рабочих электродах анодов подобных дефектов при работе катодной защиты приводит к интенсивному разрушению титановой основы.

Еще одним из ранее применявшихся способов изготовления платино-титановых анодов является термодиффузионная сварка в вакууме, которая обеспечивает получение плотного платинового покрытия заданной толщины на титане, но в зоне контакта разнородных металлов возможно образование диффузионного слоя, приводящего к отрыву платиновой фольги от подложки.

Достигнуть изготовления анодного материала с однородным и качественным платиновым покрытием удалось путем применения способа тепловой прокатки платины на титановую или ниобиевую подложку в специальной камере «Атмосфера» с контролируемой средой аргона [64]. Этот метод позволяет получать высококачественные рабочие электроды с толщиной платинового покрытия 40-70 мкм, с высокой адгезией покрытия к подложке, обеспечивающие срок службы анодов до 15 лет. Однако эта технология достаточно сложна, требует жесткого контроля среды аргона в камере по предельно допустимым концентрациям примесей, температурного режима нагрева металла, точности калибровки и чистоты валков прокатного стана, а также соблюдения особых мер взрывобезопасности работы оператора в камере. Кроме того, данный метод

не позволяет получать рабочие электроды с меньшей толщиной платинового покрытия, требуемой для анодов систем катодной защиты широкого назначения. Организованное промышленное производство таких анодов на бывшем Мариупольском филиале ЦНИИ КМ «Прометей» в связи со спадом промышленного производства и распадом СССР в начале 90-х годов XX века было прекращено.

Также широко изучены и применяются на практике другие способы нанесения платины путем синтеза большого числа летучих соединений металлов платиновой группы. К ним следует отнести разложение летучих металлоорганических соединений из газовой фазы под воздействием различных форм энергии, из паровой фазы при нагреве, в плазме газового разряда под воздействием электронного луча и другое. Однако из-за ряда недостатков (малая толщина образуемого покрытия с содержанием большого количества углерода, недостаточная адгезионная прочность, низкая производительность, сложность сбора отходов платины) эти способы не могут использоваться при изготовлении анодов систем катодной защиты.

Среди новых методов нанесения платинового покрытия представляет интерес технология напыления платины с использованием магнетронного устройства. Этот способ использовался ОАО «Гиналмаззолото» (г. Москва) на титановых образцах для решения своих производственных задач и по итогам проведенных работ обладает рядом достоинств:

- возможность распылять практически любые материалы, в том числе тугоплавкие благородные металлы;
- однородность получаемых покрытий по толщине, в том числе при осаждении покрытия на поверхности, имеющие сложный профиль;
- получение покрытия заданной структуры;
- высокая адгезионная прочность покрытий;
- низкая температура подложек, предотвращающая образование интерметаллических фаз между материалами осаждаемой пленки и основы;
- высокая чистота получаемых покрытий;
- нанесение покрытия толщиной от 1 мкм до 30 мкм и более.

Согласно проведенных в России фундаментальных исследований с применением сверхвысоковакуумных дифракционных и спектрографических методов изучения по-

крытий, получаемых способом магнетронного напыления, монокристаллические и поликристаллические платиновые электроды обладают анизотропией электрохимических свойств и коррозионная стойкость при анодной поляризации граней монокристаллов платины с кристаллографическими индексами (100), (110), (111) в растворах электролитов в 5-7 раз выше, чем поликристаллической платины [65, 66, 102].

Впервые, в условиях близких к промышленным, заметная разница анодного расхода платины с различной кристаллографической ориентацией поверхности была обнаружена в результате сравнительного изучения процесса электросинтеза пероксида сульфата алюминия, перхлората натрия и гипохлорита натрия [108].

Возможность управления типом получаемой структуры платинового покрытия и обеспечения требуемой преимущественной ориентации граней кристаллов существует при магнетронном напылении платины в вакууме в скрещенных электрическом и магнитном полях. В основе способности формирования необходимой структуры покрытия лежит процесс изменения скоростей роста различных граней кристалла с изменением условий кристаллизации в результате возникновения и последующего преимущественного роста двумерных зародышей тех граней, работа образования которых минимальна. Изменяя состав плазмообразующего газа, давление в магнетронной распылительной камере, а также путем варьирования подаваемого напряжения на катод можно управлять этим процессом [67,68]. При этом использование магнетронного устройства позволяет создавать покрытия, обладающие много большей адгезионной прочностью [69], чем у пленок, получаемых, например, вакуумным испарением. Это объясняется высокой энергией конденсирующихся частиц 5-10 эВ, в то время как при испарении энергия частиц составляет доли электрон-вольт.

ОАО «Гиналмаззолото» совместно с НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Москва) проводили работу по магнетронному напылению платинового покрытия толщиной до 5 мкм на материалы вентильной группы [70, 71]. Ими были проведены исследования платино-титановых электродов применительно к широкому кругу электрохимических процессов, где использование платины или электродных материалов с платиновым покрытием является безальтернативным. По результатам работ было установлено, что кристаллы платины ориентированные кристаллографической плоскостью (110) имеют определенные преимущества перед другими плоскостями (111), (100) и в особенности перед поликристаллической поверхностью, образующейся на платиновой фольге после

ее прокатки. Эти преимущества проявляются в увеличении адсорбционной способности поверхности, в увеличении выхода по току при получении ряда веществ (до 10-30%), а также повышении коррозионной стойкости.

Проведенные испытания по определению удельного расхода образцов титановых электродов с магнетронным платиновым покрытием и платинированных гальваническим способом электродов, проводимых при плотностях тока от 2000 до 4000 А/м² в синтетической морской воде показали, что скорость коррозии структурированной платины в 1,5-2,0 раза ниже, чем гальванической платины. С увеличением плотности тока удельный анодный расход магнетронного платинового покрытия практически не менялся, в то время как на поликристаллической платине он увеличивался до 30%.

Также, во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» были проведены сравнительные испытания по определению удельного анодного расхода платины в синтетической морской воде при плотностях тока 2000-5000 А/м² на платино-титановых электродах, изготовленных на лабораторной магнетронной установке ОАО «Гиналмаззолото» и электродах с поликристаллической платиной [73]. Как показали результаты испытаний скорость растворения структурированного платинового покрытия практически на порядок ниже покрытия из поликристаллической платины.

Результаты исследований позволяют заключить, что рабочие электроды, изготовленные магнетронным способом, смогут обеспечить повышенный до 25 лет срок эксплуатации анодов систем катодной защиты от коррозии в ледовых условиях.

Анализируя полученные положительные результаты изготовления и испытаний платино-титанового анодного материала с покрытием, получаемым магнетронным напылением платины (более высокие электрохимические и адгезионные свойства при меньшем удельном анодном расходе по сравнению с образцами из поликристаллической платины), можно сделать вывод о целесообразности применения данного способа при промышленном изготовлении рабочих электродов для ледостойких анодов систем катодной защиты от коррозии ответственных объектов морской техники.

Поскольку метод магнетронного напыления может быть применен для получения структурированного покрытия на подложках из любых металлов вентильной группы, в том числе из ниобия, который из-за большей величины потенциала пробоя окисной пленки более предпочтителен для высоких плотностей анодного тока, чем титан, то для

эксплуатации анодов в жестких ледовых условиях в качестве материала подложки рабочего электрода необходимо использовать ниобий.

В связи с вышесказанным в рамках работ по диссертации были разработаны технические требования к установке магнетронного напыления платинового покрытия на ниобиевые электроды [72] и техническое задание на проектирование и изготовление указанной установки для ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей».

1.3 Изоляционная основа анода

Изоляционная основа является одним из основных элементов, определяющих срок службы анодов систем катодной защиты от коррозии. Посредством изоляционной основы осуществляется электроизоляция рабочего электрода от корпуса и крепление к подводной части обшивки защищаемой металлоконструкции всего анода в целом. В течение всего заданного срока службы системы катодной защиты изоляционные основы должны обеспечивать надежность крепления анодов на корпусе и сохранять свои диэлектрические свойства.

По величине электросопротивления к материалу изоляционных основ не предъявляется каких-либо специальных требований. Большинство полимерных материалов, которые могут быть предложены для изготовления изоляционных основ обладают высокими электроизоляционными характеристиками. Опасение может вызывать падение диэлектрических свойств в том случае, если материал при эксплуатации в морской воде набухает, то есть обладает высокой степенью водопоглощения и незначительной водостойкостью. Кроме того, набухание материалов изоляционных основ может привести к потере их прочностных характеристик.

В процессе работы системы катодной защиты на поверхности рабочего электрода анода выделяются такие агрессивные продукты электролиза морской воды как свободный кислород, хлор и ряд других реакционноспособных соединений (хлораты, гипохлориты натрия, хлорноватистая и соляная кислоты и другие). Вследствие этого поверхность анода постоянно омывается наиболее агрессивными химическими реагентами, оказывающими разрушающее воздействие на материал изоляционной основы и приводящими к необходимости преждевременной замены анода несмотря на работо-

способное состояние рабочего электрода. Поэтому одной из важнейших характеристик, которой должен обладать материал изоляционной основы, является его высокая химическая стойкость в активном хлоре.

С учетом использования в системах катодной защиты металлоконструкций ледового исполнения анодов с повышенной токоотдачей и, следовательно, большим количеством выделяющихся агрессивных химических соединений, материал изоляционных основ ледостойких анодов должен иметь химическую стойкость гораздо выше, чем материал, применяемый для типовых анодов систем катодной защиты судов обычных условий эксплуатации.

Истирающее и ударное воздействие на анод трущегося о корпус защищаемого морского сооружения льда, требуют применения для изоляционных основ ледостойких анодов изоляционного материала, способного выдерживать значительные механические нагрузки.

Таким образом для разработки изоляционной основы, обеспечивающей долговременную работоспособность анодов катодной защиты во льдах, необходимо использование материала, обладающего следующими свойствами:

- электроизоляционными;
- прочностными;
- водостойкостью;
- химической стойкостью;
- износостойкостью.

Кроме того, к числу требований, предъявляемых к этому материалу, следует отнести требование его доступности и технологичности при изготовлении изоляционной основы.

До 1976 года в отечественном судостроении изоляционные основы анодов изготавливались из полиэфирного стеклопластика холодного отверждения. Срок эксплуатации таких анодов был невысок и определялся прежде всего долговечностью изоляционной основы, которая через 3-5 лет набухала, расслаивалась, теряла прочность и приходила в негодность.

Начиная с 1976 года в качестве материала изоляционной основы стал использоваться, разработанный в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством В.Е. Бахаревой, эпоксидный стеклопластик горячего прессования марки СТЭТ-1, сочетающий

диэлектрические свойства, высокую конструкционную прочность, водо- и влагостойкость с технологичностью [79, 112]. В условиях хлоровыделения указанный стеклопластик имеет более высокую стойкость по сравнению с полиэфирным. Применение эпоксидного электроизоляционного материала с повышенными эксплуатационными характеристиками позволило увеличить надежность анодов и ресурс их работы на срок до 12-15 лет.

В связи с необходимостью обеспечения надежной и эффективной работы систем катодной защиты от коррозии в арктических условиях на срок до 25 лет при одновременном воздействии на анод ледовых нагрузок и повышенного, вследствие большей токоотдачи анода, выделения агрессивных продуктов электролиза, необходимо применение электроизоляционного материала, обладающего более высокой химической стойкостью, чем эпоксидный стеклопластик марки СТЭТ-1.

В современных отраслях промышленности для защиты оборудования и конструкций от воздействия химических сред широко используются полимерные материалы. Разнообразие химических структур, свойств и способов переработки позволяет применять их в контакте со множеством сред, в том числе наиболее агрессивных.

При анализе и обобщении информации выявлено, что из электроизоляционных материалов наибольшей химической стойкостью к воздействию хлора и его производных обладают термопласты, а именно: фторопласты, полиэтилены и их модификации [8,58,74,75]. Исследования [76,77] полимерных материалов, предполагаемых для замены стеклопластика марки СТЭТ-1, (стекловолокнит марки АГ-ЧС, капролон, текстолит, сферопластики марок Р-20 и ВП-1-5, поливинилхлорид (ПВХ), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), показали, что в условиях, имитирующих работу изоляционной основы анода, наибольшей химической стойкостью обладают ПВХ и СВМПЭ. За 2500-4900 часов испытаний образцы этих материалов практически не изменили своего состояния и внешнего вида. Полученные экспериментальные данные высокой устойчивости ПВХ и СВМПЭ в среде хлора позволили провести оценку возможности их использования вместо эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1. В результате анализа физико-механических характеристик и, прежде всего, низких прочностных свойств этих материалов было установлено, что изготовление изоляционных

основ из ПВХ или СВМПЭ потребует внесения кардинальных изменений в конструкцию ледостойкого анода, обеспечивающих снижение действующих на него механических нагрузок и надежность его крепления на корпусе.

При анализе справочных данных было выявлено, что полимерные материалы, стойкие к хлору, имеют низкие прочностные характеристики и, наоборот, материалы, обладающие высокими прочностными свойствами, недостаточно хлоростойки (Таблица 1.2). В связи с этим возможность использования в качестве материала изоляционных основ ледовых анодов ПВХ или СВМПЭ, так же, как и других термопластов более не рассматривалась.

Т а б л и ц а 1.2 Механические характеристики и химическая стойкость полимерных материалов [78].

Показатель	Материалы								
	Фторопласты марок:			Поливинилхлорид	Полиэтилен низкого давления	Полипропилен	Стекловолокнит АГ-4С	Стеклопластик	
	Ф3	Ф4	Ф2М					Полиэфирный	Эпоксидный
Предел прочности, МПа:									
-при растяжении	40	20	50	83	28	38	615	340	575
-при сжатии	58	20	-	90	16	48	168	215	510
при изгибе	70	13	65	80	38	-	408	225	775
Удлинение, %	140	380	450	60	500	400	-	-	2
Удельная ударная вязкость, КДж/м ²	25	100	180	75	12	57	255	275	390
Водопоглощение за 24 часа, %	0	0	0	0,1	0,01	0,02	0,2	0,4	0,15
Стойкость к хлору	С	С	С	С	УС	УС	Н	МС	МС
С - стоек; УС - удовлетворительно стоек; МС - малостоек; Н - нестойк									

Возможным путем повышения химической стойкости при одновременном обеспечении прочностных свойств изоляционной основы ледостойкого анода может быть модификация какого-либо механически прочного электроизоляционного материала. С точки зрения преимуществ по водостойкости и прочности из материалов-диэлектриков наибольший интерес вызывает эпоксидный стеклопластик марки СТЭТ-1, нашедший самое широкое применение в изделиях радиотехнического назначения морского приборостроения и более тридцати лет используемого при изготовлении изоляционных основ анодов катодной защиты. Основные физико-механические характеристики стеклопластика марки СТЭТ-1 приведены в таблице 1.3.

Т а б л и ц а 1.3 Физико-механические свойства стеклопластика марки СТЭТ-1

Наименование параметра	Значение
Плотность, кг/м ³	1950±50
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц, ε	5,2-5,8
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц, tgδ	0,015-0,02
Удельное объемное сопротивление, ρ _v , Ом·м	4·10 ¹³
Удельное поверхностное сопротивление, ρ _s , Ом	5,1·10 ¹⁴
Электрическая прочность, кВ/мм	15-17
Предел прочности, МПа:	
при растяжении	550
при сжатии	520
при изгибе	780
при срезе	130-150
при межслойном сдвиге	72
Модуль упругости, ГПа:	
при сжатии	30
при изгибе	30
Относительное удлинение, %:	
при сжатии	1,9
при изгибе	2,4
Ударная вязкость, КДж/м ²	380
Коэффициент Пуассона, μ	0,2
Равновесное водопоглощение при 20 °С, %	1,1-1,3

Как показала многолетняя практика применения систем катодной защиты от коррозии для судов обычных условий эксплуатации, армированные стеклопластики горячего прессования марки СТЭТ-1 обеспечивают выполнение основных требований, предъявляемых к материалу изоляционных основ. Прочностные свойства эпоксидного стеклопластика сохраняются в течение длительного времени. Так, после одного года эксплуатации в морской воде падение предела прочности на сжатие эпоксидного стеклопластика не превышает 15% (с 540 до 470 МПа), а после 15 лет – не более 26% (с 540 до 400 МПа) [80]. Также, изготовление изоляционных основ из эпоксидного стеклопластика не вызывает сложностей технологического порядка.

Модификация указанного материала может заключаться в создании слоистого композита, включающего в качестве материала основы эпоксидный стеклопластик марки СТЭТ-1 и плакирующий слой полимеров, стойких к хлору и его соединениям в морской воде. В этом случае выбор плакирующих материалов должен осуществляться из условия, чтобы способ и режимы нанесения хлоростойкого покрытия не изменяли

технологии изготовления самой изоляционной основы (прессование при температуре 155 ± 5 °С и давлении 10 ± 1 Мпа [81]).

Ранее в работах ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» [76, 55] были проведены исследования химической стойкости эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 с сформированным различными способами на его поверхности защитным лакирующим слоем из различных полимерных материалов, а также других марок стеклопластиков (СТЭТ-2, СТЭТ-3, СТЭТ-5, СТЭТ-7, СТЭТ-8, СТЭТ-9) с использованием различных связующих и отвердителей. При испытаниях образцов в условиях, имитирующих работу изоляционной основы анода было установлено, что наибольшую химическую стойкость имели образцы с защитным покрытием из дублированного фторопласта марки Ф2М, полученного при одновременном прессовании с эпоксидным стеклопластиком марки СТЭТ-1. Из покрытий, наносимых кистевым способом лучшими оказались высокомолекулярные фторэластовые лаки типа «А-1206» и «А-1207». Испытания показали, что хлоростойкость эпоксидного стеклопластика при его лакировании фторсодержащими материалами повышается в 5-6 раз.

С учетом установленной в результате испытаний высокой химической стойкости дублированного фторопласта Ф2М в условиях хлорвыделения и его температурой плавления ($T_{пл} = 150$ °С) были изготовлены путем одновременного горячего прессования опытные образцы эпоксидных стеклопластиковых изоляционных основ анодов с фторопластовым лакирующим слоем. В ходе проводимых работ были выявлены недостатки технологического порядка при использовании фторопласта марки Ф2М. По причине жесткости данного материала в процессе изготовления возникали сложности обеспечения полного повторения фторопластовым покрытием геометрических форм изоляционных основ анодов с различными массогабаритными характеристиками, даже при его предварительном подогреве. В процессе испытаний в хлорированной морской воде изоляционных основ из стеклопластика марки СТЭТ-1 с покрытием из фторопласта Ф2М проявлялась склонность защитного слоя к отслаиванию по краям изделия и в пазах установки рабочих электродов. Аналогичные недостатки наблюдались и при использовании других фторсодержащих лакирующих материалов.

Фторэластовые лаки, несмотря на высокую устойчивость в условиях хлора, не могут быть использованы в качестве защитного слоя изоляционных основ ледовых ано-

дов по причине недостаточной надежности этого покрытия при механических воздействиях. Однако, благодаря удобству формирования покрытия кистевым способом или с помощью краскораспылителя и возможности осуществления нанесения непосредственно на морских сооружениях, они могут быть применены при ремонте изоляционных основ анодов в местах повреждения защитного слоя.

Низкая в силу своей химической инертности адгезионная прочность термопластов и недостаточная надежность даже при активации поверхностей соединения защитного покрытия из термопластов со стеклопластиковой основой в сложных условиях эксплуатации, указывают на необходимость применения в качестве плакирующего слоя стеклопластика марки СТЭТ-1 других химически стойких материалов.

Поиск и отбор плакирующих хлоростойких материалов для изоляционных основ выявил возможность использования в этом качестве эластомеров, а именно, резин [58, 82, 83, 84]. Вследствие того, что резина обладает целым комплексом технически полезных свойств: стойкостью к воздействию химических реагентов, эластичностью, вибростойкостью, способностью выдерживать мощные гидродинамические удары, водо- и газонепроницаемостью, тепло- и морозостойкостью, в настоящее время гуммирование занимает особое положение среди существующих способов защиты поверхности изделий, эксплуатирующихся в условиях сильно агрессивных сред [103].

Технологические режимы вулканизации большинства резин (удельное давление, температура и время вулканизации) позволяют осуществлять формирование хлоростойкого покрытия изоляционных основ в процессе одновременного горячего прессования пропитанной стеклоткани и резиновой смеси в прессформе. Резины имеют хорошие диэлектрические характеристики: $\rho_v=10^{11}-10^{15}$ Ом·м, $E_{пр}=20-35$ МВ/м, $tg\delta=0,005-0,01$ [99]. Пластичность сырой резины и ее переход при разогреве в вязкотекучее состояние является положительным технологическим качеством, способствующим к образованию равномерного покрытия на участках изоляционной основы сложной геометрии.

Комплекс свойств резины определяется главным образом типом каучука, на основе которого она получена, и может существенно изменяться при комбинировании каучуков различных типов или их модификации. Выбор плакирующего покрытия на основе резиновой смеси, стойкой к агрессивным средам, в число которых входит хлор и продукты его растворения в морской воде, следует производить на основе анализа

факторов, уменьшающих интенсивность действия на защитный слой жидких сред. К таким факторам относятся: плохое смачивание средой поверхности резины, наличие плохо смачиваемых средой и инертных к ней наполнителей, характер поверхностного слоя продуктов взаимодействия полимера со средой, наличие пространственной структуры – сетки поперечных связей или кристаллической фазы [84-86].

В связи с этим, в качестве хлоростойкого плакирующего слоя изоляционных основ предпочтительно использование класса резин специального назначения [87]. К этому классу относятся, например, бутадиен-нитрильные, этиленпропиленовые, хлоропреновые, бутилкаучуки, силоксановые каучуки, фторкаучуки. Каждый из них характеризуется одним или несколькими специфическими свойствами, обеспечивающими высокую химическую стойкость резин к воздействию различных внешних факторов и агрессивных сред. Основные физико-механические свойства резин, получаемых на основе данных каучуков приведены в таблице 1.4. Эти значения следует рассматривать как усредненные, так как свойства резин в большой степени определяются их рецептурой и могут варьироваться в широких пределах в зависимости от назначения изделия.

Основные свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков зависят от содержания в них связанного наполнителя, от количества которого зависят прочностные свойства, твердость, стойкость к набуханию и тепловому старению. Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков имеют хорошую адгезию к металлам и относятся к числу достаточно водостойких [88].

Химические свойства резин на основе бутилкаучука определяются его малой непредельностью и наличием четвертичных атомов углерода в цепи полимера. Резины на основе бутилкаучука обладают высокой тепло- и озоностойкостью, газонепроницаемостью, стойкостью к агрессивным средам и набуханию в воде. Существенным недостатком их является малая эластичность и низкая адгезия к металлу [89].

Резины на основе этиленпропиленовых каучуков, благодаря полной насыщенности основной цепи, обладают высокой стойкостью к действию агрессивных сред (кислот и оснований), к озонному и тепловому старению, при сохранении прочностных и эластических свойств. Повышенная стойкость к набуханию в воде и отличные диэлектрические свойства [90], представляют несомненный интерес для использования в

электротехнической промышленности. Существенным недостатком резин на основе этиленпропиленовых каучуков является их малая прочность связи с металлами.

Т а б л и ц а 1.4 Свойства резин на основе различных каучуков [104]

Показатель	Бутил-каучук (БК)	Этиленпропиленовый (СКЭПТ)	Бутадиеннитрильный (СКН)	Хлоропреновый (НАЙРИТ)	Фторкаучук (СКФ)	Силоксановый (СКТВ)
Температура эксплуатации, С°: минимальная максимальная	-45 80-150	-40 100-150	-45 90-130	-40 90-110	-20 175-250	-120 150-350
Твердость по Шору А	35-90	30-95	35-95	30-95	50-90	30-90
Предел прочности при растяжении, МПа: ненаполнен. резины наполнен. резины	3-20 8-23	2-7 10-25	3-7 10-30	10-30 10-30	3-7 10-25	0,2-1 4-12
Сопротивление раздиру, кН/м	20-80	20-60	25-85	20-80	15-60	10-45
Эластичность по отскоку при 20 °С, %	8-11	36-52	14-44	20-80	5-10	20-50
Изностойкость	У	Х	Х	Х	У	О
Удельное объемное электрическое сопротивление	О	У	Х	О	У	О
Стойкость к окислению	Х	О	У	Х	О	О
Стойкость к действию: кислот щелочей	Х О	Х Х	У О	У Х	Х О	У О
П р и м е ч а н и е: Качество обозначения некоторых показателей резины: О-отличное, Х-хорошее, У-удовлетворительное, П-плохое.						

Резины на основе силоксанового каучука представляют интерес в качестве материалов, стойких к агрессивным средам. Все типы силоксановой резины гидрофобны. При погружении в воду они показывают очень низкую адсорбцию воды. Это наблюдается не только при обычной, но и при повышенной температуре. Силоксановая резина хорошо противостоит действию слабых кислот и оснований, а также агрессивных растворов солей, но сильно набухает в бензине, ароматических растворителях и хлорированных углеводородах [91].

Свойства резин на основе фторкаучуков зависят от природы вулканизирующих агентов и применяемых наполнителей. Высокая прочность внутримолекулярных связей и

химическая инертность определяют термостойкость резин, большую стойкость к воздействию агрессивных сред. Полярность фторкаучуков обуславливает исключительную стойкость резин к набуханию в маслах и растворителях. Исключительный комплекс свойств резины на основе фторкаучуков определяет достаточно широкое применение их в производстве различных резиновых технических деталей, несмотря на высокую стоимость и сложность изготовления изделий [92].

К химически стойким материалам относятся резины на основе хлоропренового каучука. Хлоропреновые каучуки вследствие особенностей своей структуры (наличие атома хлора, относительная инертность двойной связи, полярность) обладают стойкостью к действию нефтяных продуктов. По водостойкости они уступают таким широко распространенным эластомерам, как нитрильные, этиленпропиленовые, силоксановые и бутилкаучуку. Однако комплекс свойств хлоропреновых каучуков позволяет использовать их при разработке химически стойких материалов в качестве полимерной основы [93].

При воздействии химически активных сред в эластомерных материалах могут происходить глубокие необратимые изменения химической структуры (сшивание, деструкция, окисление, циклизация и другое), резко ухудшающие их эксплуатационные свойства. В основе классификации резиновых материалов по химической стойкости положена их реакционная способность, а показателем химической стойкости резин является сохранение заданного уровня свойств (прочность, упругопрочностные характеристики, эластичность, адгезия) после воздействия агрессивной среды.

В связи с этим выбор резиновой смеси для формирования на наружной поверхности изоляционной основы анода защитного хлоростойкого покрытия необходимо осуществлять с учетом ее химической стойкости в условиях, имитирующих работу анодов систем катодной защиты от коррозии. Оценку химической стойкости резин следует производить по изменению массы (набуханию), упругопрочностных свойств при растяжении и изменению прочности крепления в соединениях с металлами и стеклопластиком после воздействия хлорированной морской воды.

1.4 Конструктивная прочность ледостойкого анода

Эксплуатация морской техники в условиях Арктики подразумевает интенсивное взаимодействие их корпусных конструкций с мощными ледовыми полями. В результате такого взаимодействия разломанные куски льдин скользят по подводной обшивке корпуса хаотично ударяясь о ее поверхность. В таких условиях обеспечить долговременную антикоррозионную защиту подводной части металлоконструкций с помощью систем катодной защиты возможно при применении анодов, обладающих механической стойкостью к ледовым нагрузкам. Достичь надежной и эффективной работы анодов при истирающем и ударном воздействии льдов можно путем применением конструктивной защиты их элементов и использованием при изготовлении анодов материалов с высокими прочностными характеристиками.

Уменьшение уязвимости ледостойких анодов от повреждений льдами, в первую очередь, достигается путем их установки в специальные сварные ниши заподлицо с обшивкой корпуса, что снижает вероятность срыва анода с установочного места при движении судна сквозь льды или перемещении ледового поля относительно стационарных металлоконструкций.

Защита от механических повреждений рабочего электрода осуществляется путем его монтажа в специальные углубленные пазы изоляционной основы анода, благодаря чему электрод не испытывает непосредственного воздействия льда в процессе эксплуатации морского объекта. Как показали результаты доковых осмотров корпусных элементов опытных и опытно-штатных систем катодной защиты атомных ледоколов «Советский Союз», «Ямал» и «50 лет Победы» такое конструктивное решение обеспечивает эксплуатационную надежность рабочего электрода анода.

Наблюдения за катодной защитой вышеперечисленных ледоколов после их работы по прямому назначению выявили, что изоляционные основы анодов при взаимодействии со льдом не обладают необходимой механической стойкостью. Как показала практика, применяемый при изготовлении изоляционных основ достаточно прочный для ледовых условий электроизоляционный материал – эпоксидный стеклопластик горячего прессования марки СТЭТ-1 (σ_b при сжатии ~ 500 МПа) обеспечивает требуемую механическую прочность при ударных

нагрузках, оказываемых льдами. Однако стойкость этого материала к истирающему воздействию льда недостаточна, что приводит к значительному уменьшению эксплуатационной надежности анода и его срока службы (Рисунок 1.1).

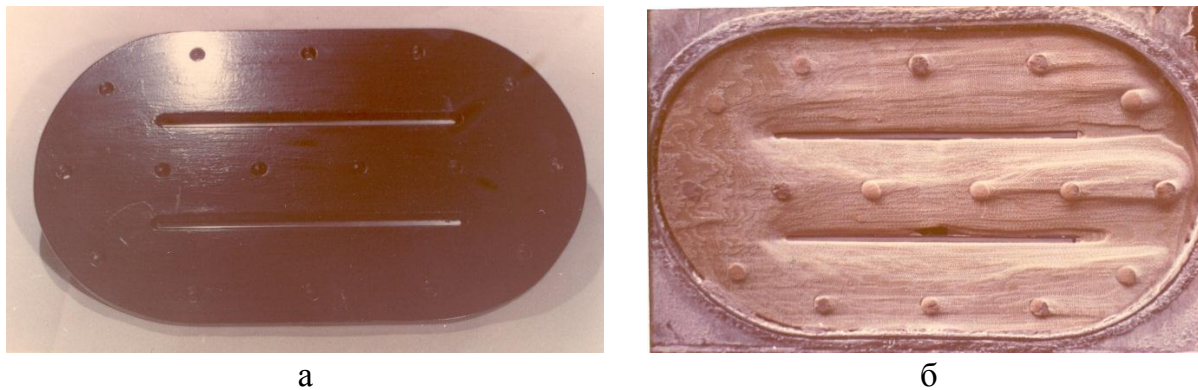


Рисунок 1.1 Состояние стеклопластиковой изоляционной основы анода типа АКК-М-3 до начала эксплуатации (а) и после 3-х лет эксплуатации (б) в составе системы катодной защиты а/л «Советский Союз»

Первоначальные попытки повышения механической стойкости изоляционных основ ледостойких анодов заключались в приварке на корпусе ледокола по периметру анода выступающих стальных отбойников (Рисунок 1.2). Предполагалось, что такие технологические приварки будут размельчать движущийся лед и тем самым уменьшать механическую нагрузку на изоляционную основу анода. Однако достичь повышения долговечности изоляционных основ анодов с помощью этого способа не удалось.

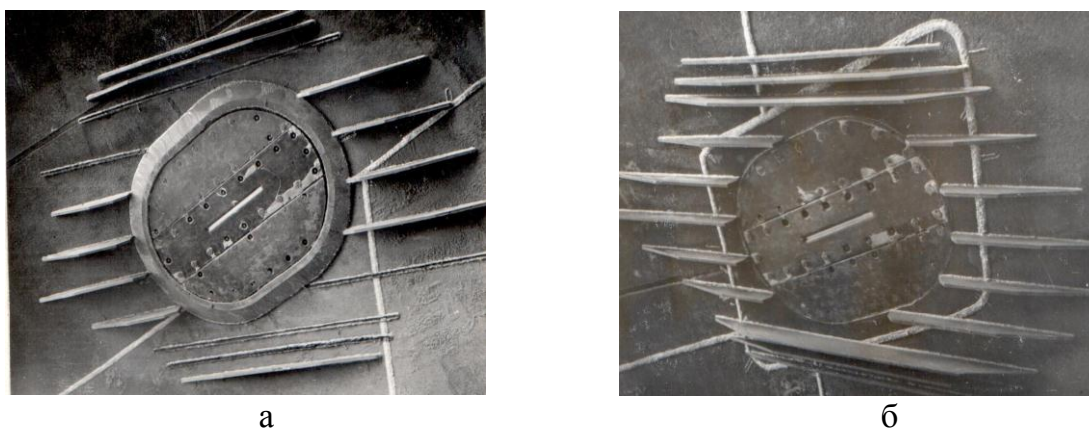


Рисунок 1.2 Приварные отбойники анодных комплектов типа АКК на подводной части корпуса а/л «Сибирь»: а - в наварном кольце, б - в вварной нише.

Дальнейшие работы в этом направлении привели к проработке вопроса конструктивной защиты изоляционной основы анода от прямого ледового воздействия путем закрытия ее поверхности металлическим листом. При таком способе защиты металлический лист может быть установлен либо изолировано от корпуса и анода, либо электрически соединенным с корпусом или с анодом. При соединении металлического листа с анодом возникает опасность его разрушения при анодной поляризации, а при соединении с катодом – возможность отвлечения основной части защитного тока анода на металлический лист.

В случае установки металлического листа изолировано от анода и корпуса возникает опасность его разрушения в результате электрокоррозии. Связано это с тем, что при стекании тока с анода в морскую воду электроизолированный от корпуса металлоконструкции металлический лист может работать как биполярный электрод. В местах, где электрический ток входит в защитный лист будет осуществляться его катодная поляризация, а в местах его стекания в морскую воду металл будет анодно поляризоваться и при достижении потенциала пробоя возможна его электрокоррозия. Поэтому в качестве материалов для защитных листов анодов могут рассматриваться только механически прочные металлы с плотными пассивными пленками, оказывающими сопротивление прохождению тока [75].

В конструкции ледостойких анодов типа АКК-М-4, установленных в составе опытных систем катодной защиты ледоколов «Советский Союз» и «Ямал» по четыре анода в носовой части корпуса каждого судна, в качестве материала защитного листа был использован титан марки ПТ-3В, как наиболее распространенный в судостроении из-за его высокой прочности и технологичности. В рабочем режиме анодов устойчивость данного титанового сплава к анодной поляризации оказалась невысокой. Уже в первые годы эксплуатации анодов по периметру и на кромках защитного титанового листа были обнаружены электрокоррозионные разрушения.

Тем не менее, в связи с положительными результатами эксплуатации анодов типа АКК-М-4, показавшими высокую механическую стойкость конструкции анодов данного типа, система катодной защиты следующего построенного атомного ледокола «50 лет Победы» уже полностью состояла из ледостойких анодов с накладными титановыми листами. С учетом имевшегося опыта работы ледостойких анодов во время экс-

плуатации ледоколов «Советский Союз» и «Ямал» при проектировании катодной защиты а/л «50 лет Победы» в конструкцию анодов типа АКК-М-4 были внесены определенные изменения.

Для снижения воздействия на электроизоляционный материал химически активных реагентов была уменьшена открытая поверхность изоляционной основы, подвергающаяся прямому воздействию выделяющихся с анода хлора и кислорода, путем уменьшения ширины щелей в титановом листе под рабочий электрод со 100 мм до 20 мм. С целью предотвращения электрокоррозии защитных листов был заменен их материал с титанового сплава марки ПТ-3В на менее прочный, но как было установлено проведенными исследованиями более электрохимически стойкий при анодной поляризации технический титан марки ВТ1-0.

В процессе работы по прямому назначению а/л «50 лет Победы» при проведении доковых обследований корпусных элементов катодной защиты была подтверждена высокая эффективность предложенного способа предохранения изоляционной основы анода от механических повреждений льдами с помощью накладного титанового листа. Но, вместе с тем, было установлено, что применение в качестве материала накладного листа титана марки ВТ1-0 также не обеспечивает его достаточной защиты от электрокоррозионных разрушений. При высоких плотностях анодного тока поверхность защитных титановых листов анодов типа АКК-М-4 подвергалась электрокоррозии (Рисунок 1.3).

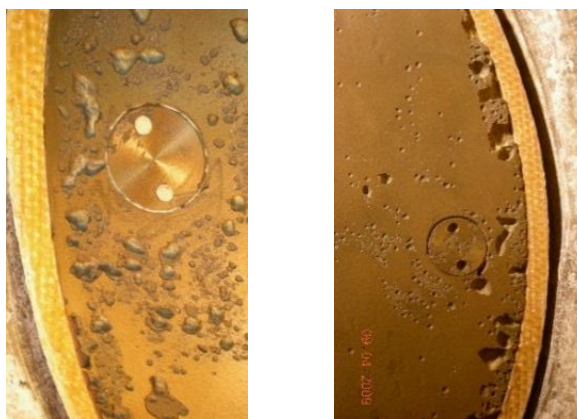


Рисунок 1.3 Электрокоррозионные разрушения защитных титановых листов ледостойких анодов типа АКК-М-4

В связи с этим, потребовалось применение дополнительного способа защиты накладного титанового листа от электрокоррозии при нахождении его в электрическом поле анода.

Таким предложенным и запатентованным ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» способом защиты [117] является замыкание титанового листа к корпусу защищаемой металлоконструкции через специальные диодные сборки, шунтирующие часть тока анода в случае превышения потенциала пробоя титана. Когда потенциал защитного титанового листа меньше потенциала пробоя использование такого компенсирующего устройства обеспечивает направление всего тока работающего анода на катодную поляризацию корпуса морского объекта. Если потенциал титана приближается к величине пробоя, то открывается диодная цепочка и часть тока анода идет через нее в корпус. При этом дальнейшее повышение анодного потенциала титанового листа прекращается и пробоя окисной пленки не происходит, то есть исключается его электрокоррозия.

Негативным явлением при выборе такого способа защиты является ответвление части тока анода, идущего на катодную поляризацию металлоконструкции, что приводит к снижению коэффициента полезного действия системы катодной защиты. Для минимизации токовых потерь анода необходим выбор оптимального сопротивления диодной сборки, обеспечивающего гарантированное открытие только при достижении защитным титановым листом пробойного напряжения.

Поскольку электрокоррозия металла определяется величиной потенциала пробоя его окисной пленки, то одним из возможных способов предотвращения разрушений защитных листов без снижения токовой эффективности анода, может быть применение пассивирующегося металла с высоким электросопротивлением поверхности.

Наиболее устойчивыми при анодной поляризации являются ниобий и тантал. Их потенциал пробоя составляет 80-100 В и 100 В, соответственно [94]. Используемые в системах катодной защиты источники питания имеют максимальное выходное напряжение 24 и 36 В, в связи с чем, применение ниобия или тантала при изготовлении накладного листа обеспечило бы гарантированную надежность эксплуатации изоляционных основ ледостойких анодов. Однако, тантал и ниобий относятся к достаточно дефицитным и дорогостоящим металлам и их применение при изготовлении крупногабаритных защитных листов (1380×800×10 мм) нецелесообразно в связи с многократным удорожанием стоимости анода. Также, использование этих металлов в конструкции ледовых анодов затруднительно в связи с ограничением при промышленном изготовлении получаемой массы слитков тантала и ниобия и, соответственно, крупногабаритных листов из них.

Титан, по сравнению с ниобием или танталом, характеризуется значительно меньшей стойкостью окисной пленки при анодной поляризации. Но его относительно невысокая стоимость и выпуск современной промышленностью широкого ассортимента полуфабрикатов позволяют рассматривать его использование в качестве материала защитных титановых листов анодов. Величина потенциала пробоя титана в морской воде зависит от наличия в сплаве легирующих компонентов и вредных примесей и увеличивается по мере чистоты используемого титана. Анодная стойкость оксидной поверхностной пленки титана очень значительно возрастает с уменьшением содержания алюминия в титановом сплаве. В исследованиях анодного поведения титана марки ВТ1-0 [95] в морской воде была установлена его пассивная область в районе значений потенциала 8 В. По данным [94] потенциал пробоя технически чистого титана находится в пределах 12-14 В, а по [96] эта величина может составлять 7 В и ниже.

С учетом имеющегося опыта использования в качестве материала защитных листов анодов типа АКК-М-4 титана марки ПТ-3В (а/л «Советский Союз» и «Ямал») и технически чистого титана ВТ1-0 (а/л «50 лет Победы»), показавших недостаточную стойкость к электрокоррозии, представляется возможным повышение поверхностного электросопротивления накладного защитного листа ледового анода путем использования при его изготовлении более чистого титана марки ВТ1-00 [97] или титана высокой чистоты (йодидного титана).

Также, одним из способов повышения устойчивости титана в электрическом поле анода может быть электроизоляция поверхности защитного листа путем создания на его поверхности покрытия из диэлектрических материалов. Для предотвращения электрокоррозии титана защитное покрытие должно либо полностью исключить втекание в защитный лист электрического тока с работающего анода, либо пропускать его в количестве не вызывающем достижения титановой поверхностью потенциала пробоя. Помимо высоких электроизоляционных характеристик покрытие защитных титановых листов должно обладать достаточными для ледовых условий эксплуатации прочностными свойствами.

В работе [98] была проведена оценка возможности защиты от электрокоррозии титанового листа анода с помощью полимерных покрытий. Защитный лист был окрашен с двух сторон тремя слоями эмали ХС-413 по грунту ВЛ-02. При включении в цепь

тока 13 А на кромках листа было отмечено сильное газовыделение, а анодный потенциал составил 10-11 В. Это указывает на проблематичность предотвращения электрокоррозионных разрушений защитного листа с помощью лакокрасочных покрытий в силу их недостаточных диэлектрических свойств.

В связи с этим при выборе защитного электроизоляционного покрытия титановых листов ледостойких анодов следует учитывать величину объемного электрического сопротивления материала, которая должна быть не меньше 10^6 Ом·м. Вместе с тем, защитное покрытие должно обладать механической стойкостью в ледовых условиях.

В связи с механическими нагрузками, испытываемыми анодами при ледовом воздействии использование в качестве покрытия для защитного титанового листа анода широко распространенных в промышленности твердых органических электроизоляционных материалов (пластмассы, полимеры, полимерные пленки, эластомеры, лаки, эмали, компаунды) нецелесообразно по причине низких прочностных свойств этой группы диэлектриков.

Наряду с этим в электротехнике распространено применение группы твердых неорганических электроизоляционных и конденсаторных материалов, обладающих достаточно высокими механическими качествами. Применительно к ледостойким анодам возможно рассмотрение одного из класса этой группы – электротехническая керамика.

Известно, что керамика имеет высокие диэлектрические характеристики ($\rho_v=10^9-10^{16}$ Ом·м), обладает повышенной химической и влагостойкостью, не имеет остаточных деформаций и не стареет при длительном воздействии электрических полей [100]. Недостатками керамики является хрупкость и абразивность (наличие частиц высокой твердости), затрудняющие ее обработку с помощью режущего инструмента. Данные свойства керамики и, в первую очередь, высокая твердость, при использовании ее в качестве защитного диэлектрического слоя накладного титанового листа анода могут обеспечить долговременную сохранность этого покрытия и, соответственно, электроизоляцию поверхности титана при истирающем ледовом воздействии.

В качестве способа формирования электроизоляционного керамического покрытия на крупногабаритных защитных титановых листах может быть применено детонационное напыление, используемое в судостроении для увеличения триботехнических свойств титановых изделий путем поверхностного упрочнения. Для деталей из титана

работающих в морской воде рекомендована смесь оксидов $Al_2O_3+5\% Cr_2O_3$, обладающая в ней абсолютной коррозионной стойкостью. Прочность сцепления этого покрытия с основой составляет не менее 30,0 МПа, микротвердость – от 8000 до 15 000 МПа [20].

Также, широко известно про применение в электротехнике метода увеличения диэлектрических свойств металла с помощью конверсионных покрытий [105]. К этой группе относят неметаллические неорганические покрытия, которые формируются на металлической поверхности в результате конверсии (превращений) при взаимодействии металла с рабочей средой, так что ионы металла входят в структуру покрытия.

Из легких металлов, наибольшего увеличения электросопротивления с помощью оксидных пленок удастся достичь на алюминии при его анодировании. Пробивное напряжение пленки на алюминии в зависимости от ее толщины может изменяться от нескольких сот до нескольких тысяч вольт, что находит применение в производстве электротехнических конденсаторов. При оксидировании титановых изделий такого существенного электроизоляционного эффекта не возникает. Как правило, оксидированием титана преследуют цель улучшения его некоторых эксплуатационных характеристик: увеличение сопротивляемости механическому износу и повышения стойкости к кислотной коррозии. Наиболее распространенными способами получения оксидных титановых покрытий является гальваническое анодирование, термическая и лазерная обработка. Путем насыщения кислородом титановой поверхности происходит формирование плотного защитного оксидного слоя и упрочнение поверхности за счет образования слоя твердого раствора кислорода в титане.

С точки зрения сохранения механической прочности защитного титанового листа на весь срок службы ледостойкого анода, наряду с необходимостью предотвращения электрокоррозии анодно поляризуемых участков, важным моментом является отсутствие разрушений в местах катодной поляризации титана (область, где ток с рабочих электродов втекает в защитный лист). Возможность возникновения этих разрушений связана с тем, что катодная составляющая электрохимической реакции сопровождается выделением водорода, в связи с чем, вероятно его взаимодействие с титановой поверхностью (наводораживание) и образование слоя гидридов титана. Негативным послед-

ствием этого процесса является дальнейшее механическое разрушение хрупкого гидридного слоя и возникновение язвенных поражений, что может снизить прочностные свойства титана.

По данным [106] существенные коррозионные потери титана в морской воде возникают при плотности катодного тока более 1000 А/м^2 . В потоке океанической воды при величине плотности катодного выше 2000 А/м^2 скорость износа кованного титана марки ВТ1-0 может достигать $0,5 \text{ мм/год}$ [107].

Во время работы системы катодной защиты при максимальном выходном напряжении источника питания, плотность тока катодной поляризации на защитном титановом листе ледостойкого анода будет составлять не более 100 А/м^2 , но при локализации катодной зоны может быть значительно выше. С учетом необходимости сохранения механической прочности защитного титанового листа на всем протяжении срока службы анода следует провести исследования по определению наводораживания титана в условиях работы системы катодной защиты.

Выводы по главе 1 и постановка задач исследования

Таким образом, для увеличения срока службы анода, обеспечивающего долговременную (до 25 лет и более) работоспособность систем катодной защиты от коррозионных и коррозионно-эрозионных разрушений корпусов морской техники в тяжелых ледовых условиях необходимо провести работы по увеличению надежности и эффективности основных элементов ледостойкого анода.

1 В части *рабочих электродов* следует разработать технологию получения анодного материала путем напыления на магнетронной установке «Краудион Н5-09» платины на ниобиевую подложку. Провести исследования электрохимических и физико-механических свойств получаемого при выбранном режиме нанесения платинового покрытия, а именно:

- микроструктуры;
- равномерности распределения по рабочей поверхности;
- скорости растворения при анодной поляризации;
- поляризуемости;
- микротвердости;
- адгезионной прочности.

Применить разработанную технологию для изготовления на магнетронной установке «Краудион Н5-09» платино-ниобиевых рабочих электродов длиной до 750 мм. Провести испытания получаемых по данной технологии платино-ниобиевых рабочих электродов при анодной плотности тока 5000 А/м^2 , соответствующей максимальной токовой нагрузке анода для ледовых условий эксплуатации.

2 Относительно *изоляционных основ* необходимо провести исследования химической стойкости в условиях выделения активного хлора резиновых смесей на основе различных каучуков специального назначения. Выбрать наиболее химически стойкий и технологичный тип резиновой смеси для использования ее в качестве плакирующего слоя изоляционных основ ледостойких анодов. Разработать технологию изготовления изоляционных основ из стеклопластика марки СТЭТ-1 с защитным химически стойким слоем на основе хлоростойкой резиновой смеси. Провести испытания опытных образцов изоляционных основ в условиях максимально приближенных к условиям работы анодов систем катодной защиты.

3 В части осуществления *механической защиты* изоляционных основ анодов от разрушающего воздействия льда требуется провести исследования по уточнению области пассивности при анодной поляризации титана марки ВТ1-0 и определению потенциала пробоя марок титана, содержащих меньшее количество примесных элементов по сравнению с титаном марки ВТ1-0, таких, как титан марки ВТ1-00 и йодидный титан.

Исследовать величину потенциала пробоя титана после следующих возможных способов модификации его поверхности:

- гальваническое анодирование;
- термическое оксидирование;
- лазерная обработка;
- детонационное напыление керамического покрытия.

Определить оптимальное количество диодов в компенсирующем устройстве, обеспечивающее прохождение тока анода через защитный титановый лист до наступления потенциала пробоя окисной пленки титана.

Провести исследования по определению вероятности охрупчивания защитного титанового листа анода вследствие наводораживания его катодных участков.

Глава 2 МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Разработка и исследование платино-ниобиевых электродов для ледостойких анодов

Материалы и технологическое оборудование. Для разработки платино-ниобиевых рабочих электродов анодов использовались:

- листы ниобия марки Нб-1 толщиной 3 мм в качестве материала подложки (химический состав приведен в таблице 2.1);

- платина марки Пл 99,93 в качестве материала покрытия (химический состав приведен в таблице 2.2)

Т а б л и ц а 2.1 Химический состав листов ниобия марки Нб-1

Массовая доля примесей, %, не более									Ниобий
Кремний	Тантал	Железо	Титан	Вольфрам и молибден (в сумме)	Углерод	Азот	Кислород	Водород	
0,005	0,1	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	Основа

Т а б л и ц а 2.2 Химический состав платины марки Пл 99,93

Платина, не менее	Массовая доля, %								
	Примеси, не более								
	Иридий, родий, рутений	Золото	Железо	Свинец	Кремний	Олово	Алюминий	Сурьма	Всего*
99,93	0,050	0,006	0,010	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,07

* - в значение суммы примесей также входят примеси никеля, серебра и цинка

Изготовление подложек из ниобия осуществлялась на станке лазерной резки LaserCUT-4015-3-1.5-S-RT с шириной реза 0,2 мм. Выявляемые при первоначальном внешнем осмотре ниобиевых подложек дефекты (царапины, заусенцы, следы краски или другое) шлифовались мелкозернистой наждачной бумагой.

В качестве технологии получения платинового покрытия на ниобиевых рабочих электродах анодов использовался метод магнетронного распыления. Для реализации этой технологии по техническому заданию ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» была спроектирована и изготовлена в ООО «ИОНТЕКС» магнетронная установка типа «Краудион Н5-09», задействованная в «Центре исследования наноструктурированных композиционных материалов» (НПЭК ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Гатчина).

Основными элементами магнетронной распылительной системы данной установки являются катод (источник распыляемого материала покрытия, называемого мишенью – в данном случае платиновая мишень диаметром 150 мм), анод (основа для нанесения покрытия – в данном случае ниобиевая подложка) и магнитная система, расположенная под катодом и состоящая из центрального и периферийных постоянных магнитов. Для предотвращения осаждения на подложку веществ, находящихся в остаточной атмосфере рабочей камеры, процесс распыления производится в высоком вакууме ($10^{-3} \div 10^{-6}$ Па).

Действие магнетронного распылителя основано на распылении материала мишени-катода при его бомбардировке ионами рабочего газа, образующимися в плазме тлеющего разряда (Рисунок 2.1). При подаче на катод напряжения от источника питания отрицательно заряженные электроны, эмитированные с мишени-катода ускоряются электрическим полем в направлении от мишени. А созданное магнитным блоком над распыляемой мишенью замкнутое по контуру магнитное поле стремится вернуть их обратно на мишень.

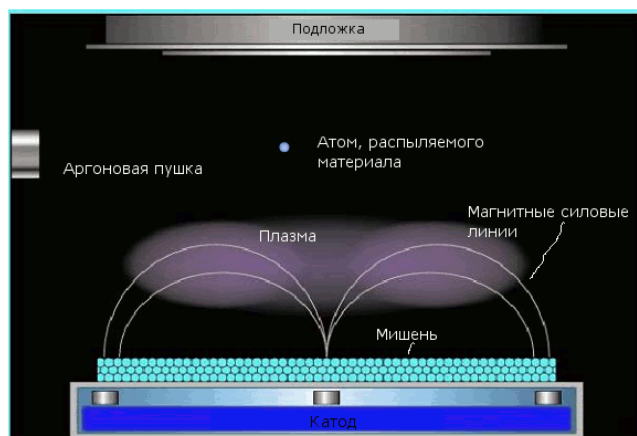


Рисунок 2.1 Принцип работы магнетрона

При подаче в зону скрещенного электрического и магнитного полей газа (как правило, аргона) электроны совершая сложные движения под действием полей, ионизируют газ, образуя положительно заряженные ионы. В результате возникает разряд и над поверхностью катода образуется кольцеобразная зона плазмы. С помощью сильного магнитного поля достигается локализация плазмы вблизи поверхности распыляемой мишени и увеличивается плотность ионного тока. При этом положительно заряженные ионы рабочего газа ускоряются электрическим полем в направлении катода-мишени и бомбардируют его, выбивая из него частицы материала (платины) (Рисунок 2.2).

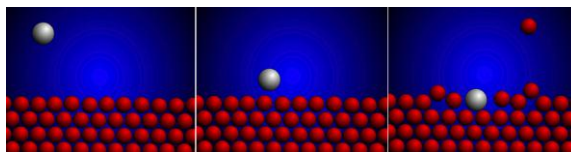


Рисунок 2.2 Процесс распыления мишени

Атомы материала катода, выбитые с поверхности мишени, осаждаются на специально подготовленной поверхности анода – ниобиевые подложки, образуя покрытие. Электроны, образующиеся в результате ионизации газа, практически полностью улавливаются анодом. Поэтому тепловая нагрузка на подложку, на которой происходит осаждение платины, весьма незначительна и ее нагрева практически не происходит. Это позволяет избежать образования интерметаллидов и других промежуточных фаз, снижающих анодную стойкость платинового покрытия.

2.1.1 Исследование микроструктуры платинового покрытия

Физико-химические, механические, электрохимические и другие свойства металлических покрытий во многом зависят от сформированной в процессе их получения структуры, характеризуемой размером, формой и взаимным расположением кристаллов. Как правило, мелкокристаллические покрытия более плотные, компактные и менее пористые, что обеспечивает наличие у них высоких технических характеристик, например, таких, как коррозионная стойкость, прочность, пластичность, твердость, сила сцепления с подложкой и др. Особый скачок эксплуатационных свойств покрытий возможен при наноразмерной структуре, то есть при формировании в осаждаемых пленках структурных составляющих менее 200 нм.

Для анодного материала одной из характеристик, определяющих возможность применения его при изготовлении рабочих электродов анодов катодной защиты, является минимальная скорость растворения при прохождении тока анодной поляризации. В работах [65,66,70,102] указывается на возможность формирования при магнетронном распылении платинового слоя определенной кристаллографической структуры и уменьшении в 5-7 раз расхода платины в процессах электролиза при использовании анодов с покрытием, имеющим преимущественную ориентацию граней кристаллов платины (111), (110), (100).

Таким образом при разработке платино-ниобиевого анодного материала путем нанесения платины на ниобиевые рабочие электроды на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» следует знать какая микроструктура платинового покрытия формируется при тех или иных режимах распыления.

В данной работе исследования микроструктуры платинового покрытия осуществлялось с помощью методов оптической металлографии, дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) и рентгеноструктурного фазового анализа.

2.1.1.1 Метод оптической металлографии

С целью оценки структуры платинового покрытия проводили исследование микроструктуры методами оптической металлографии. Поскольку платина из-за своей относительной мягкости плохо шлифуется и полируется, то изготовить шлифы стандартным методом не представлялось возможным. В связи с этим из платино-ниобиевого образца размером 20×15×3 мм путем фокусированной ионной резки вырезался небольшой фрагмент, таким образом, чтобы в подлежащей исследованию области сохранялась исходная структура покрытия и подложки.

Для выявления границ между отдельными структурными составляющими и получения между ними рельефа, определения морфологии, формы и размеров зерен проводилось прецизионное ионное травление участка платино-ниобиевого образца размером порядка 20×20 мкм.

Анализ структуры платино-ниобиевого фрагмента проводились на растровом двухлучевом электронно-ионном микроскопе Quanta 200 3D FEG.

2.1.1.2 Метод дифракции обратно отраженных электронов

Дифракционный метод исследования является одной из областей применения растровой электронной микроскопии, заключающийся в автоматизированном систематическом пошаговом измерении кристаллографической ориентировки микрообластей плоского образца с последующим построением карт пространственного распределения ориентировок.

Метод дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) использовался для анализа зерен и межзёренных границ, дефектов, микродеформаций, распределения фаз и картирования кристаллических ориентаций в платиновом покрытии.

Изготовление платино-ниобиевых шлифов осуществлялось аналогично п. 2.1.1.1, а исследования проводились на растровом двулучевом электронно-ионном микроскопе Quanta 200 3D FEG с EBSD -приставкой.

2.1.1.3 Рентгеноструктурный анализ

Для определения состава и преимущественных ориентировок платинового покрытия, также, применялся рентгеноструктурный анализ (РСА). Исследования проводились в трех местах платино-ниобиевого образца: покрытие, подложка и шлиф поперечного среза. Анализ проводился сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами.

В качестве испытательного оборудования использовался многофункциональный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV, снабженный комплексом управляющих программ и обрабатывающим комплексом PDXL (X-ray Powder Diffraction Software) с базой порошковых дифракционных стандартов PDF-2.

2.1.2 Исследование равномерности напыления платинового покрытия

В процессах получения покрытий малой толщины одним из важных критериев является равномерность распределения материала этого покрытия по поверхности детали. Это является наиболее актуальным аспектом при получении покрытий из драгоценных металлов, к которым относится платина. При изготовлении рабочих электродов для анодов катодной защиты превышение заданной толщины покрытия приводит

к перерасходу платины и преждевременной выработке распыляемого катода – платиновой мишени, что снижает экономическую эффективность производственного процесса. Наличие в покрытии электродного материала участков меньшей толщины или участков без платинового покрытия, в связи с преждевременным анодным растворением малотолщинных участков, будет способствовать увеличению рабочей плотности тока и ускоренному расходу оставшейся платины.

При использовании в производственных процессах получения покрытий электрических методов генерации потока частиц осаждаемого материала (это относится и к магнетронному распылению), возможно неравномерное его осаждение по поверхности подложки вследствие возникновения «краевого эффекта» - концентрации тока на краях и выступах детали.

Согласно технической документации магнетронная установка типа «Краудион Н5-09» обеспечивает напыление металла мишени с однородностью не хуже $\pm 10\%$ по поверхности подложки. С целью предотвращения негативных явлений разнотолщинности покрытия при изготовлении платино-ниобиевых рабочих электродов были проведены исследования распределения толщины платинового покрытия, наносимого на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09».

2.1.2.1 Гравиметрический анализ

Наиболее простым и часто применяемым при контроле качества малотолщинных покрытий является гравиметрический (весовой) способ, основанный на точном измерении массы вещества, в котором взвешивание является не только начальной, но и конечной стадией определения.

Для определения толщины слоя платины, нанесенного на образцы ниобиевых электродов перед напылением проводилось взвешивание ниобиевых подложек, прошедших все подготовительные операции (обезжиривание, травление, промывка, сушка), а затем взвешивание после напыления на них платинового покрытия. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах «AND HR-200» с точностью до 0,0001 г.

Расчёт толщины платинового покрытия H , мкм, производился по формуле:

$$H = \frac{(M2 - M1) \times K}{S \times 21,45} , \quad (2.1)$$

где

M_2 – масса ниобиевого образца до напыления платины, г;

M_1 – масса ниобиевого образца после напыления платины, г;

S – площадь ниобиевого электрода, см^2 ;

21,45 – плотность платины, $\text{г}/\text{см}^3$;

$K=10000$ – переводной коэффициент из сантиметров в микрометры.

2.1.2.2 Металлографические исследования

Гравиметрический способ позволяет определить общее количество нанесенной платины на рабочие электроды, но не дает полной оценки геометрических параметров получаемого покрытия, в частности, наличия разнотолщинных участков. По каким-либо физическим или технологическим причинам в процессе напыления возможно преимущественное оседание платины на одном из участков ниобиевого электрода.

Для определения однородности толщины наносимого магнетронным способом платинового слоя по ширине ниобиевых электродов использовался метод количественной металлографии. Исследования проводились с помощью светового инвертированного металлографического микроскопа «AxioObserver.A1m», оснащенного цифровой видеокамерой и системой ввода изображений. Для цифровой оценки использовался анализатор изображения Clemex.

Образцы размером $15 \times 3 \times 3$ мм вырезались из платино-ниобиевых рабочих электродов с 15-и мкм платиновым покрытием. Изготовление поперечных шлифов проводилось в соответствии с [109]. Для исключения влияния микрорельефа подложек на точность измерений перед напылением покрытия поверхность образцов рабочих электродов полировалась. Цифровая оценка толщины покрытия осуществлялась по 31 снимку поперечного среза образца, причем в каждом снимке толщина покрытия определялась не менее, чем в 5 точках.

2.1.2.3 Метод рентгенофлуоресцентного анализа

Платино-ниобиевые рабочие электроды анодов изготавливаются шириной 15 мм и длиной до 750 мм. Гравиметрический анализ не позволяет определить равномерность толщины нанесенного слоя по рабочей поверхности электрода, а металлографические

исследования целесообразны при оценке покрытия по ширине изделия. Для эффективности и стабильности электрохимических характеристик анодного материала важное значение имеет однородность распределения платины по всей длине рабочего электрода. Контроль качества покрытия вдоль рабочей поверхности электродов путем исследования поперечных шлифов является достаточно трудоемким процессом.

Наиболее подходящим для решения данной задачи является метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), в том числе потому, что он относится к неразрушающим способам. Суть метода заключается в том, что исследуемый образец облучается мощным первичным излучением рентгеновской трубки. При этом атомы элементов, составляющих пробу, переходят в возбужденное состояние и излучают вторичное (флуоресцентное) рентгеновское излучение, причем каждый вид атомов испускает свой характеристический спектр. Интенсивность пиков L-серии платины и K-серии ниобия в спектре, возникающего при рентгеновском воздействии на исследуемый образец на прямую зависят от толщины покрытия в точке измерения и, в случае, одинаковых величин в разных точках покрытия позволяет сделать вывод о равномерности осаждения платины по поверхности ниобиевой подложки.

Данные исследования проводились в НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» с помощью анализатора «*X-Арт М*» с рентгеновской трубкой в качестве источника первичного излучения. Выбор данного прибора был осуществлен из-за возможности проведения измерений с помощью мобильного анализатора на деталях любых габаритных размеров, в том числе на рабочих электродах длиной 750 мм.

2.1.3 Электрохимические исследования

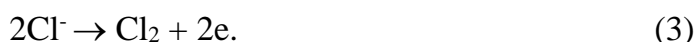
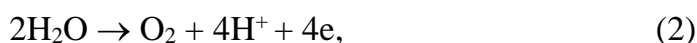
С точки зрения электрохимических свойств рабочих электродов, определяющих срок службы и эффективность работы систем катодной защиты, являются скорость растворения анодного материала и его поляризуемость.

Удельный анодный расход, то есть интенсивность убыли массы материала при прохождении единицы количества электричества, характеризует период времени в течение которого на рабочем электроде анода будет оставаться электропроводящее покрытие и, соответственно, будет возможно осуществление катодной поляризации корпуса защищаемой металлоконструкции.

Поляризуемость анодного материала определяет величину приложенного напряжения, требуемого для начала протекания электрохимической реакции. Высокие значения поляризуемости анодного материала требуют применения преобразователей с большим выходным напряжением, а поскольку в системах катодной защиты от коррозии используются источники питания постоянным током с выходным напряжением не более 36 В, то важно, чтобы платино-ниобиевый материал имел низкую поляризуемость.

Определение удельного анодного расхода. Удельный расход анодного материала находится в прямой зависимости от анодного выхода по току, который определяется плотностью тока, составом электролита (морской воды), температурой и другими условиями электролиза. Также, скорость растворения зависит от структурных особенностей анодного материала, формируемых при том или ином способе получения: морфологии поверхности, размера структурных составляющих, пространственной ориентации кристаллитов, плотности, пористости и др.

Для малорастворимых и, так называемых, нерастворимых анодных материалов основными реакциями являются:



Для платиновых анодных материалов процесс электролиза протекает главным образом по реакциям (2) и (3), а доля участия реакции растворения платины значительно меньше [9], что обуславливает очень низкий расход платины при анодной поляризации. Так, по данным [10] при анодной плотности тока 5000 A/m^2 расход платины за один год составляет всего 6 мг.

В связи с этим определение анодной скорости растворения платиновых электродов является довольно сложной задачей и требует проведения длительных исследований, что достаточно сложно осуществимо в лабораторных условиях.

В данной работе исследования стойкости при анодной поляризации платино-ниобиевого анодного материала с платиновым покрытием, получаемым магнетронным способом, проводились на электрохимическом стенде, включающем в себя: анод, катод, емкость для электролита, источник питания с регистрацией напряжения и силы тока (Рисунок 2.3). Скорость растворения платины определялась двумя методами:

- атомно-эмиссионным спектральным анализом (по концентрации платины в растворе после электролиза);
- весовым (по уменьшению массы платинового слоя за время электролиза).

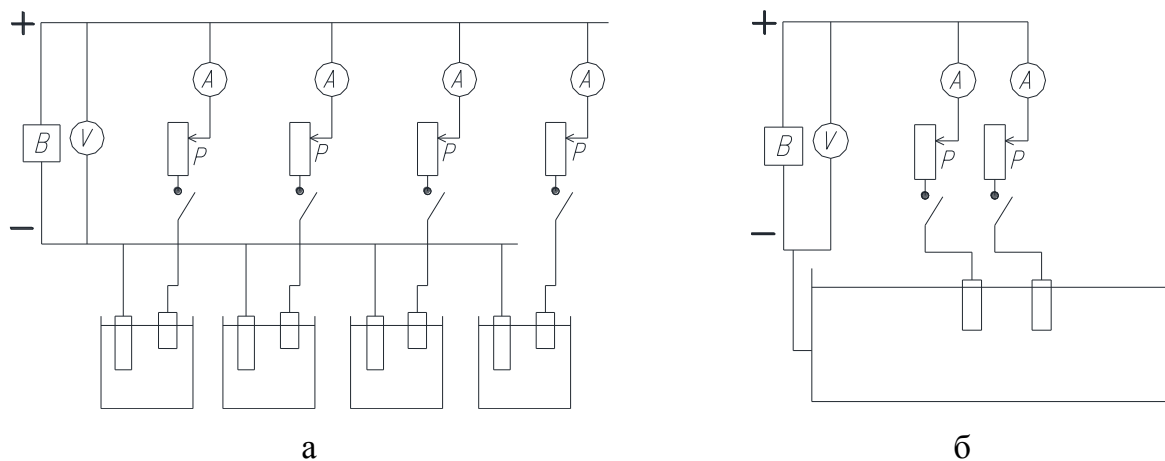


Рисунок 2.3 Принципиальная электрическая схема установки для определения скорости растворения анодных материалов: по концентрации платины в растворе (а) и по изменению массы (б)

В качестве электролита использовалась искусственная морская вода соленостью 35 ‰ типового химического состава (Таблица 2.3), содержащего все характерные анионы, которые могут оказать влияние на анодное поведение исследуемого материала. Контроль температуры электролита осуществлялся с помощью стеклянного ртутного термометра типа ТТП-4.

Т а б л и ц а 2.3 Химический состав искусственной морской воды

Наименование компонентов	Массовая концентрация, г/л
Натрий хлористый (NaCl)	26,5
Магний хлористый (MgCl ₂)	2,4
Магний сернокислый (MgSO ₄)	3,3
Кальций хлористый (CaCl ₂)	1,1
Калий хлористый (KCl)	0,7
Натрий двууглекислый (NaHCO ₃)	0,2
Натрий бромистый	0,1

В зависимости от способа определения расхода платины исследования проводились либо в стеклянной емкости объемом три литра (при применении атомно-эмиссионного спектрального анализа), либо в титановом баке объемом 500 литров (при применении весового метода).

Форма и размер платино-ниобиевого образца выбирались из расчета поддержания требуемой анодной плотности тока в зависимости от мощности используемого источника питания (преобразователь переменного тока или аккумулятор). Испытываемый образец закреплялся на ниобиевом токоподводе, помещался в емкость с электролитом и подключался к положительному полюсу источника питания. Катодом при этом служили титановые пластины размером 150×50×3мм, подключаемые к отрицательному полюсу источника тока. При проведении испытаний в титановом баке катодом служил материал самого бака, на который подавался отрицательный потенциал.

Анодная поляризация исследуемых образцов осуществлялась по 7-8 часов в день с отключением на ночь. В этом случае питание постоянным током осуществлялось от выпрямителя марки GPR-3520 HD с полуавтоматической регистрацией силы тока и напряжения на цифровом табло. Для проведения непрерывного электролиза в течение заданного срока использовались аккумуляторные батареи «VARTA» напряжением 12 В.

Перед испытанием каждого образца проводились следующие операции:

- промывка в воде;
- сушка на воздухе;
- оценка внешнего вида платинового покрытия;
- обезжиривание протиркой ацетоном или спиртом;
- взвешивание на аналитических весах «AND HR-200» с точностью до 0,0001 г.

После электролиза образцы тщательно промывались и высушивались в термостате при температуре 40 °С - 50 °С до постоянного веса и взвешивались.

2.1.3.1 Атомно-эмиссионный спектральный анализ

Материалы конструкции платино-ниобиевого рабочего электрода при наложении положительного потенциала обеспечивают участие в электрохимической реакции только активного покрытия – платины. В связи с этим после электролиза в электролите

возможно появление только растворившихся катионов платины. Для определения количества платины, перешедшей в раствор за время анодной поляризации платино-ниобиевого образца, был применен атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА). Исследования проводились по методике [110].

Атомные спектры (поглощения или испускания) получали переводением вещества в парообразное состояние путём нагревания пробы. В качестве источников возбуждения атомов при эмиссионном анализе токопроводящих материалов применяли искру или дугу переменного тока; при этом пробу помещали в кратер одного из угольных электродов.

Для анализа интенсивностей линий в спектре использовался спектрометр прямого отсчета модели «Optima 7300 DV» с источником возбуждения спектров в виде индуктивно-связанной плазмы. В отдельных случаях применялся дуговой спектрометр «СТЭ-1» с источником возбуждения спектров с в дуге переменного тока с фотодиодной линейкой «МАЭС».

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоял из следующих основных операций:

- пробоподготовка (выпаривание электролита после анодной поляризации платино-ниобиевых образцов до выпадения осадка);
- подача в камеру сгорания и испарение анализируемой пробы в горелке при $t=10000^{\circ}\text{C}$;
- регистрация спектра;
- идентификация спектральных линий с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ);
- измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению;
- нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

2.1.3.2 Весовой метод

Весовой способ исследования скорости растворения платинового покрытия заключался в определении изменения массы путем взвешивания до и после электролиза платино-ниобиевого образца, используемого в схеме в качестве анода. Так как ниобий

имеет высокое электросопротивление окисной пленки, убыли массы подложки не происходило.

Определив уменьшение массы образца за прошедшее количество электричества по формуле (2.2) рассчитывалась анодная скорость растворения (G) платинового покрытия:

$$G = \frac{m_1 - m_2}{I \cdot \tau}, \quad (2.2)$$

где

G – скорость растворения платинового покрытия, мг/А·год;

m_1 – масса платинового покрытия до электролиза, мг;

m_2 – масса платинового покрытия после электролиза, мг;

I – токовая нагрузка анода, А;

τ – время электролиза, годы.

2.1.4 Исследование поляризуемости анодного материала

Для определения поляризуемости платинового покрытия осуществлялось снятие анодных поляризационных кривых с платино-ниобиевых образцов размером $20 \times 20 \times 3$ мм. Снятие кривых выполнялось гальваностатическим методом.

На электрод подавали различные плотности анодного тока и при этом фиксировали устанавливающиеся значения его потенциала. Зависимость установившихся во времени значений потенциала электрода от значений плотности наложенного анодного тока и являлось искомой гальваностатической поляризационной кривой.

Исследования проводились на универсальном потенциостате-гальваностате серии РС-Pro (ИПС) по отношению к хлорсеребряному стеклянному электроду сравнения в синтетической морской воде (см. таблица 2.3). Перед снятием поляризационных кривых образцы тщательно обезжиривались протиркой ацетоном или спиртом.

Выдержка образцов в электролите без тока составляла 30 минут, после чего потенциал образца не менялся. Замеры потенциала производились через 5 минут, в течение которых сила тока на образце поддерживалась постоянной.

2.1.5 Исследование микротвердости платинового покрытия

Поскольку аноды систем катодной защиты устанавливаются на подводной части корпуса морского объекта, то при эксплуатации в ледовых условиях они будут подвергаться трению и ударам льда. В связи с этим покрытие рабочего электрода должна обладать достаточной твердостью.

Для исследования платинового слоя, наносимого на ниобиевые электроды на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09», применялся метод измерения микротвердости в небольших объемах (покрытиях) с использованием индентора Виккерса.

Измерения проводились на автоматическом микротвердомере DM-8 фирмы AFFRI, при нагрузке 25 гс по поверхности платинового покрытия и по слою платины на микрошлифах, подготовленных в поперечном сечении. Изготовление и травление микрошлифов осуществлялось по [109]. Оценка микротвердости осуществлялась с помощью оптического микроскопа по диагонали отпечатка, остающегося после вдавливания алмазной пирамидки.

2.1.6 Склерометрические исследования

Для исследования адгезионной прочности платинового покрытия, наносимого на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» на ниобиевую подложку, использовался широко применяемый метод склерометрических исследований [111], заключающийся в «царапании» (деформировании) твердым индентором поверхности металла. В качестве аналитического оборудования использовался скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Прибор был снабжен двумя видеокамерами: стандартной с разрешением 752×582 и высокого разрешения 1300×1024.

При проведении склерометрических исследований на поверхность платинового покрытия платино-ниобиевых образцов размером 30×30×3 алмазным индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке и осуществлялась регистрация физических параметров: силы нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения индентора.

Далее по анализу формы кривых «свойство-нагрузка» и наблюдения следов разрушения покрытия в оптический микроскоп определяли по какому механизму проис-

ходит разрушение и какая нагрузка привела к этому. Для получения достоверных результатов проводилось нанесение трех царапин на поверхность покрытия и определялось усредненное значение критической нагрузки.

Исследования проводились при следующих условиях: увеличение нагрузки от 0,9 Н до 50 Н со скоростью 49,1 Н/мин, скорость перемещения индентора 4,8 мм/мин, длина царапины 5 мм.

2.1.7 Исследование надежности платино-ниобиевых рабочих электродов при плотности анодного тока 5000 А/м²

Необходимым условием долговременной работоспособности рабочих электродов является их эксплуатационная надежность при максимальных токовых нагрузках анода. При номинальной мощности ледостойкого анода рабочие электроды должны обеспечивать прохождение тока анодной поляризации плотностью 5000 А/м². В условиях высокой плотности тока и воздействия большой концентрации агрессивных продуктов электролиза морской воды (активный хлор и кислород) на платино-ниобиевых электродах не должно быть каких-либо нарушений целостности платинового покрытия или разрушений ниобиевой подложки.

Для определения надежности платино-ниобиевых рабочих электродов, получаемых магнетронным способом, были проведены их испытания при анодной плотности тока 5000 А/м² в условиях, максимально приближенных к реальным условиям работы анодов системы катодной защиты в эксплуатации.

Для этого использовался специализированный электрохимический стенд, представляющий собой винипластовую прямоугольную ванну емкостью 400 л, заполненную искусственной морской водой комнатной температуры соленостью 35‰ (таблица 2.3). Платино-ниобиевый рабочий электрод размером 500x15x3 мм вмонтировался в стеклопластиковую изоляционную основу, которая закреплялась внутри ванны. В качестве катода применялся лист титана марки ВТ1-0 размером 745x545x3 мм.

Агрессивная среда образовывалась в процессе электролиза морской воды и выделения химически активных реагентов на поверхности электрода под воздействием постоянного тока, проходящего между анодом и катодом.

Перед испытанием платино-ниобиевые электроды кондиционировались в течение восьми часов при 23 °С и относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$, после чего взвешивались на воздухе с погрешностью не более 0,01 г и замерялись их линейные размеры с точностью до 0,1 мм не менее чем в четырех точках.

Общее время испытаний составляло 3000 часов с промежуточными осмотрами и измерениями через 1000 и 2000 часов. Полученные результаты испытаний сравнивались с заданными показателями стандартной программы и методики испытания рабочих электродов анодов.

2.2 Разработка и исследование высокопрочного хлоростойкого композиционного материала для изоляционных основ ледостойких анодов

Материалы и технологическое оборудование. В качестве материала изоляционной основы применяется конструкционный эпоксидный стеклопластик марки СТЭТ-1. В основе этого композиционного материала используется разработанная в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» каталитическая матрица марки ЭТ-1 на основе бифункционального эпоксидианового олигомера с отвердителем триэтаноламинтитанатом.

Армирование эпоксидной матрицы осуществляется стеклотканью марки Т-11-752 (ТУ 5952-003-81564-428) сатинового переплетения на силановом замасливателе. Количество стеклянных нитей на длине 10 мм стеклоткани составляет по основе 22 штуки, а по утку - 13 штук, диаметр нитей около 7-10 мкм. При производстве стекловолокон используется алюмоборосиликатное стекло, содержащее не более 1 % окислов щелочных металлов и условно называемое бесщелочным.

В качестве полимерного материала химически стойкого покрытия изоляционных основ из стеклопластика марки СТЭТ-1 выбраны каучуки. Каучуки являются основой резиновой смеси, в которую для получения необходимых прочностных, эластических и других свойств вводятся вулканизирующие агенты, наполнители, противостарители и другие вещества в определенных количествах согласно рецептуре.

Учитывая, что свойства каучуков в основном характеризуют только технологические свойства и практически не отражают эксплуатационные свойства резин, на практике прибегают к оценке каучуков по свойствам вулканизатов стандартных резиновых смесей. Стандартная резиновая смесь характеризуется строго опреде-

ленным составом и способом изготовления. Она должна обеспечить получение резины с оптимальным, типичным для данного каучука комплексом свойств. В рецептуре стандартной смеси всегда отражаются особенности состава резин для данных каучуков в технических смесях (например, наличие усиливающего наполнителя, вид и содержание вулканизирующих агентов).

На основе проведенного анализа литературы для исследования химической стойкости резин специального назначения в условиях хлора с целью дальнейшего использования наиболее устойчивого типа каучука в качестве защитного лакирующего слоя стеклопластиковой изоляционной основы анода были выбраны резиновые смеси, рецептуры которых приведены в таблице 2.4.

Переработка прессматериала в изделие осуществлялась методом прессования. Особым преимуществом данного метода по сравнению с основными существующими способами (контактный, вакуумный, вакуумно-компрессионный, намотка) является минимальная пористость изделий. Ресурс изделий из стеклопластиков, эксплуатирующихся в воде, определяется главным образом количеством воды, сорбированной за данный момент времени. Эта величина находится в прямой зависимости от количества пор и микротрещин. При невысоком давлении прессования (0,1-1 МПа) содержание пор в изделии достигает 10%, а с увеличением рабочего давления пористость стеклопластика уменьшается и составляет 2,5-3% при давлении более 2,5 МПа [112]. Также, к достоинству прессования можно отнести: возможность максимальной механизации технологического процесса, минимальный объем или полное исключение механической обработки изделия, высокая точность геометрии, прочность и стабильность механических характеристик.

Модификация поверхности эпоксидного стеклопластика химически стойкой резиной осуществлялась методом «горячего крепления», при котором сырая резиновая смесь формировалась в защитное покрытие в процессе вулканизации при горячем прессовании.

В качестве прессового оборудования при изготовлении образцов композиционного электроизоляционного материала использовался пресс гидравлический типа ДА 2240. После окончания процесса прессования производилась выемка полученного изделия, разметка и вырезка образцов заданных размеров.

Основные технические характеристики прессы типа ДА 2240 следующие:

Усилие – 400 тс;

Номинальное давление в гидросистеме – 32 МПа;

Открытая высота – 1000 мм;

Размеры рабочего стола – 800×1000 мм.

Испытания проводились на электрохимическом стенде, состоящем из винипластовой ванны объемом 400 литров, анода в виде платиновой фольги размером 450×20×0,3 мм, двух катодов из титана ВТ1-0 размером 500×250×1 мм и выпрямителя типа Б5-71». Анод помещался в нижнюю часть ванны перпендикулярно ее дну, а катоды завешивались на стенки. В качестве электролита использовалась искусственная морская вода (таблица 2.3).

Хлорирование рабочего раствора осуществлялось в процессе электролиза морской воды за счет выделяющегося на платиновом аноде хлора при плотности анодного тока 5000 А/м², что соответствует максимальной мощности анода для ледовых условий эксплуатации. Концентрация активного хлора в электролите определялась объемным йодометрическим методом [113] и составляла от 2,22 г/л до 2,46 г/л. Исследуемые образцы размещались в баке в непосредственной близости к поверхности анода и выдерживались в течение 3000 часов с промежуточными осмотрами через 1000 и 2000 часов.

Методы исследования химической стойкости. Эксплуатация изделий из полимерных материалов при их контакте с агрессивной средой может сопровождаться изменением их структуры и свойств, приводящие к снижению их физико-механических характеристик. При этом в ходе взаимодействия полимеров с агрессивной средой может протекать ряд физических и химических процессов, из которых наиболее важными являются следующие:

- 1) Адсорбция компонентов агрессивной среды на поверхности полимера;
- 2) Диффузия агрессивной среды в объеме полимера;
- 3) Химическая реакция агрессивной среды с химическими нестойкими связями полимера;
- 4) Диффузия продуктов деструкции к поверхности полимера;
- 5) Десорбция продуктов деструкции с поверхности полимера.

Как правило, наибольшее внимание уделяется исследованию диффузии и сорбции агрессивных сред в полимеры, а также реакциям взаимодействия этих сред с химически

нестойкими связями в полимерах. При проникновении среды в полимерный материал ее молекулы заполняют микропустоты полимера, образуемые при движении отдельных сегментов макромолекул. Процесс массопереноса также может происходить через поры, тонкие капилляры и различные дефекты в структуре полимера.

Для надежной и долговременной эксплуатации изделий из полимеров при их контакте с агрессивной средой полимерный материал должен быть химически стойким в данной среде. Для определения химической стойкости и долговечности используют различные методы, позволяющие определять изменение во времени эксплуатационных свойств полимерных материалов.

2.2.1 Исследование химической стойкости резин по изменению массы

Изменение массы полимерного материала при выдержке в агрессивной среде в течение некоторого времени обычно рассматривается как признак протекания физических или химических процессов в нем.

В данной работе исследование химической стойкости типов резин к воздействию хлора и его производным с морской водой по изменению их массы проводилось с учетом требований ГОСТ 12020 на образцах в форме квадрата со стороной (50 ± 1) мм и толщиной $2 \pm 0,2$ мм. Суть данной методики заключается в определении изменения массы, геометрических размеров и внешнего вида резиновых образцов после выдержки их в течение определенного периода времени в хлорированной морской воде.

Количество образцов составляло не менее 5 штук на каждую марку материала. Перед испытанием образцы промывались в воде, кондиционировались в течение 8 часов при температуре 23 ± 2 °C и относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$ при отсутствии влияния света. Затем образцы взвешивались на аналитических весах типа «AND HR-200» с точностью до 0,0001 г, измерялись их линейные размеры четырех сторон и толщины с точностью до 0,01 мм.

После выдержки в хлорированной воде образцы тщательно промывались водой и протирались неворсистым материалом. Далее проводилось их взвешивание на аналитических весах и определение изменения линейных размеров и толщины.

Аналогичные операции проводились при исследовании химической стойкости образцов эпоксидного стеклопластика с лакирующим резиновым покрытием. При этом толщина стеклопластиковой основы составляла $10 \pm 0,2$ мм, а слоя резины - $2 \pm 0,2$ мм.

Для исключения проявления «кромочного» эффекта боковые поверхности образцов из стеклопластика изолировались пропиточным лаком на основе связующего (эпоксидная смола ЭД16 + отвердитель ТЭАТ).

За критерий химической стойкости материала было принято изменение массы образцов, являющееся показателем водопоглощения или вымывания связующих компонентов материалов при воздействии на них химически активной среды, а также линейных размеров и внешнего вида.

Обработка результатов испытаний проводилась следующим образом.

Изменение массы образца (ΔM) после каждого периода испытаний в процентах привеса или потери массы вычислялось по формуле:

$$\Delta M = \frac{(M_1 - M)}{M} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где

M - масса испытываемого образца до первого погружения его в хлорированную морскую воду, г;

M_1 - масса испытываемого образца после выдержки его в хлорированной морской воде, г.

Изменение каждого из линейных размеров и толщины образца (Δl) после каждого периода испытания в процентах вычисляли (по величине и знаку) по формуле:

$$\Delta l = \frac{(l_1 - l)}{l} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где

l - величина линейного размера или толщины образца до первого погружения образца в хлорированную морскую воду, мм;

l_1 - величина линейного размера или толщины образца после выдержки его в хлорированной морской воде, мм.

За результат каждого испытания принималось среднее арифметическое не менее пяти определений.

2.2.2 Исследование химической стойкости резин по изменению упругопрочностных свойств при растяжении

Одним из критериев химической стойкости резинового материала является изменение его физико-механических свойств при контакте с жидкой агрессивной средой.

Изменение этих свойств может происходить в результате процессов взаимодействия резины с жидкой средой (набухание, сшивание, деструкция, окисление, циклизация и др.) [114].

Степень сохранения прочностных свойств резиновых материалов при воздействии агрессивной среды обычно выражается в соответствующих коэффициентах стойкости, обозначаемые $K\sigma_p$, $K\epsilon_{отн}$, $K\epsilon_{ост}$, представляющие собой отношение показателя, полученного после экспонирования, к его исходному значению, выражаемое в процентах.

Исследования изменения упругопрочностных свойств резин в условиях выделения хлора проводились с учетом требований методики по ГОСТ 270. Суть данного метода заключается в растяжении образцов резин с постоянной скоростью до разрыва, измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва, а также удлинения образцов в момент разрыва.

Механические свойства резин при растяжении определялись до и после воздействия на них хлорированной морской воды на образцах в виде лопаток размером 115x25x2 мм и шириной рабочей части 6 мм (тип I), вырубленных из вулканизированных резиновых пластин толщиной $2\pm 0,2$ мм. Количество образцов составляло не менее 5 штук на каждую марку резины.

Перед испытанием образцы кондиционировались не менее 1 часа при температуре 23 ± 2 °C и относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$ при отсутствии влияния света. Рабочий участок отмечался на узкой части образцов резин с помощью параллельных меток, наносимых симметрично относительно центра образца штампом в виде штрихов шириной не более 0,5 мм.

Для испытаний использовалась разрывная машина с силоизмерителем безинерционного типа с погрешностью измерения силы не более $\pm 1\%$ от измеряемой величины, ходом подвижного зажима 1000 мм и скоростью движения 500 ± 50 мм/мин. Измерение расстояния между метками рабочего участка образцов резин осуществлялось с погрешностью не более 10% от начальной длины, а расстояние между зажимами с погрешностью не более ± 1 мм.

В процессе испытаний резиновый образец закреплялся в зажимах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения.

После проверки нулевых установок приборов приводился в действие механизм растяжения. В ходе непрерывного растяжения фиксировалась сила, соответствующая заданным удлинениям. В момент разрыва образца фиксировалась сила и длина рабочего участка. Обработка результатов испытаний проводилась следующим образом.

Условная прочность образцов (σ_p , МПа) вычислялась по формуле:

$$\sigma_p = \frac{P_p}{h \cdot b}, \quad (2.5)$$

где

P_p – сила, вызывающая разрыв образца, МН;

h – среднее значение первоначальной толщины образца, м (см);

b – первоначальная ширина образца, м (см).

Относительное удлинение образцов ($\varepsilon_{отн}$) в процентах вычислялось по формуле:

$$\varepsilon_{отн} = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (2.6)$$

где

l_p – длина рабочего участка в момент разрыва, мм;

l_0 – первоначальная длина рабочего участка, мм.

Остаточное удлинение образцов ($\varepsilon_{ост}$) в процентах вычислялось по формуле:

$$\varepsilon_{ост} = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (2.7)$$

где

l_p – длина рабочего участка после разрыва, мм;

l_0 – первоначальная длина рабочего участка, мм.

Изменение упругопрочностных свойств образцов резин после их испытаний в хлорированной морской воде вычислялось по отношению конечного значения показателя к исходному значению по формуле:

$$K = \frac{K_1}{K}, \quad (2.8)$$

где

K – показатель, характеризующий свойство резины до испытаний;

K_1 – показатель, характеризующий свойство резины после испытаний.

За результат каждого испытания принималось среднее арифметическое не менее пяти определений.

2.2.3 Исследование химической стойкости резин по изменению прочности связи в соединениях с металлами и стеклопластиком

Химическую стойкость резинового материала можно оценивать по изменению адгезии покрытия из резины к металлической подложке после выдержки в агрессивной среде.

В данной работе исследование прочности крепления резин с металлами при отрыве после выдержки в хлорированной воде осуществлялось по методике ГОСТ 209, заключающейся в измерении силы, необходимой для разрушения связи между поверхностями резины, клея и металла путем растяжения цилиндрического образца резины, основания которого прикреплены к двум металлическим дискам. В качестве подложек в образцах резинометаллических соединений использовались металлы, применяемые при создании анодов систем катодной защиты от коррозии: сталь 3, титан и ниобий.

Образцы представляли собой резиновые цилиндры высотой $2 \pm 0,5$ мм и диаметром $25 \pm 0,1$ мм к основаниям которых прикреплены два металлических диска формы и размеров, соответствующих требованиям испытаний метода В по ГОСТ 209. Количество образцов составляло не менее четырех штук на каждый вид резинометаллического соединения.

Перед склеиванием поверхности металлических дисков обрабатывались наждачной бумагой, обезжиривались ацетоном, промазывались тонким слоем клея и сушились на воздухе 30 минут. При креплении к металлу резин на основе фтор- и бутилкаучуков использовали в качестве адгезива клей «Хемосил», изготовленный на основе композиций хлорсодержащих полимеров. Для образцов на основе силоксанового каучука был применен клей, содержащий в качестве основного компонента силоксановый полимер с полярными группами у атомов кремния: гексаметилендисилан (ГМДС), кремнийорганический состав К-10С и метакрилоксипропилтриметоксисилан (МОПС (Unisilan-511)).

Затем между двумя пластинами металла закладывалась обезжиренная сырая резиновая смесь и вся конструкция помещалась в специальную прессформу и вулканизировалась. Исследования прочности связи резинометаллических образцов проводилась не ранее, чем через 16 часов и не позднее, чем через 6 суток после вулканизации. Перед испытанием образцы кондиционировались в течение 3 часов при температуре 23 ± 2 °С.

В качестве оборудования для проведения испытаний использовалась разрывная машина с силоизмерителем безинерционного типа, обеспечивающая скорость движения подвижного зажима 25 -100 мм/мин и погрешность измерений не более 1%.

В процессе исследований образец закреплялся в зажимном устройстве разрывной машины и после ее включения проводились испытания до разрушения образца. Регистрировалась сила, соответствующая разрушению образца и характер его разрушения.

Показатель прочности связи резины с металлом (σ) в МПа вычислялся по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (2.9)$$

где

F – сила отрыва, МН;

S – площадь поперечного сечения образца, м².

Для расчета площади поперечного сечения образца брался номинальный диаметр металлического диска. За результат принимались показатели испытаний четырех образцов резинометаллических соединений. Характер разрушения образцов определялся визуально.

Аналогичным образом определялась сила сцепления лакирующего резинового слоя с стеклопластиковой основой. При этом использовались образцы диаметром 22 мм и высотой 82 мм, в центре которых находился слой резины толщиной 2 мм. Крепление резины к стеклопластиковой поверхности осуществлялось путем вулканизации резиновой смеси в процессе горячего прессования образцов. Исследования проводились на универсальной испытательной машине с силоизмерителем безинерционного типа, ходом подвижного зажима 1500 мм и максимальным усилием - 50 кН. Скорость движения подвижного зажима составляла 5 мм/мин, а максимальная погрешность $\pm 0,5$ кН.

2.2.4 Исследование изменения механических свойств стеклопластика марки СТЭТ-1 в хлорированной морской воде

Механические свойства стеклопластиковых образцов определялись в исходном состоянии и после 3000 часов их выдержки в хлорированной морской воде. Форма, размеры и количество образцов соответствовали требованиям стандартов на методы

испытаний композиционных материалов (ГОСТ 23801, ГОСТ 23802, ГОСТ 23803, ГОСТ 23807, ГОСТ 25.604 и ГОСТ 4647). За результат принималось значение показателей не менее пяти образцов на каждый вид испытания.

Исследовались механические характеристики стеклопластика марки СТЭТ-1, формируемого в изделие путем горячего прессования прессматериала в специальных прессформах. Изменение прочности в условиях хлорированной морской воды определялось у данного стеклопластика как с плакирующим резиновым покрытием, так и без него.

Для сравнения результатов исследовались механические характеристики стеклопластика марки СТЭТ-1, применявшегося ранее при изготовлении изоляционных оснований ледостойких анодов типа АКК-М-4. Отличительной особенностью данного стеклопластика заключается в способе переработки в изделие путем механической обработки заранее отпрессованных стеклопластиковых плит, а также применением стеклоткани марки ТР-07 с более толстыми стеклянными нитями, чем у стеклоткани марки Т-11-92 и замасливателя с меньшими гидрофобизирующими свойствами.

В качестве испытательного оборудования использовалась универсальная электромеханическая машина типа Н100KS с экстензометрами и копер марки RPSW-FN. В число определяемых характеристик входили: предел прочности при сжатии, предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе и удельная ударная вязкость.

2.3 Разработка и исследование конструктивной защиты ледостойких анодов от разрушающего воздействия льда

Материалы и технологическое оборудование. Для исследования способов повышения пробойного напряжения окисной пленки защитных титановых листов использовались следующие материалы: титан марки ВТ1-0; титан марки ВТ1-00; йодидный титан; титан марки ПТ-3В; термически оксидированный титан марки 3М; гальванически оксидированный титан марки ВТ1-0; титан марки ВТ1-0 с лазерной обработкой поверхности; титан марки ВТ1-0 с покрытием из смеси оксидов $Al_2O_3 + 5\% Cr_2O_3$. Химический состав образцов титана представлены в таблицах 2.5-2.6.

Т а б л и ц а 2.5 Химический состав марок титановых сплавов

Марка сплава	Массовая доля элементов, %										
	Ti	Al	V	Zr	Si	Fe	O ₂	H ₂	N	C	Σ примесей
BT1-00	Основа	-	-	-	0,08	0,15	0,1	0,008	0,04	0,05	0,1
BT1-0		-	-	-	0,10	0,25	0,2	0,01	0,04	0,07	0,3
ПТ-3В		3,5-5	1,2-2,5	0,3	≤0,12	≤0,25	≤0,15	≤0,006	≤0,04	≤0,1	≤0,3
3М		3,5-5	-	≤0,12	-	≤0,25	≤0,15	≤0,006	≤0,04	≤0,1	≤0,3

Т а б л и ц а 2.6 Химический состав йодидного титана

Марка сплава	Химический состав примесей, масс. %, не более										
	Ti	V	Mo	Sn	Zr	Mn	Cr	Si	Fe	Cu	Ni
Титан йодидный	Основа	≤0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,001	≤0,001	0,002	≤0,001	≤0,001	0,014	0,002

Используемые способы модификации поверхности титановых образцов осуществлялись следующим образом.

Термическое оксидирование: выдержка в течение 1 часа при температуре 800 °С и медленное охлаждение (с печью). Толщина оксидированного слоя около 40 мкм.

Гальваническое оксидирование (анодирование): предварительная активация при 18-25 °С в течение 5-10 с в растворе, содержащем (г/л): 300-350 HNO₃, 30-35 HCl, 30-35 HF. Анодирование в хромово-борнокислом электролите (140-150 г/л CrO₃; 4-5 г/л H₃BO₃) при температура 95-100 °С, напряжении 50-60 В и времени выдержки 120 минут. Толщина оксидного покрытия около 10 мкм.

Лазерная обработка: оплавление поверхности титановых образцов лазерным лучом диаметром 3 мм при мощности излучения 1 кВт и скорости обработки 4 мм/сек. Толщина оплавленного слоя составляла около 500 мкм. Также использовалось лазерное оплавление титана с предварительно нанесенным слоем керамики на основе Al₂O₃. Толщина оплавленного слоя таких образцов была порядка 1 мм.

Детонационное напыление: формирование покрытия путем направленного потока дисперсных частиц смеси оксидов Al₂O₃ +5% Cr₂O₃, образуемого за счет циклических взрывов ацетиленокислородной смеси в детонационной пушке. Толщина получаемого покрытия на образцах - 200, 500 и 1000 мкм.

Определение области анодной пассивности исследуемых титановых образцов проводилось на электрохимическом стенде, включающем в себя: анод из исследуемого образца титана, стальной катод, источник питания с регистрацией напряжения и силы тока, хлорсеребряный стеклянный электрод сравнения и катодный вольтметр (Рисунок 2.4).

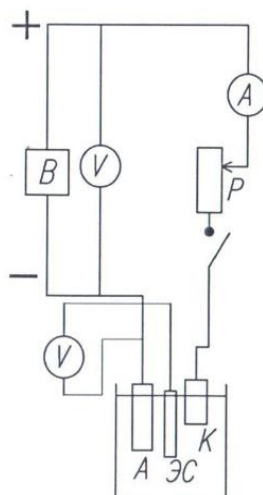


Рисунок 2.4 Принципиальная электрическая схема стенда для определения потенциала пробоя анодных материалов

Для исследования электрокоррозии защитных титановых листов и определения анодных и катодных участков на их поверхности при нахождении в электрическом поле анода использовался специальный электрохимический стенд с удаленным катодом (Рисунок 2.5).

С целью имитации защитного титанового листа использовалась пластина из титана марки ВТ1-0 размером $380 \times 280 \times 10$ мм, которая закрывала анод со стороны рабочего электрода. Титановая пластина крепилась на изоляционной основе либо вплотную к рабочему электроду, либо отстояла от него на 30 мм. В качестве емкости использовалась ванна объемом 350 л, на дно которой укладывался катод - лист из титана марки ВТ1-0 размером $900 \times 450 \times 3$ мм. Для подачи на анод постоянного электрического тока использовался выпрямитель типа ВАС-600/300. Датчиком величины потенциала на титановой пластине служил хлорсеребряный электрод сравнения типа ЭСХП-П. Потенциал измерялся вольтметром типа В7-40/15, а сила тока – вольтамперметром типа М-1107.

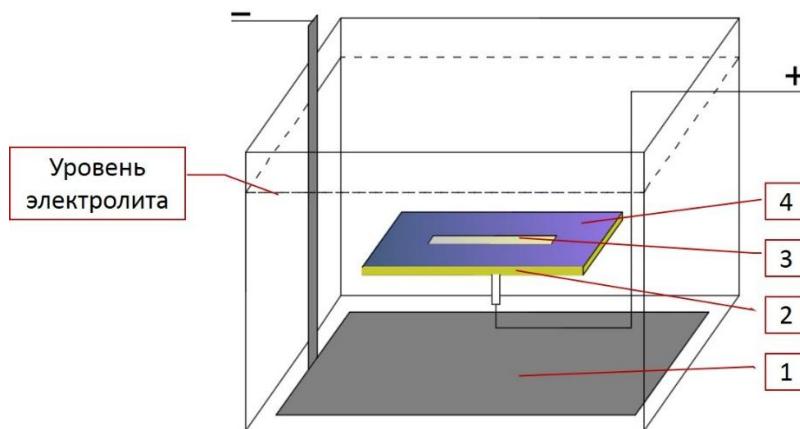


Рисунок 2.5 Электрохимический стенд для исследования электрокоррозии защитных титановых листов анодов

1-катод, 2-изоляционная основа, 3-рабочий электрод, 4-титановый лист

Поскольку в реальных условиях эксплуатации систем катодной защиты взаимное расположение анода и катода отличается от их расположения на стенде с удаленным катодом (анод расположен непосредственно на катоде - корпусе металлоконструкции, а защитный титановый лист на изоляционной основе анода), то аналогичные исследования проводились на специальном макете, имитирующем анод с защитным титановым листом на участке обшивки корпуса морского сооружения (Рисунок 2.6).

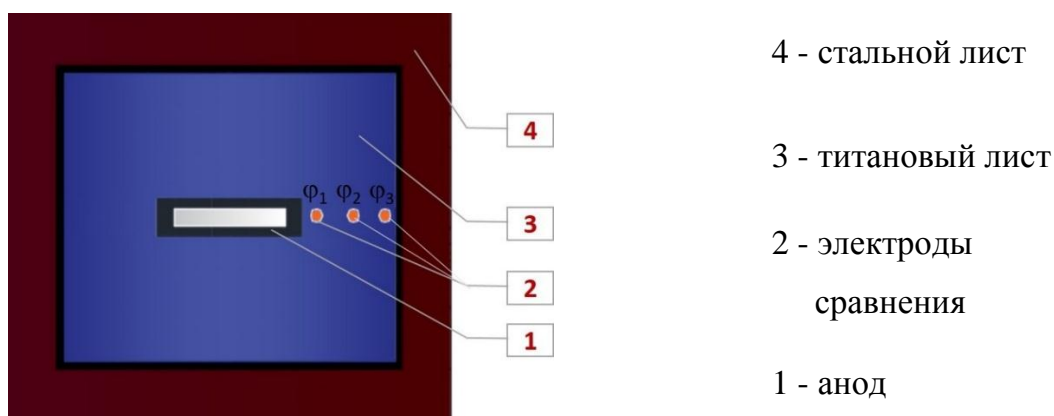


Рисунок 2.6 Макет, имитирующий анод с защитным листом на обшивке корпуса судна

В качестве имитации обшивки корпуса судна использовался лист стали марки АК-25 размером 920×870×10 мм, на который через электроизоляционную прокладку из стеклопластика марки СТЭТ-1 устанавливался лист титана марки ВТ1-0 размером

510×480×10 мм. Поверх титанового листа через электроизоляционную стеклопластиковую прокладку монтировался платиновый рабочий электрод в виде фольги. Питание электрическим током осуществлялось аналогично электрохимическому стенду с удаленным катодом. Измерение потенциала титанового листа проводилось с помощью закрепленных на его поверхности датчиков - хлорсеребряных пористых переносных электродов сравнения типа ЭСХП-П, места установки которых менялись по всей площади от рабочего электрода к краю титанового листа.

Во всех проводимых исследованиях использовалась синтетическая морская вода соленостью 35 ‰ типового химического состава (Таблица 2.3).

2.3.1 Методы исследования электрокоррозии титана

2.3.1.1 Исследование поведения титанового листа в электрическом поле анода

Изучение поведения накладного титанового листа заключалось в определении анодных и катодных областей при его нахождении в электрическом поле работающего анода. Места втекания и вытекания тока анода в титановом листе (катодные и анодные участки) устанавливались по знаку и величине измеренного потенциала титана в разных точках при работающем аноде. Участки, где отмечалось смещение потенциала в отрицательную сторону относительно его стационарного значения, определялись как области катодной поляризации, а в местах смещения в положительную сторону - как области анодной поляризации.

Измерение потенциала поверхности титана по всей его площади осуществлялось при установке определенной величины токовой нагрузки анода. После проведения измерений при установленном токе анода, измерения повторялись при большем анодном токе. Для обеспечения возврата потенциала титановой поверхности к стационарным значениям, измерения при следующей токовой нагрузке проводились не ранее, чем через 24 часа.

2.3.1.2 Исследование потенциала пробоя титановых образцов

Стойкость титана в морской воде при анодной поляризации определяется свойствами пассивной пленки, образующейся на поверхности металла и препятствующей его анодному растворению. Для установления потенциала пробоя и области пассивности титановых образцов при анодной поляризации в морской воде использовался метод

снятия кривых плотности тока во времени $i-t$ при постоянном потенциале. Время анодной поляризации каждого образца при установленном значении потенциала составляло не менее 200 минут. Если через этот промежуток времени не наступало электрокоррозии титана, то напряжение источника питания увеличивали и опыт повторялся.

Во время исследования зависимостей $i-t$ фиксировалось выходное напряжение между электродами и устанавливавшийся при этом потенциал титанового образца. Потенциал пробоя определялся по возрастанию плотности тока или его скачкам во времени, а также по наличию следов электрокоррозии на титановой поверхности.

В качестве электролита использовалась искусственная морская вода соленостью 35 ‰ (таблица 2.3). Исследуемый образец и катод из титана марки ВТ1-0 размещали в стеклянном сосуде объемом три литра. Потенциал образцов измерялся вольтметром В7-40/5 относительно хлорсеребряного стеклянного электрода сравнения. Источником питания служил преобразователь «GPR -3520HD» с полуавтоматической регистрацией напряжения и силы тока на табло.

2.3.1.3 Исследование порогового напряжения открытия диодных цепочек

Для определения требуемого количества диодов в компенсирующем устройстве, обеспечивающего шунтирование части тока анода при приближении потенциала защитного титанового листа к потенциалу пробоя, были проведены исследования порогового напряжения открытия диодов типа Д161-250-3, собранных в последовательные цепочки в количестве от 1 до 12 штук диодов в каждой.

Фактором, определяющим включение в цепь титановый лист - корпус полупроводниковых диодов, является их свойство открываться при подаче прямого напряжения постоянного тока не сразу, а после превышения некоторого порогового напряжения, составляющего для кремниевых силовых диодов 0,3-0,5 В [101]. Если собрать последовательную цепочку из таких диодов, то диоды откроются при приложении напряжения к этой цепочке, превышающее их пороговое напряжение, умноженное на количество диодов в цепочке.

Во время исследований на диодные цепочки подавалось напряжение постоянного тока, при котором сила тока через диодные цепочки составляла от 0,001 А до 30 А. За величину порогового напряжения открытия диодов принималось напряжение, при котором ток через диодную цепочку составлял 1 А. Измерения силы тока производились

многопредельным лабораторным амперметром типа М-104, а измерения падения напряжения на диодных цепочках производились катодным вольтметром типа В-7-40.

В качестве источника постоянного тока использовался выпрямитель марки GPR-3520 HD.

2.3.1.4 Исследование катодного наводораживания защитного титанового листа анода

Для исследования наводораживания катодной области защитных титановых листов ледостойких анодов использовалась одна из заменённых во время докования а/л «50 лет Победы» заглушек монтажных отверстий анода типа АКК-М-4 с накладным листом из титана марки ВТ1-0. Материалом заглушки также являлся титан марки ВТ1-0.

Выбор заглушки определялся максимально близким ее расположением к рабочим электродам, где титановый лист подвергался наибольшей катодной поляризации. Общее время ее катодной поляризации в натуральных условиях эксплуатации составило 9 лет.

Для определения наводораживания за время эксплуатации титановой заглушки, исследуемые характеристики сравнивались с показателями, полученными на контрольном образце из полуфабриката титана той же марки.

Содержание водорода в титане определялось:

- способом вакуум-нагрева (ООО «НПК Электронные Пучковые Технологии»);
- импульсно-спектральным методом (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»).

При использовании *метода вакуум-нагрева* исследования проводились на анализаторе водорода АВ-1. Для испытаний дополнительно использовались возгоночные образцы из сплава АМГ-6 и калибровочные образцы из сплава Д-16, массой 2,1 грамма и аттестованным содержанием водорода $0,35 \frac{\text{н см}^3}{100 \text{ гр}}$.

Подготовка экстракционной системы проводилась с тщательным удалением адсорбированной на стенках воды. Аналитический экстрактор отжигался на воздухе при помощи промышленного фена с температурой газовой струи 500-600 С°. При вакуумировании экстрактора аналитический отросток отжигался в течение 1 часа при температуре 900 С°. После отжига на стенках экстрактора наводились возгоны магния, после чего проводилась калибровка с использованием ГСО сплава Д16.

После калибровки происходил анализ образцов. Определение содержания водорода происходило в два этапа при различных температурах экстракции. Начальная температура экстракции составляла 530 С°, а затем она увеличивалась до 800 С°.

При проведении количественного анализа химического состава титановых образцов на содержание водорода с помощью *импульсно-спектрального метода* применялась установка УВТ-1 с использованием стандартных образцов категории ОСО.

Данный метод основан на частичной экстракции газа из анализируемого образца под воздействием единичного или многократного импульсного электрического разряда в потоке инертного газа (аргона) с одновременным возбуждением атомного спектра водорода. При этом регистрация интенсивности аналитической линии водорода (H_{α} 656,2 нм) производилась пиковым фотоэлектрическим методом. Перед проведением измерений поверхность образцов обрабатывалась путем снятия слоя толщиной 0,2 мм на токарном станке, после чего производилась чистовая обработка поверхности до шероховатости по параметру R_z не более 20 мкм.

Подготовленный образец закреплялся в тисках штатива и на него с помощью постоянного вольфрамового электрода (межэлектродный промежуток 0,1 мм), подключенного к генератору импульсного разряда, подавался разряд, а цифровым вольтметром регистрировался аналитический сигнал. Аналогичные измерения проводились и на стандартных образцах. На каждом из анализируемых и стандартных образцах проводилось не менее четырех параллельных измерений, после чего вычислялось среднее арифметическое значение аналитических сигналов. Далее по усредненным значениям измерений строился градуировочный график в координатах «интенсивность аналитической линии-массовая доля водорода», с помощью которого рассчитывалось содержание водорода в анализируемых образцах.

2.3.1.5 Исследование твердости и микротвердости

Для определения наводораживания защитных титановых листов и образования хрупкого гидридного слоя в местах их катодной поляризации, проводились исследования изменения твердости и микротвердости титановой поверхности. Исследуемым образцом служила заглушка, демонтированная с титанового листа анода типа АКК-М-4

после девяти лет эксплуатации в составе катодной защиты а/л «50 лет Победы». Результаты измерений сравнивались со значениями аналогичных измерений на исходном полуфабрикате титана той же марки.

Твердость титановых образцов определялась как по поверхности, так и в поперечном сечении. Исследования проводились на твердомере Zwick/Roell ZHV по отношению вдавливающей силы:

- к площади отпечатка, который оставался на поверхности образца после вдавливания твердого стального шарика (метод Бринелля);

- к 1 мм^2 площади отпечатка, который оставался на поверхности образца после вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды (метод Виккерса).

Измерения микротвердости поверхности образцов из титана проводились на автоматическом микротвердомере DM-8 фирмы AFFRI, при нагрузке 100 гс с использованием индентора Виккерса.

Изготовление и травление микрошлифов осуществлялось по [109]. Оценка отпечатков на образцах после вдавливания индентора осуществлялась с помощью оптического микроскопа типа «AxioObserver.A1m».

Выводы по главе 2

Предложенный комплекс исследований позволяет выполнить поставленные задачи диссертационной работы по разработке и изготовлению ледостойких анодов для систем катодной защиты от коррозии со сроком службы не менее 25 лет, а именно:

1 Установить физико-механические и электрохимические характеристики созданного нового анодного материала, получаемого путем магнетронного напыления платины на подложку из ниобия и разработать технологию изготовления этим способом платино-ниобиевых рабочих электродов;

2 Выбрать стойкое в активном хлоре резиновое покрытие, обеспечивающее повышение химической стойкости стеклопластика типа СТЭТ-1 и разработать новый химически стойкий высокопрочный композиционный материал для изоляционных основ ледостойких анодов и технологию их изготовления;

3 Изучить эффективность возможных технических решений предотвращения электрокоррозии титановых листов и разработать способ защиты изоляционной основы ледостойкого анода от разрушающего воздействия льда.

Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО СПОСОБОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ НА НИОБИЕВУЮ ПОДЛОЖКУ

Данные отечественных фундаментальных исследований, *показавших* высокую коррозионную стойкость при анодной поляризации в электрохимических процессах электродных материалов с платиновым слоем, получаемым магнетронным способом, а также высокие эксплуатационные свойства и технологические преимущества по сравнению с методом тепловой прокатки, позволили выбрать для изготовления рабочих электродов ледостойких анодов способ магнетронного напыления платины на подложку из ниобия.

В качестве источника распыления платины использовалась магнетронная установка типа «Краудион Н5-09», находящаяся в «Центре исследования наноструктурированных композиционных материалов» (НПЭК ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Гатчина). В процессе работы проводились исследования по определению скорости анодного растворения в морской воде, микроструктуры, физико-механических характеристик, поляризуемости, а также, равномерности распределения по рабочей ниобиевой поверхности платинового покрытия. Для этого использовались платино-ниобиевые образцы с толщиной платинового слоя до 35 мкм.

Целью исследований являлась определение удельного расхода при анодной поляризации платинового покрытия и разработка технологии нанесения платины на ниобиевые электроды длиной до 750 мм с использованием магнетронной установки «Краудион Н5-09», обеспечивающей эффективную и надежную работу ледостойких анодов на срок не менее 25 лет.

3.1 Определение равномерности нанесения платины

Для исследования однородности толщины платины при магнетронном напылении с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора «X-*Art M*» использовалась минимальная диафрагма (D_{\min}) размером $1 \times 0,7$ мм (площадь пятна $\sim 0,5$ мм²). Места наведения рентгеновского луча определялись с таким расчетом, чтобы суммарное количество точек измерения после проведения исследования всех платино-ниобиевых образцов охватывало максимально большую площадь поверхности покрытия. На квадратных образцах измерения проводились не менее чем по двум точкам, а на рабочем электроде по двенадцати точкам (Рисунок 3.1).

Результаты исследования всех платино-ниобиевых образцов при диафрагме D_{\min} приведены в таблице 3.1.

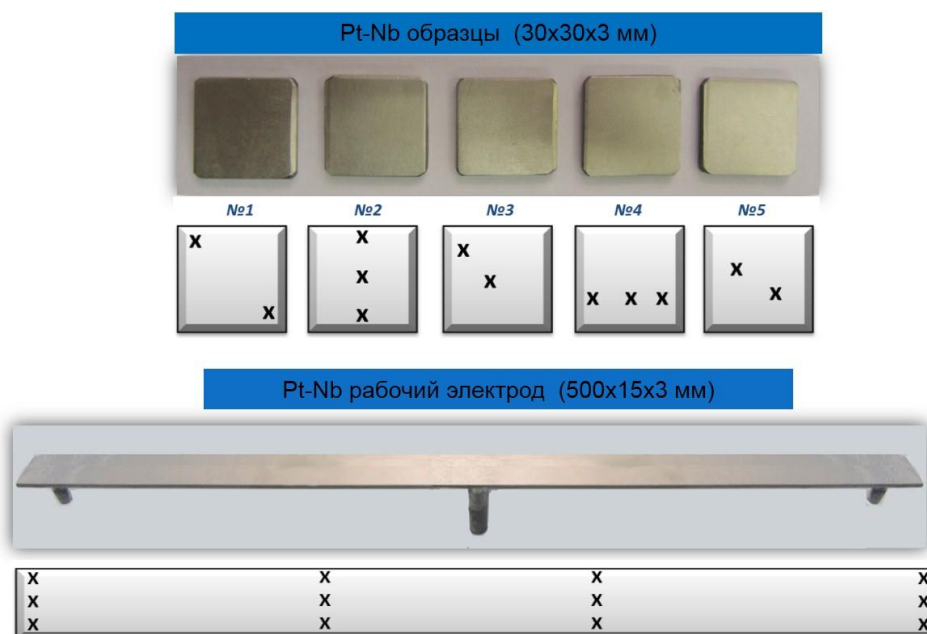


Рисунок 3.1 Точки измерения при определении равномерности распределения платинового покрытия на платино-ниобиевых образцах

Как видно из таблицы 3.1 величина всех пиков платины как для рабочего электрода, так и для других исследуемых платино-ниобиевых образцов практически одинакова: среднее квадратичное отклонение для этих случаев составляет около 2% (с учетом точки 1 на рабочем электроде, где интенсивность сигнала меньше остальных случаев на 2-4%).

Т а б л и ц а 3.1 Интенсивности аналитических пиков элементов платино-ниобиевых образцов при D_{\min} .

№ п/п	Вид образца	Величина пика N (Pt L_a)	Величина пика N (Nb K_a)
1	Pt-Nb электрод: 500×15×3 мм		
	точка 1лев.	95440 ± 310	367 ± 36
	точка 1центр.	96370 ± 390	800 ± 41
	точка 1прав.	97940 ± 430	1822 ± 55
	Среднее для точки 1:	96600 ± 1300	996 ± 610
	точка 2лев.	100210 ± 462	367 ± 36
	точка 2центр.	100180 ± 458	957 ± 43
	точка 2прав.	103650 ± 471	1864 ± 54
	Среднее для точки 2:	101400 ± 2000	1066 ± 615
	точка 3лев.	99630 ± 443	352 ± 36
	точка 3центр.	101330 ± 457	839 ± 43
	точка 3прав.	104430 ± 478	2335 ± 58
	Среднее для точки 3:	101800 ± 2400	1175 ± 843
	точка 4лев.	102030 ± 471	230 ± 36
	точка 4центр.	101310 ± 466	331 ± 34
	точка 4прав.	100560 ± 457	487 ± 38
Среднее для точки 4:	101300 ± 700	349 ± 105	
Среднее для всех точек измерения:	100300 ± 2700	900 ± 322	
2	Образец №1: 30×30×3 мм		
	точка лев.	101020 ± 462	323 ± 34
	точка прав.	101010 ± 460	333 ± 34
3	Образец №2: 30×30×3 мм		
	точка лев.	100910 ± 463	448 ± 38
	точка центр.	100720 ± 459	282 ± 35
	точка прав.	100480 ± 453	515 ± 37
Среднее для 3-х точек измерения:	100700 ± 200	415 ± 97	
4	Образец №3: 30×30×3 мм		
	точка лев.	100990 ±	220 ± 31
	точка прав.	101400 ± 468	201 ± 34
5	Образец №4: 30×30×3 мм		
	точка лев.	101020 ± 462	461 ± 39
	точка центр.	101020 ± 462	475 ± 38
	точка прав.	100580 ± 458	369 ± 34
Среднее для 3-х точек измерения:	100900 ± 300	415 ± 47	
6	Образец №5: 30×30×3 мм		
	Образец №5, точка лев.	100660 ± 460	644 ± 39
	Образец №5, точка прав.	100600 ± 459	329 ± 36
	Среднее для обр. №1,2,3,4, 5	100900 ± 300	370 ± 94
7	Образец №6: 30×30×3 мм Ниобий без покрытия:	-	237600 ± 500
<u>Примечание:</u> для отдельных измерений указаны статистические погрешности, для средних величин указаны значения СКО (среднее квадратичное отклонение)			

Полученные результаты измерений позволяют сделать вывод, что толщина покрытия из платины при напылении на магнетронной установке типа «Краудион Н5-

09» имеет практически одинаковую величину, что подтверждается постоянством величины интегрального сигнала от облучаемой поверхности.

На фоне этого наблюдалось изменение величин аналитических пиков ниобия (Nb K_α). Для платино-ниобиевого рабочего электрода на всем его протяжении (точки 1-4) происходило последовательное увеличение аналитического сигнала при измерениях в направлении от левого края до правого (Таблица 3.1 и рисунок 3.2). На остальных образцах величина аналитического пика ниобия либо тоже изменялась в разных точках измерения (№2 и №5), либо была примерно одинакова (№1, №3, №4). Возможно эффект изменения интенсивности сигнала от подложки связан с микрорельефом ниобиевой поверхности образцов, что обуславливает различное прохождение излучения ниобия из-под платинового слоя и, соответственно, разную величину аналитического сигнала от ниобия на облучаемой площади в $0,5 \text{ мм}^2$.

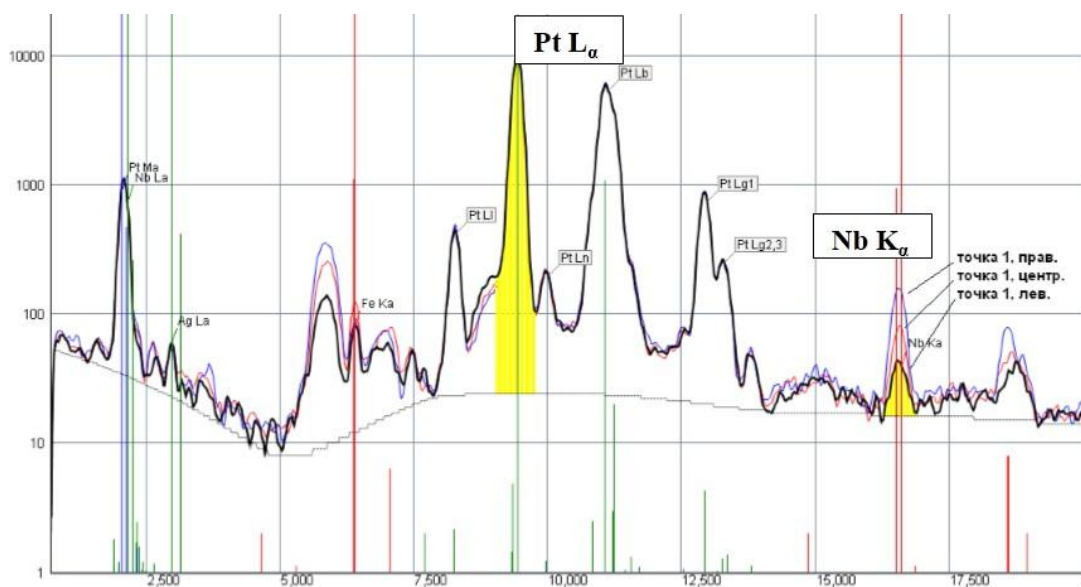


Рисунок 3.2 Рентгеновский спектр платино-ниобиевого рабочего электрода

Для проверки такого предположения были проведены дополнительные измерения на платино-ниобиевых образцах с использованием диафрагмы размером $7 \times 9 \text{ мм}$ (D_{max}) (площадь пятна $\sim 50 \text{ мм}^2$). Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Т а б л и ц а 3.2 Интенсивности аналитических пиков элементов платино-ниобиевых образцов при D_{\max} .

№ п/п	№ образца	Величина пика N (Pt L_{α})	Величина пика N (Nb K_{α})
1	Образец №1: 30×30×3 мм		
	точка лев.	203900 ± 460	502 ± 52
	точка прав.	204760 ± 468	460 ± 54
2	Образец №2: 30×30×3 мм		
	точка лев.	206030 ± 487	507 ± 51
	точка центр.	206130 ± 451	503 ± 54
	точка прав.	205200 ± 477	532 ± 53
	Среднее для 3-х точек измерения:	205800 ± 450	514 ± 16
3	Образец №3: 30×30×3 мм		
	точка лев.	205560 ± 479	551 ± 51
	точка прав.	205090 ± 474	572 ± 51
4	Образец №5: 30×30×3 мм		
	точка лев.	205040 ± 472	482 ± 58
	точка прав.	205090 ± 474	487 ± 53

Как следует из таблицы 3.2 сигнал от ниобия в этом случае имел практически одну и ту же величину, так как собирался в детектор со значительно большей облучаемой площади образца и влияние микрорельефа ниобиевой поверхности нивелировалось. Величина пика платины в измерениях с большой диафрагмой оставалась примерно постоянной во всех случаях, как и ранее.

Для уточнения результатов распределения по поверхности при магнетронном напылении платинового покрытия, полученных с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, дополнительно были проведены металлографические исследования с использованием светового инвертированного металлографического микроскопа «AxioObserver.A1m», оснащенного цифровой видеокамерой и системой ввода изображений. Чтобы исключить влияния микрорельефа подложки перед напылением платинового слоя проводилась полировка ниобиевой поверхности. Полученные результаты панорамной цифровой оценки толщины магнетронного платинового слоя с расчетной величиной 15 мкм представлены в таблице 3.3.

Т а б л и ц а 3.3 Результаты панорамной цифровой оценки толщины платино-
вого слоя

№ снимка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Средняя толщина слоя, мкм	13,4	14,6	15,7	15,8	15,0	15,7	15,9	16,4	16,1	16,2	15,5
№ снимка	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Средняя толщина слоя, мкм	15,4	15,1	14,9	15,1	15,2	15,7	15,7	16,2	15,8	15,7	15,3
№ снимка	23	24	25	26	27	28	29	30	31	-	-
Средняя толщина слоя, мкм	16,0	15,3	15,4	16,3	15,4	14,9	15,1	14,3	13,1	-	-

Из данных таблицы видно, что по основной рабочей поверхности образца (снимки №№3-29) платина распределяется достаточно равномерно, максимальный разброс толщин составил не более 1,5 мкм. Один из таких снимков показан на рисунке 3.3.

Для рассмотрения влияния «краевого эффекта» на распределение платины анализировались снимки по краям поперечного среза шлифа платино-ниобиевого образца (снимки №№1,2,30,31). Было установлено, что на расстоянии около 0,5 – 0,8 мм от границ образца наблюдается уменьшение толщины платинового слоя с 15 мкм до 10-11 мкм. Изменение однородности платины носит равномерный характер, без возникновения дефектов покрытия и свободных участков подложки (Рисунок 3.4).

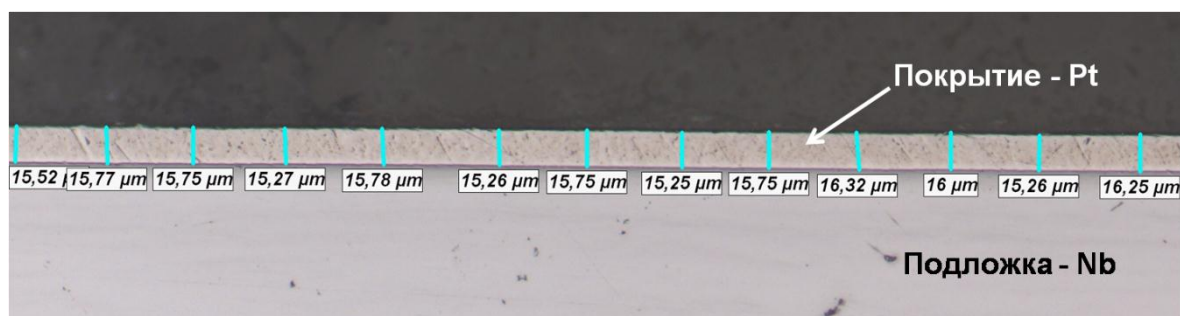
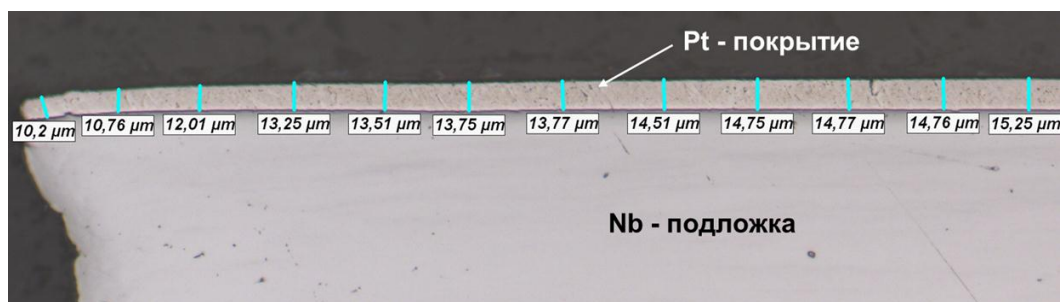
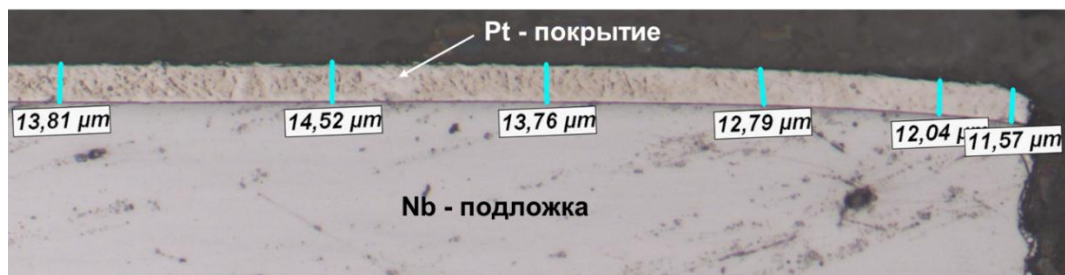


Рисунок 3.3 Распределение платины по основной рабочей поверхности Pt-Nb образца. Снимок №22



а

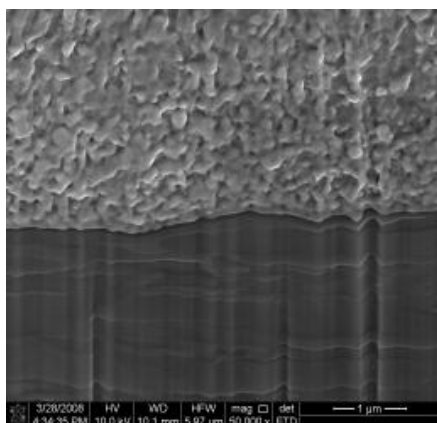


б

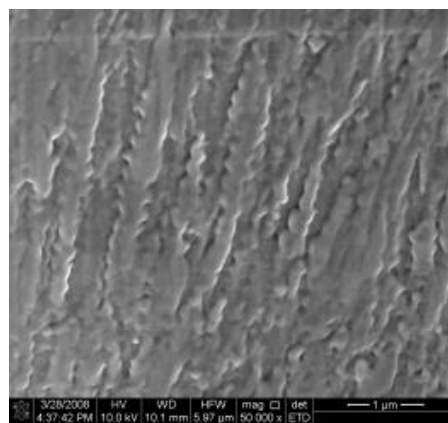
Рисунок 3.4 «Краевой эффект» при магнетронном напылении платинового покрытия: а – снимок №1; б – снимок №31

3.2 Определение микроструктуры платинового покрытия

Исследования структуры платины, наносимой на ниобиевую подложку методом магнетронного напыления на установке типа «Краудион Н5-09» показали, что платиновое покрытие имеет плотную структуру, на границе раздела платина-ниобий формируется малоструктурированный подслой платины толщиной 2-3 мкм без граничных дефектов, а при удалении от линии раздела металлов более 3 мкм происходит четкая структуризация кристаллов платины столбчатого характера (Рисунок 3.5).



На границе раздела
(x 50 000)



На расстоянии 3-4 мкм от
границы раздела (x 50 000)

Рисунок 3.5 Микроструктура образца платинового покрытия на ниобиевой подложке, получаемого магнетронным способом

EBSD-анализ показал, что формируемая при магнетронном напылении кристаллическая структура слоя платины мелкодисперсная - средний размер зерна составляет 200 нм. Около 70 % зерен в платиновом покрытии имеют размер менее 200 нм, количество минимальной структурной составляющей размером 90 нм составляет 16 % от общего объема покрытия. Кристаллиты размером более 400 нм составляют чуть более 2 %, а около 0,3 % в покрытии занимает максимальная структурная составляющая размер около 700 нм (Рисунок 3.6). Следует отметить, что при нанесении платины ранее используемым методом тепловой прокатки платиновой фольги размер зерен платины составлял более 20 мкм.

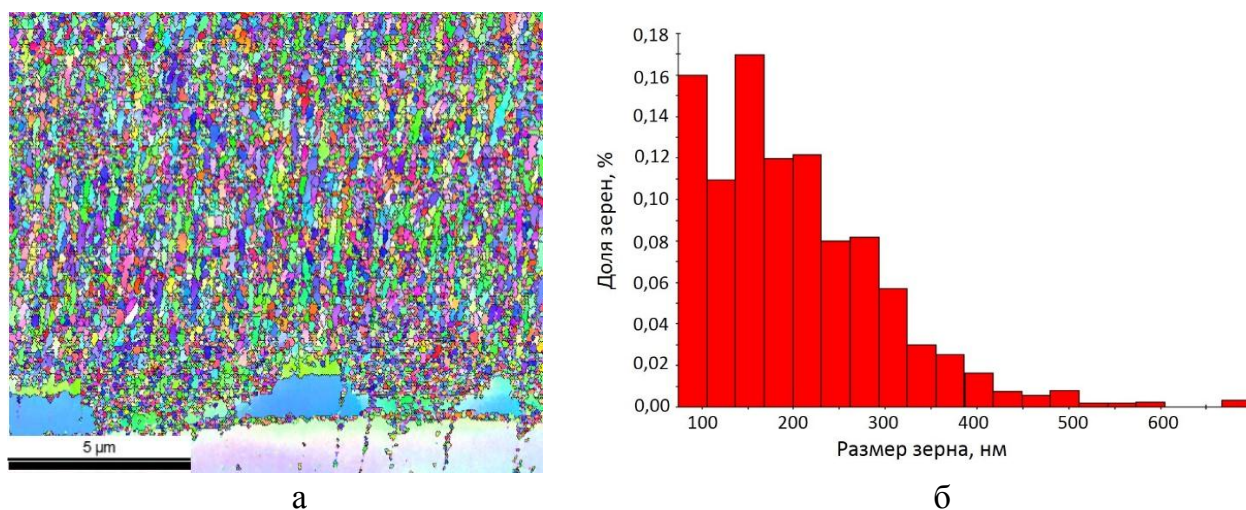


Рисунок 3.6 Результаты анализа картин дифракции EBSD платинового покрытия, получаемого магнетронным методом:
а- ориентационная карта; б- распределение по размерам

При исследовании характера границ между кристаллитами платинового покрытия было выявлено около 9 % малоугловых границ и 33 % границ с углами разориентировок более 50° (Рисунок 3.7 а). В части определения основной оси ориентации платины было установлено, что не менее 60 % кристаллитов платинового слоя распределяются перпендикулярно подложке и имеют угол направления большой полуоси к внешней поверхности покрытия от 70° до 110° , а пик распределения приходится на угол 102° (Рисунок 3.7 б). Среднее значение отношения малой оси кристаллита платинового покрытия к большой составило 1/2, но наиболее массово (более 23 %) представлена форма зерна с соотношением 3/5 (Рисунок 3.7 в).

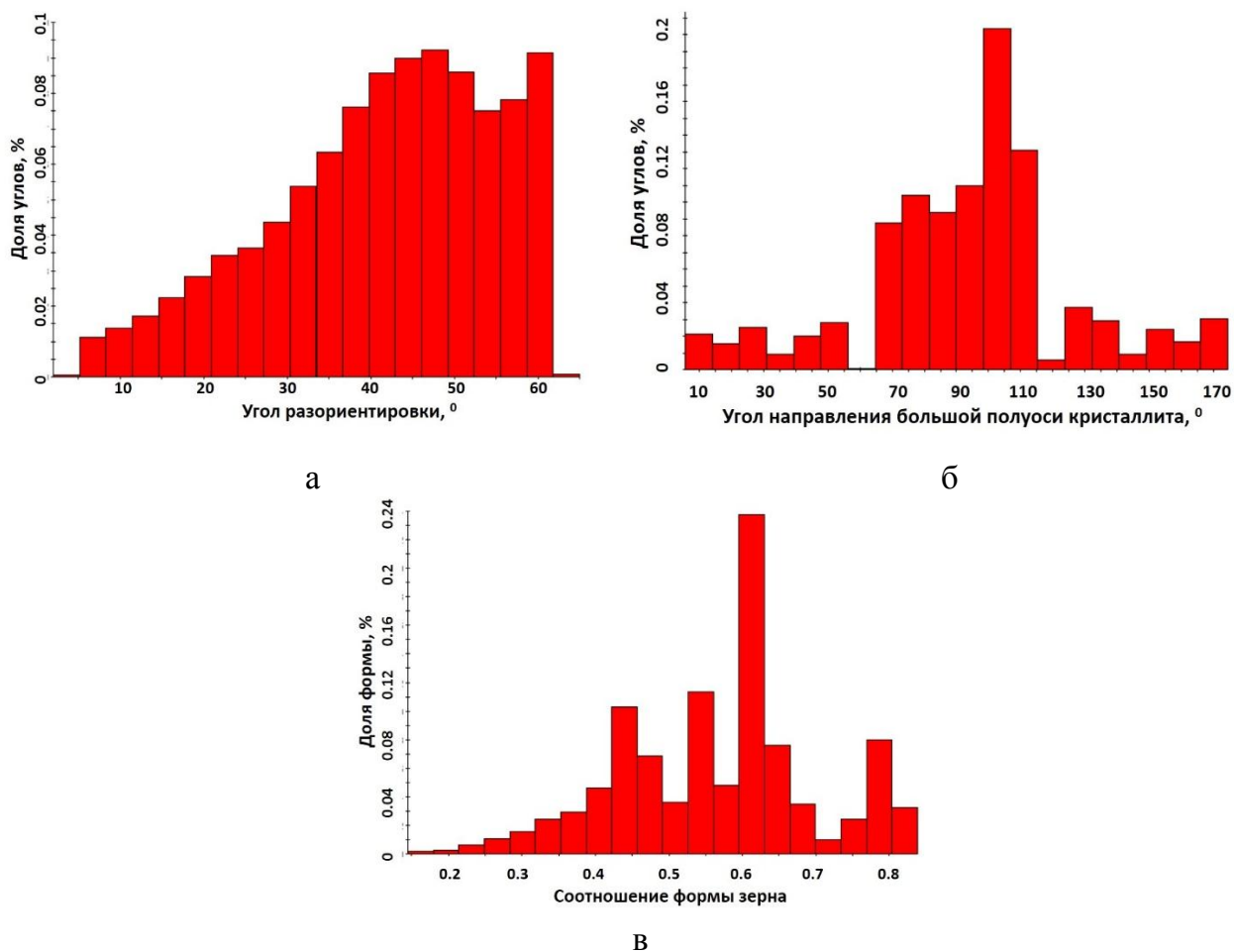


Рисунок 3.7 Результаты анализа картин дифракции EBSD платинового покрытия, получаемого магнетронным способом: а- распределение разориентировок на границах зерен; б- распределение направлений большой полуоси кристаллитов; в – отношение малой оси кристаллита к большой

Полученная фазовая карта показывает, что при магнетронном распылении платиновой мишени на подложке из ниобия образуется покрытие, состоящее только из одной фазы – кристаллов платины (Рисунок 3.8).

Рентгеноструктурный анализ платино-ниобиевых образцов также подтвердил, что, при магнетронном напылении платины, покрытие состоит из одной фазы - кристаллитов платины. В тоже время при исследовании покрытия, полученного тепловой прокаткой платиновой фольги на титановую подложку было установлено, что в этом случае основной фазой является интерметаллид Pt_3Ti .

Анализ полученного полного дифракционного спектра показал, что в платиновом покрытии усилена интенсивность дифракционного отражения от серии плоскостей

(111), что свидетельствует о формировании при магнетронном напылении поверхностного слоя текстурированной платины с кристаллографическим индексом (111) (Рисунок 3.9).

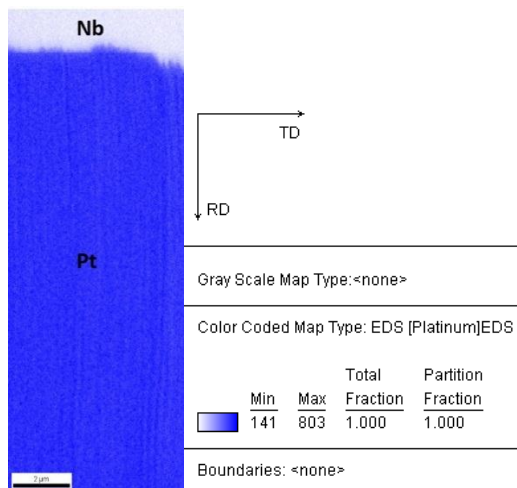


Рисунок 3.8 Фазовая карта платинового покрытия, получаемого магнетронным способом

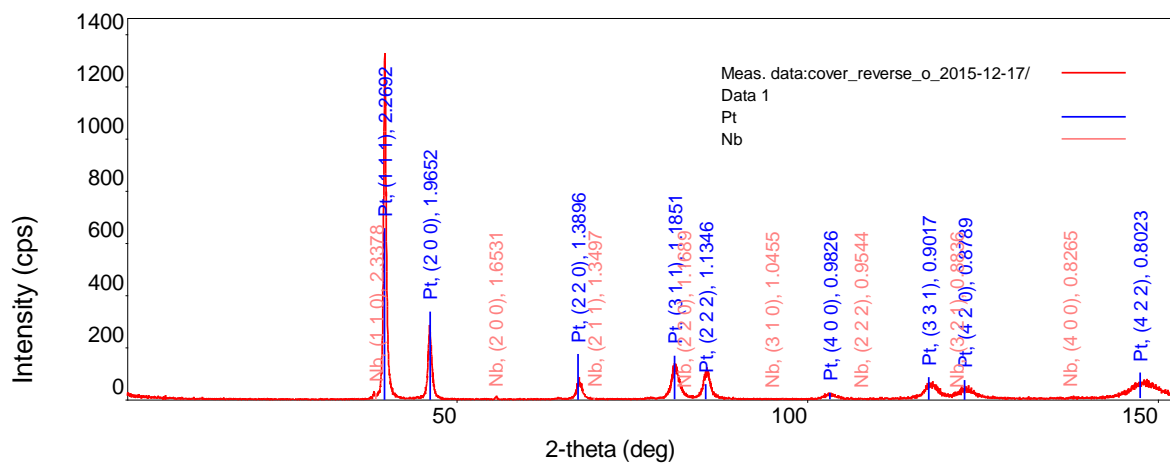


Рисунок 3.9 Полный дифракционный спектр платинового покрытия, получаемого магнетронным способом

3.3 Определение рабочего потенциала и поляризуемости платинового покрытия

Для эффективного обеспечения анодами катодной поляризации защищаемой металлоконструкции большое значение имеет поляризуемость анодного материала рабочих электродов. В случае высокой поляризуемости анодного материала для работы

при больших плотностях тока требуется мощный источник питания. Максимальное выходное напряжение преобразователей в системах катодной защиты от коррозии, используемых для ледовых условий, составляет 36 В.

В связи с этим были проведены длительные (960 часов) исследования по определению рабочего потенциала магнетронного платинового покрытия при поляризации анодным током плотностью 5000 А/м^2 , соответствующей максимальной плотности тока анода в ледовых условиях. Полученные результаты показали, что за все время исследования рабочий потенциал платино-ниобиевых образцов с платиновым покрытием, получаемым на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09», практически не изменялся и составлял около 2,5 В. После снятия образцов с испытаний визуальный осмотр не выявил каких-либо нарушений платинового покрытия (отслоений, вздутий), что свидетельствовало о его высокой адгезии к ниобиевой подложке.

Снятие анодных поляризационных кривых на платино-ниобиевых образцах с покрытиями, получаемыми как магнетронным распылением платины, так и тепловой прокаткой платиновой фольги, не выявил различий в протекании электрохимических процессов на различных по структуре поверхностях платины (Рисунок 3.10). В обоих случаях отмечалось анодное растворение платины и восстановление окислителей – кислорода и хлора. По всей видимости, чувствительность метода не позволяет выявить различия скоростей растворения магнетронной и прокатанной платины, так как скорость восстановления окислителей на несколько порядков выше скорости растворения платины.

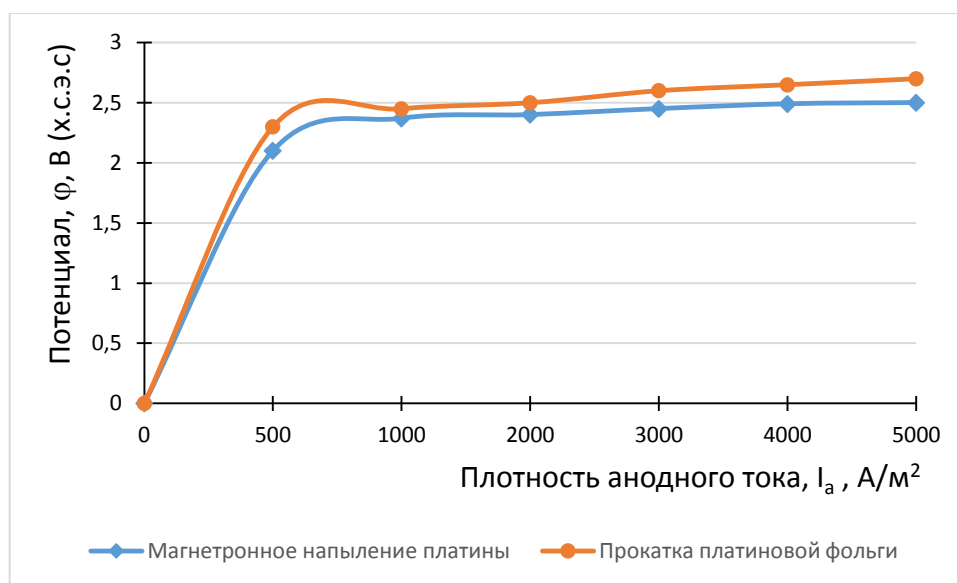


Рисунок 3.10 Поляризационные кривые образцов платинового покрытия

В части поляризуемости магнетронного платинового покрытия, из полученных поляризационных кривых было установлено, что интенсивное возрастание потенциала платины до 2,1 В происходит с увеличением анодной плотности тока до 500 А/м², после чего идет монотонное увеличение потенциала до 2,5 В при максимальной плотности 5000 А/м².

3.4 Определение адгезионной прочности платинового покрытия с ниобиевой подложкой

Данные исследования проводились с привлечением научно-учебного центра при кафедре порошковой металлургии и функциональных покрытий Московского института стали и сплавов (МИСиС). Целью измерений являлась оценка стойкости к царапанию, определение механизма разрушения и критических нагрузок адгезионной/когезионной прочности платинового покрытия, осажденного магнетронным напылением на подложки из ниобия. Результаты исследований представлены в графическом виде и в виде изображений (Рисунки 3.11-3.16).

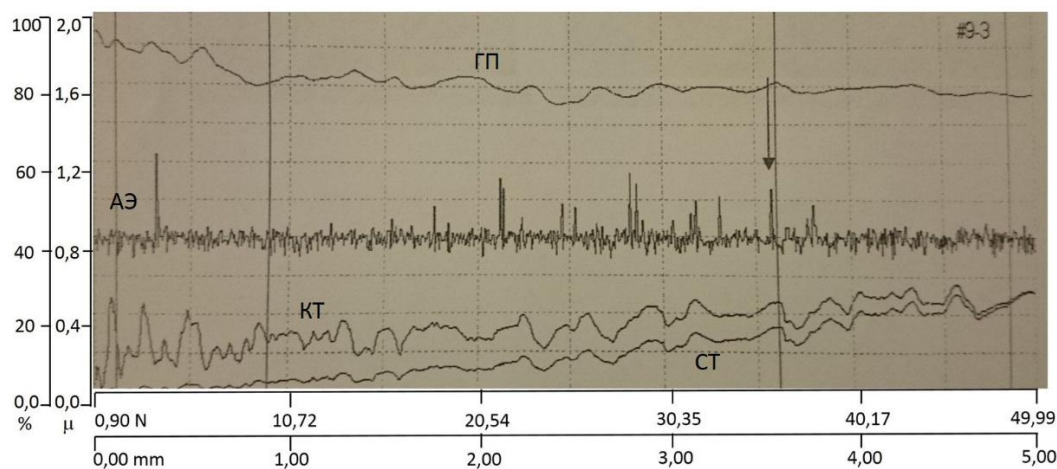


Рисунок 3.11 Изменение сигнала разных датчиков при царапании магнетронного платинового покрытия образца №9 (ГП-глубина погружения, АЭ-акустическая эмиссия, КТ-коэффициент трения, СТ-сила трения)

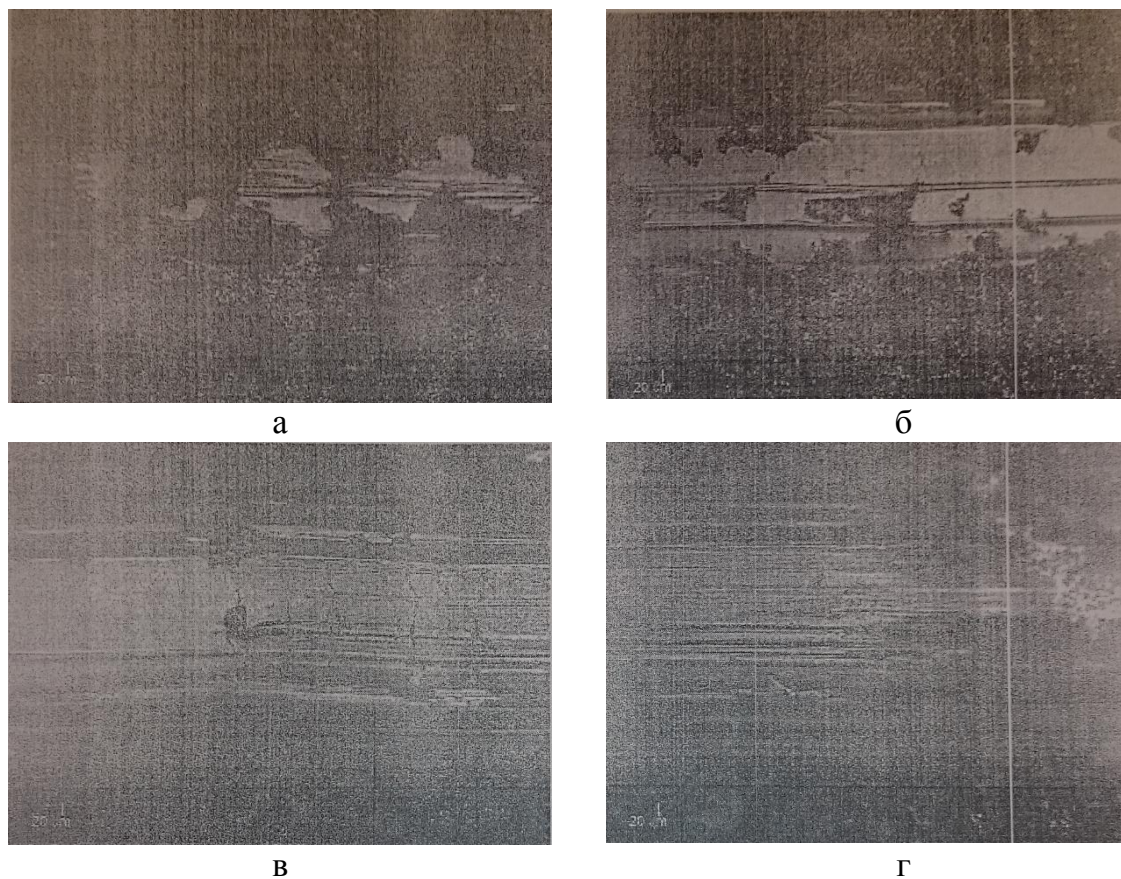


Рисунок 3.12 Фотографии участков царапины магнетронного платинового покрытия образца №9 (x800) при нагрузке на индентор 1,9Н (а), 9,7Н (б), 36,4Н (в), 48,6Н (г)

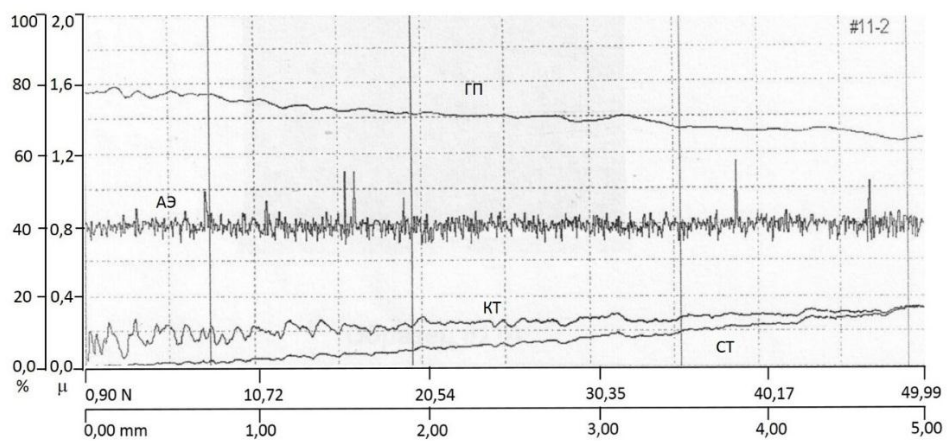


Рисунок 3.13 Изменение сигнала разных датчиков при царапании магнетронного платинового покрытия образца №11 (ГП-глубина погружения, АЭ-акустическая эмиссия, КТ-коэффициент трения, СТ-сила трения)

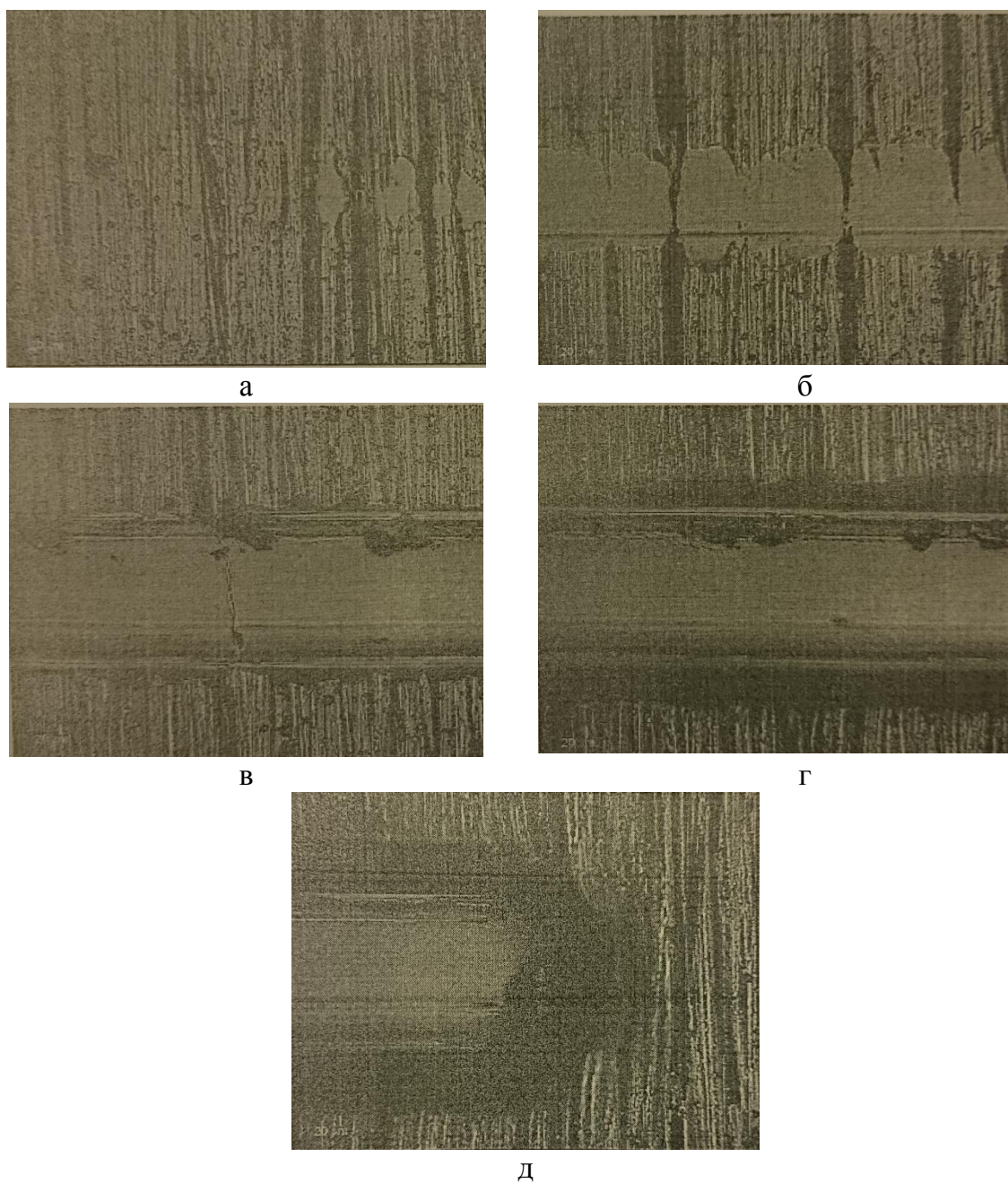


Рисунок 3.14 Фотографии участков царапины магнетронного платинового покрытия образца №11 (x800) при нагрузке на индентор 0,9Н (а), 8,2Н (б), 19,9Н (в), 35,7Н (г), 49,0Н (д)

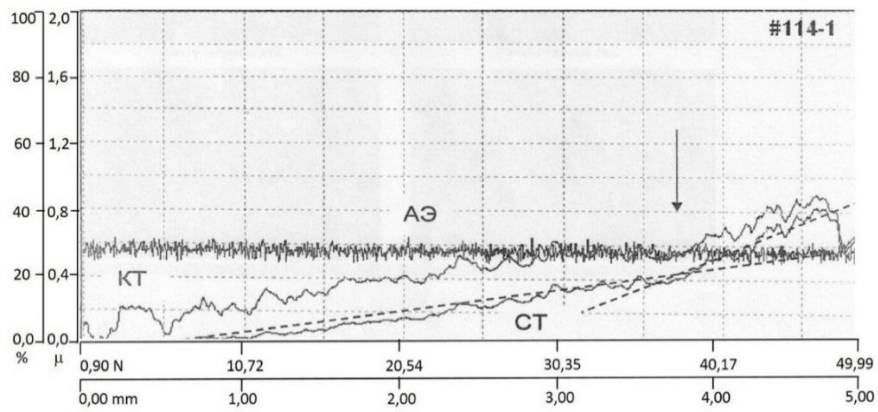
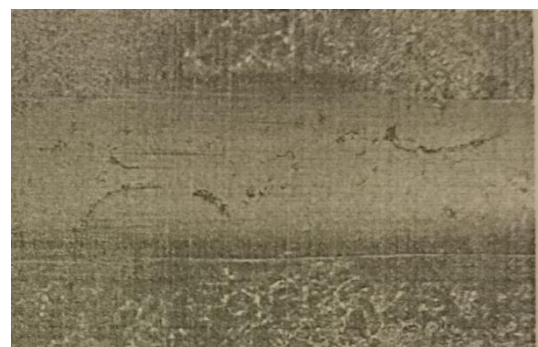


Рисунок 3.15 Изменение сигнала разных датчиков при царапании магнетронного платинового покрытия образца №114 (АЭ-акустическая эмиссия, КТ-коэффициент трения, СТ-сила трения)



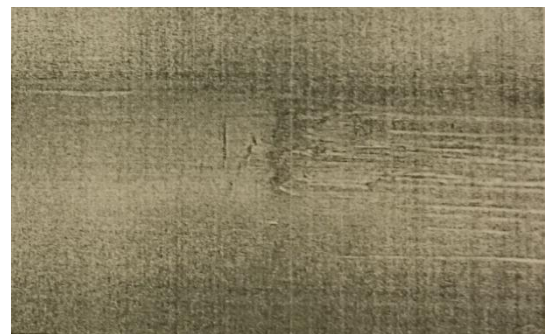
а



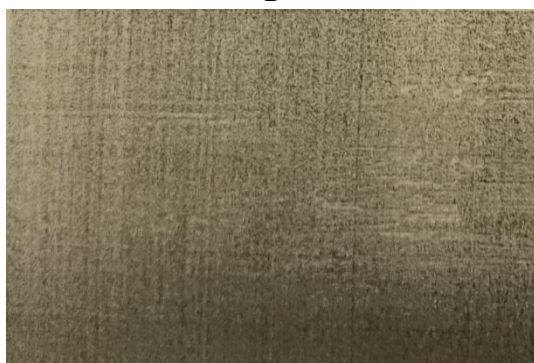
б



в



г



д



е

Рисунок 3.16 Фотографии участков царапины магнетронного платинового покрытия образца №114 (x800) при нагрузке на индентор 2,0Н (а), 13,0Н (б), 27,4Н (в), 40,3Н (г), 45,3Н (д), 49,4Н (е)

По результатам исследований платино-ниобиевых образцов можно различить несколько стадий образования царапины платинового покрытия, получаемого магнетронным напылением:

- пластическая деформация (ПД);
- ПД + образование поперечных трещин;
- вскрытие подложки.

В таблице 3.4 приведены значения нагрузок на индентор, которые приводили к появлению поперечных трещин покрытия и вскрытию подложки.

Т а б л и ц а 3.4 Результаты адгезионных исследований образцов магнетронного платинового покрытия

Образец	Нагрузка (Н), приведшая к:	
	возникновению поперечных трещин	вскрытию подложки
№9	9,7	~37
№11	19,9	>50
№114	-	<40

Сравнительный анализ структурных особенностей царапин образцов магнетронного платинового покрытия показал, что в образце №11 не происходит возникновения поперечных трещин, то есть покрытие разрушается по когезионному механизму. Разрушение покрытия образцов №9, №11 связано с истиранием покрытия без его отслаивания при увеличении нагрузки, что сопровождается плавным увеличением коэффициента трения. В образце №114 вторая стадия практически отсутствует. Покрытие при царапании деформируется, а при достижении критической нагрузки ($\approx 40\text{Н}$) происходит образование поперечных трещин с одновременным вскрытием подложки, о чем свидетельствует изменение внешнего вида покрытия на дне царапины и наклон кривых силы трения и коэффициента трения.

Как показали проведенные исследования, характер сцепления платинового покрытия, получаемого магнетронным распылением на установке типа «Краудион Н5-09» - когезионный. При царапании покрытие истирается, но не отслаивается. Разрушение всех образцов происходит путем пластической деформации материала покрытия и подложки. Тянущие напряжения, возникающие при царапании индентором приводят к образованию поперечных трещин, не выходящих на поверхность и не вызывающих скалывание покрытия. Максимальная нагрузка на покрытие составляла 50 Н.

3.5 Определение микротвердости платинового покрытия

Исследование микротвердости осуществлялось как по поверхности платинового покрытия, так и по поперечному сечению изготовленных платино-ниобиевых шлифов (Рисунок 3.17). Целью измерений являлось определение микротвердости покрытия, получаемого магнетронным распылением платины на установке типа «Краудион Н5-09», а также возможное изменение этой характеристики с увеличением толщины платинового слоя (от 15 мкм до 30 мкм). Для сравнения результатов использовались образцы, полученные методом тепловой прокатки платиновой фольги на ниобиевую подложку. Полученные данные представлены в таблице 3.5.

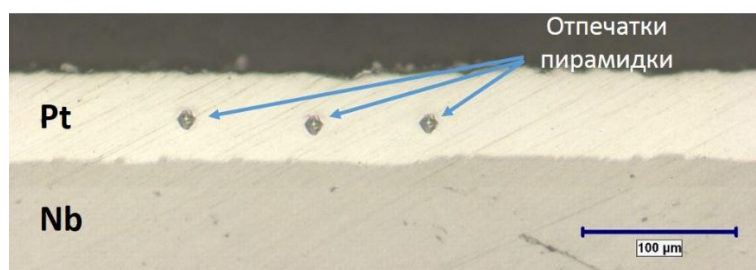


Рисунок 3.17 Места измерения микротвердости платинового покрытия на поперечном шлифе платино-ниобиевого образца

Т а б л и ц а 3.5 Результаты измерения микротвердости образцов платинового покрытия

№ замера	Микротвердость, кгс/мм ²					
	Способ получения и толщина платинового покрытия					
	Магнетронное напыление				Тепловая прокатка	
	15 мкм		35 мкм		40 мкм	
	По поверхности Pt	По сечению шлифа	По поверхности Pt	По сечению шлифа	По поверхности Pt	По сечению шлифа
1	1105	665	809	517	486	266
2	1004	676	887	646	414	287
3	989	640	789	644	425	307
4	1015	687	827	665	413	301
5	1021	658	858	660	338	298
Среднее значение	1027	665	834	626	415	292

Как видно из таблицы 3.5, во всех случаях значения микротвердости по поверхности покрытий превышают значения по сечению шлифа. Возможно, это связано с

продавливанием индентора на глубину большую, чем толщина исследуемого покрытия и измерением микротвердости материала подложки. В связи с этим, для анализа данных использовались результаты, полученные на поперечном сечении покрытия. По полученным данным установлено, что микротвердость покрытия при магнетронном напылении платины в 2 раза выше микротвердости покрытия, получаемого тепловой прокаткой платиновой фольги. Это, видимо, является следствием того, что структура платинового покрытия при магнетронном распылении является более мелкодисперсной и более плотной.

Увеличение толщины магнетронного платинового покрытия с 15 мкм до 35 мкм не приводит к изменению его микротвердости. Полученные значения микротвердости для обоих случаев одинаковы и находятся на уровне 645 кгс/мм².

3.6 Определение анодной скорости растворения платинового покрытия

Анодный расход платинового покрытия, получаемого на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09», определялся двумя способами:

- по концентрации платины в растворе после анодной поляризации платино-ниобиевых образцов;
- по уменьшению массы платинового слоя платино-ниобиевых образцов после анодной поляризации.

Для сравнения исследовались платино-ниобиевые образцы с платиновым покрытием, полученным методом тепловой прокатки платиновой фольги на ниобиевую подложку. Анодная поляризация осуществлялась при плотности тока 5000 А/м², что соответствует максимальной мощности системы катодной защиты при работе в ледовых условиях, когда степень разрушения лакокрасочного покрытия составляет более 70 %. Результаты измерения количества платины, перешедшей в раствор за время электролиза представлены в таблице 3.6.

Из данных таблицы 3.6 следует, что концентрация растворившегося магнетронного платинового покрытия за 100 часов электролиза оказалась ниже предела обнаружения прибора. За это же время исследований количество платины, перешедшей в электролит с образцов покрытия, получаемого тепловой прокаткой, находилось в пределах 0,3-0,5 мг/л. Для уточнения результатов время электролиза было увеличено до 300 часов. Полученные данные показали, что после анодной поляризации платино-

ниобиевых образцов концентрация платины, растворившейся из покрытия, получаемого магнетронным способом, в 2,5-4 раза меньше по сравнению с покрытием, получаемым методом тепловой прокатки.

Т а б л и ц а 3.6 Концентрация платины в искусственной морской воде соленостью 35 ‰ после анодной поляризации при плотности тока 5000 А/м²

№ п/п	Продолжительность, часы	Концентрация платины, мг/л		Внешний вид
		Способ нанесения		
		Магнетронное напыление	Тепловая прокатка	
1	100	< 0,05	0,3	Без изменения
2		< 0,05	0,5	
3		< 0,05	0,3	
4		< 0,05	0,4	
5		< 0,05	0,4	
6	300	0,2	0,8	
7		0,4	1	

В таблице 3.7 представлены результаты исследования удельного анодного расхода магнетронного платинового покрытия полученные путем определения уменьшения его массы за время электролиза.

Как видно из данных таблицы 3.7 и из графика 3.18 на всем протяжении исследований скорость растворения платинового покрытия, получаемого магнетронным способом на установке типа «Краудион Н5-09», ниже скорости растворения платинового покрытия, изготавливаемого тепловой прокаткой платиновой фольги. Максимальный анодный расход в обоих случаях происходит в первые часы электролиза, постепенно стабилизируясь по мере пассивации поверхности платино-ниобиевых образцов. В первые четыре часа анодной поляризации скорость растворения магнетронного платинового покрытия была ниже в 7 раз по сравнению с прокатанной платиновой фольгой, а с увеличением времени электролиза была меньше в среднем в 3-4 раза. За все время исследований при максимальной анодной плотности тока платиновое покрытие на всех образцах не изменило внешнего вида, геометрических размеров и не получило никаких повреждений.

Т а б л и ц а 3.7 Изменение массы платино-ниобиевых образцов после анодной поляризации в искусственной морской воде соленостью 35 ‰ при плотности тока 5000 А/м²

№ п/п	Продолжительность, часы	Убыль массы платины, -Δm, мг		Внешний вид
		Способ нанесения		
		Магнетронное напыление	Тепловая прокатка	
1	4	0,06	0,41	Без изменения
2	8	0,09	0,36	
3	24	0,24	0,83	
4	100	0,61	2,14	
5		0,57	1,94	
6		0,68	2,0	
7		0,45	2,12	
8		0,5	2,35	
9		0,57	2,3	
10		0,54	2,12	
11	200	0,95	3,05	
12		0,86	3,56	
13	300	1,09	4,45	
14		1,23	4,86	

Исходя из массы растворившейся платины были определены скорости анодного расхода платиновых покрытий образцов, изготавливаемых по разным технологиям. Полученные результаты представлены на рисунке 3.18.

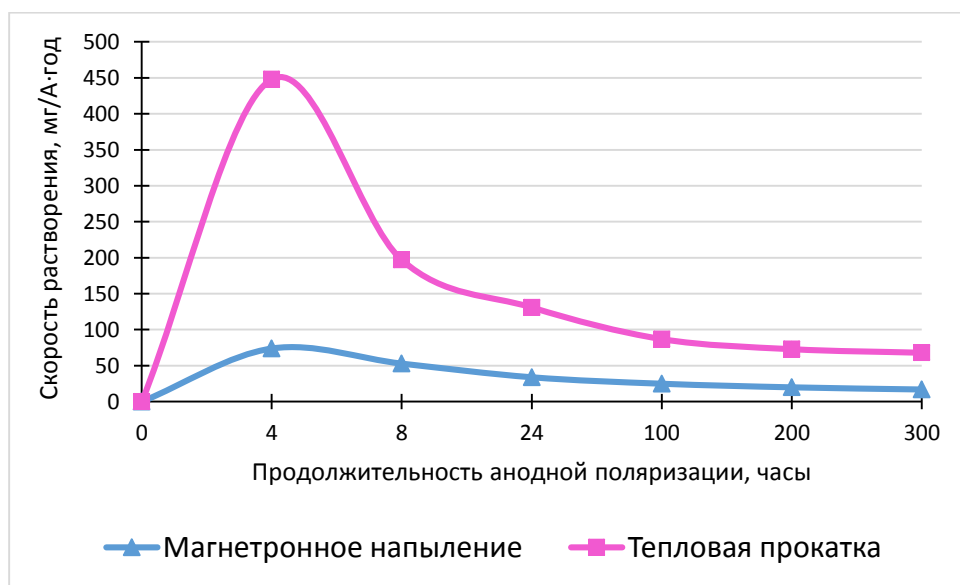


Рисунок 3.18 Влияние технологии нанесения платинового покрытия на скорость анодного растворения

Поскольку в процессе эксплуатации системы катодной защиты токовая нагрузка анодов в зависимости от внешних условий изменяется, были проведены исследования по определению анодного расхода магнетронного платинового покрытия при различных плотностях анодного тока. Полученные результаты приведены в таблице 3.8.

Т а б л и ц а 3.8 Скорость анодного растворения платинового покрытия, получаемого на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09»

№ п/п	Анодная плотность тока, А/м ²	Скорость растворения платины, мг/А·год	Внешний вид
1	1000	5,5	Без изменения
2	2000	7,3	
3	3000	10,2	
4	4000	11,6	
5	5000	13,8	

С помощью данных таблицы 3.8 можно рассчитать по формуле (3.1) массу платинового покрытия, необходимого для обеспечения требуемого срока службы ледостойкого анода (не менее 25 лет).

$$m_{pt} = T \cdot G \cdot A, \quad (3.1)$$

где

m_{pt} – масса платинового покрытия, мг;

T – срок службы, годы;

G – скорость растворения платины, мг/А·год;

A – токовая нагрузка анода, А.

Для двухполосного рабочего электрода длиной с длиной каждой из полос 750 мм при самых жестких условиях работы ($i=5000$ А/м² - отсутствие лакокрасочного покрытия на корпусе) масса платины составит:

$$m_{pt} = 25 \text{ год} \cdot 13,8 \frac{\text{мг}}{\text{А} \cdot \text{год}} \cdot 40 \text{ А} = 13800 \text{ мг}.$$

При пересчете на рабочую поверхность платино-ниобиевого электрода с размерами 750×15×3 мм требуемая толщина платинового покрытия должна быть порядка 30 мкм.

3.7 Разработка технологии нанесения платинового покрытия на ниобиевые электроды методом магнетронного распыления

При разработке технологии нанесения платины на ниобиевые электроды с толщиной покрытия, обеспечивающей требуемый минимальный срок службы ледостойких анодов (не менее 25 лет) использовался опыт получения ОАО «Гиналмаззолото» тонких платиновых слоев (не более 5 мкм), наносимых магнетронным способом для решения своих производственных задач.

Известно, что увеличение толщины любых напыляемых покрытий вызывает возникновение внутренних напряжений между подложкой и напыляемым материалом и, как следствие, снижение адгезии между ними, поэтому при разработке технологии нанесения платинового покрытия толщиной 30 мкм особое внимание уделялось подготовке поверхности ниобиевых электродов, режимам напыления платины и проверке качества сцепления между напыленной платиной и ниобиевой подложкой электрода.

Предварительные исследования показали, что для получения качественной адгезии платины к поверхности ниобиевых электродов электроды необходимо протравить в концентрированной серной кислоте для удаления окисных соединений ниобия и создания шероховатости на его поверхности, а перед напылением платины в магнетронной установке дополнительно провести ионную очистку рабочей поверхности ниобиевых электродов. Кроме этого, были отработаны и определены оптимальные режимы как ионной очистки ниобиевой поверхности электродов (напряжение и ток ионного источника, продолжительность очистки), так и режимы напыления платины (мощность источника питания магнетрона, расход плазмообразующего газа аргона, давление в камере и продолжительность напыления).

Контроль на прочность сцепления платинового покрытия с ниобиевой подложкой проводился по ГОСТ 9.302, основанный на различии физико-механических свойств металла покрытия и основного металла. На поверхность контрольных платинированных образцов разной толщины платины (от 15 до 30 мкм), наносимых за один

цикл, стальным острием бритвы наносили 6 параллельных линий глубиной до основного металла на расстоянии 2,0 мм друг от друга и 4 линии, перпендикулярных к ним. На контролируемой поверхности не наблюдалось отслаивания или выкрашивания платины, что свидетельствовало о хорошей адгезии покрытия.

В то же время при изгибе отдельных контрольных образцов на 90 градусов (радиус загиба 5 мм) в ряде случаев наблюдалось наружное поверхностное разрушение платинового покрытия, вызванное снижением когезивных сил между слоями, что, по видимому, вызывалось хемосорбцией остаточного в камере кислорода на поверхности платины.

Проведенными исследованиями было установлено, что для исключения снижения когезивных сил между слоями после нанесения основного платинового покрытия толщиной 15 мкм последующие слои платины необходимо наносить послойно после предварительной ионной очистки предыдущего слоя покрытия. В этом случае с поверхности удаляются все возможные окисные соединения и образуется ювенильная поверхность, способствующая при последующем напылении платины образованию бездефектного платинового покрытия.

Для получения качественного платинового покрытия на ниобиевых электродах толщиной 30 мкм с помощью магнетронной установки типа «Краудион Н5-09» отработывалась технология нанесения платины в три этапа: 1 слой – 15 мкм; 2 слой – 10 мкм; 3 слой – 5 мкм.

Перед нанесением платинового покрытия особое внимание уделялось подготовке рабочей поверхности ниобиевых электродов. Первоначально производился внешний осмотр рабочей поверхности заготовок ниобиевых электродов, при котором выявлялось наличие царапин, прожогов, трещин, заусениц, следов краски и других дефектов. При их наличии дефектные места обрабатывались мелкой наждачной бумагой (зернистость 100 и 150).

После устранения дефектов поверхности проводилась предварительная обработка ниобиевых электродов. Для этого они обезжиривались толуолом марки «ХЧ» в ультразвуковой мойке на протяжении 15-20 минут. Обработанные ниобиевые электроды брались руками только в трикотажных перчатках и до следующей операции хранились в бумажной или полиэтиленовой упаковке.

Затем проводилось химическое травление ниобиевых электродов в концентрированной серной кислоте при температуре 180-190⁰С в течение 30 минут в специальном устройстве (Рисунок 3.19).

По истечению времени травления ниобиевые электроды вынимались и помещались в емкость с горячей (85-95⁰С) дистиллированной водой и промывались в ней не менее трех раз.

Для очистки поверхности от элементарной серы ниобиевые электроды промывались не менее трех раз в специальной емкости с дистиллированной водой с температурой от 15 °С до 30 °С.

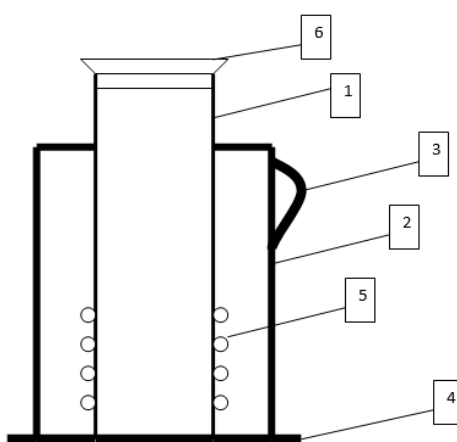


Рисунок 3.19 Устройство для химического травления ниобиевых подложек
1-кварцевый стакан; 2-корпус устройства химического травления (баллон);
3-ручка; 4-подставка устройства химического травления (плита); 5- хомутный
нагреватель; 6-фторопластовая крышка

По окончании всех промывок ниобиевые электроды высушивались при комнатной температуре, взвешивались и маркировались с внутренней стороны. Подготовленные таким образом ниобиевые подложки укладывались в герметичные упаковки и хранились до нанесения платинового покрытия.

Для проведения технологической операции по нанесению платинового покрытия извлеченные из упаковок ниобиевые электроды размещались в магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» (Рисунок 3.20). Для этого они закреплялись на подложкодержателе (Рисунок 3.21), устанавливаемом в шлюзовую камеру на специальную подвижную каретку, которая затем перемещалась в рабочую технологическую

камеру магнетрона (Рисунок 3.22). Предотвращение осаждения на ниобиевые электроды веществ, находящихся в остаточной атмосфере рабочей камеры, обеспечивалось проведением процесса распыления платины в высоком вакууме: $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Для получения высокой адгезионной прочности платинового покрытия с материалом основы проводилась ионная очистка поверхности ниобиевых электродов с помощью ионного источника, установленного в рабочей магнетронной камере.

Ионную очистку проводили при следующих условиях:

- напряжение ионного источника 2700-2800 В;
- ток ионного источника 80-100 мА;
- давление в вакуумной камере 0,2 Па;
- расход газа (аргона) в ионный источник 0,7-0,8 л/час;
- продолжительность очистки 30 минут.

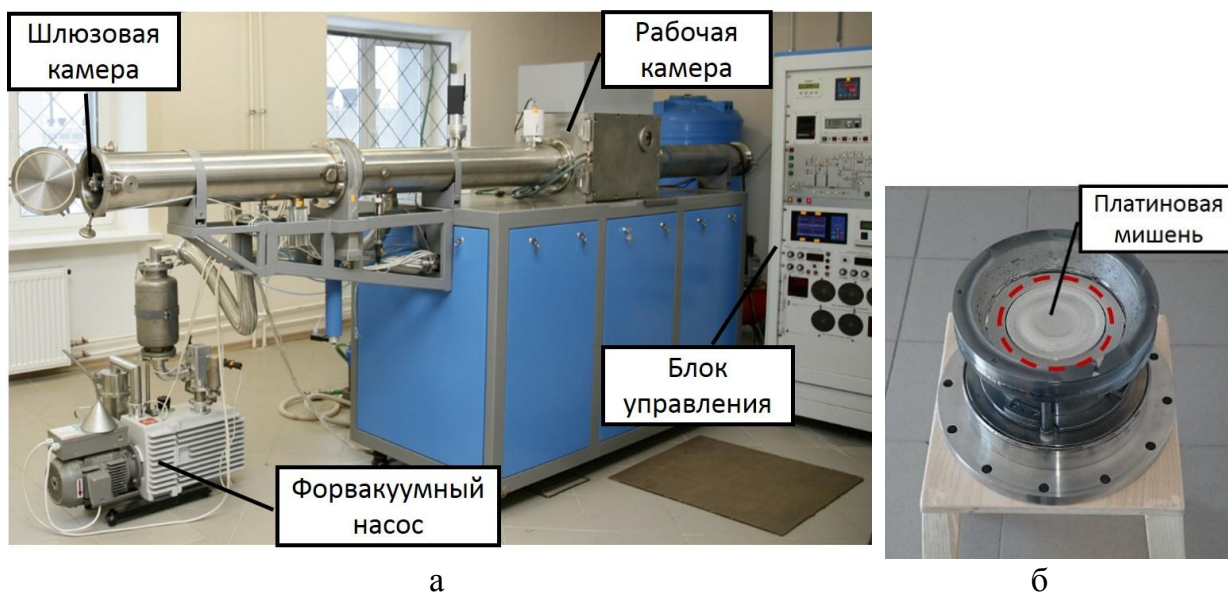


Рисунок 3.20 Установка магнетронного распыления типа «Краудион Н5-09» (а) и распыляемая платиновая мишень (б)

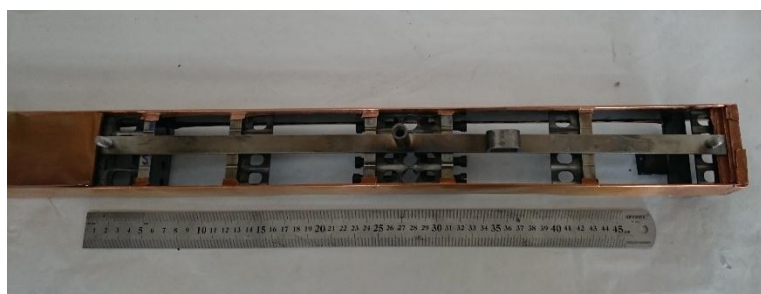


Рисунок 3.21 Подложкодержатель

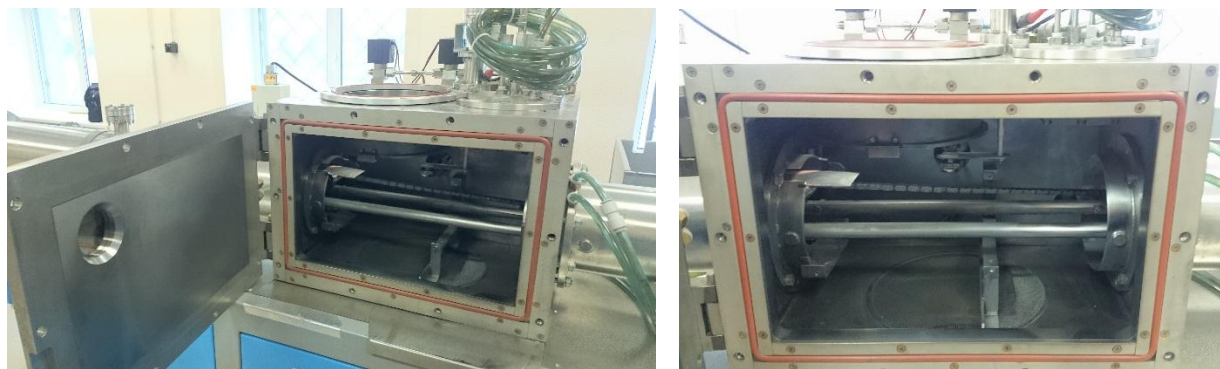


Рисунок 3.22 Рабочая камера магнетронной установки

После проведения ионной очистки ниобиевых электродов осуществлялось магнетронное напыление основного слоя платины толщиной 15 мкм на их рабочую поверхность. Распыление платиновой мишени проводилось при следующем режиме:

- мощность	от 2000 до 2500 Вт;
- напряжение	400-600 В;
- ток	4-6 А;
- расход газа (аргона) в МРУ	от 0,7 до 0,8 л/ч;
- давление в вакуумной технологической камере	от 6 до 10 Па;
- продолжительность напыления	120 мин.

Далее проводилась ионная очистка поверхности нанесенного слоя платины (режим аналогичен первоначальной ионной очистке ниобиевых электродов) и нанесение второго платинового слоя толщиной 10 мкм по следующему режиму:

- мощность	от 2000 до 2500 Вт;
- напряжение	400-600 В;
- ток	4-6 А;
- расход газа (аргона) в МРУ	от 0,7 до 0,8 л/ч;
- давление в вакуумной технологической камере	от 6 до 10 Па;
- продолжительность напыления	80 мин.

Затем вновь проводилась ионная очистка поверхности нанесенного слоя платины (режим аналогичен первоначальной ионной очистке ниобиевых электродов) и нанесение третьего платинового слоя толщиной 5 мкм по следующему режиму:

- мощность	от 2000 до 2500 Вт;
------------	---------------------

- напряжение	400-600 В;
- ток	4-6 А;
- расход газа (аргона) в МРУ	от 0,7 до 0,8 л/ч;
- давление в вакуумной технологической камере	от 6 до 10 Па;
- продолжительность напыления	40 мин.

Общая продолжительность нанесения на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» платинового покрытия толщиной 30 мкм на ниобиевые электроды составила 7 часов. Толщина каждого платинового слоя для всех ниобиевых электродов определялась гравиметрическим методом.

По окончании технологического цикла напыления осуществлялся визуальный контроль внешнего вида и отсутствия дефектов платинового покрытия с использованием металлографического микроскопа ЕС МЕТАМ РВ-21.

В результате разработки технологии нанесения платины магнетронным способом была выпущена технологическая инструкция [115] для процесса нанесения платинового покрытия на ниобиевые электроды применительно к магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» с толщиной слоя платины, обеспечивающего требуемую длительную работоспособность ледостойких анодов систем катодной защиты от коррозии.

3.8 Испытания платино-ниобиевых рабочих электродов, полученных магнетронным способом

Определение надежности платино-ниобиевых рабочих электродов, изготавливаемых путем нанесения платины на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» на ниобиевую подложку, проводились при анодной плотности тока 5000 А/м^2 , соответствующей максимальной токовой нагрузке анода в ледовых условиях в конце срока эксплуатации системы катодной защиты. Для приближения к реальным условиям эксплуатации рабочий электрод испытывался в составе анода типа АУ-1М. Результаты испытаний представлены в таблице 3.9.

Как видно из данных таблицы, после анодной поляризации при плотности тока 5000 А/м^2 , на платино-ниобиевых электродах не было отмечено никаких дефектов. Их размеры и внешний вид остались неизменными. Платиновое покрытие сохранило

свою целостность, отслоений его от подложки нигде не было отмечено. Также, в первоначальном виде осталась ниобиевая подложка, подтвердив высокие электроизоляционные свойства окисной пленки ниобия.

Т а б л и ц а 3.9 Результаты испытаний платино-ниобиевых рабочих электродов, получаемых магнетронным способом, при анодной плотности тока 5000 А/м^2 в течение 3000 часов

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя по ПМ	Изменение показателя
1	Изменение массы, %	Не более 1,0	0,2-0,4
2	Изменение геометрических размеров, %	Не более 0,1	Без изменений
3	Изменение внешнего вида	Отсутствие нарушений целостности платинового покрытия, разрушений ниобиевой подложки	Без изменений

Уменьшение массы электрода связано с растворением платинового покрытия – неизбежного процесса при анодной поляризации любого металла. Количество растворившейся платины не превысило 0,2-0,4 % от начальной массы платинового слоя.

Выводы по главе 3

В ходе исследований установлено, что:

1 Технология магнетронного напыления платины позволяет изготавливать высококачественные платино-ниобиевые рабочие электроды для ледостойких анодов со сроком службы не менее 25 лет. Распыление платиновой мишени на магнетронной установке типа «Краудион Н5-09» обеспечивает равномерное распределения платины по рабочей поверхности ниобиевых электродов и получение однородного по толщине платинового покрытия. Формируемый слой платины имеет плотную, компактную и мелкодисперсную структуру. Около 70 % структурной составляющей покрытия имеет размер кристаллитов менее 200 нм и 16 % менее 90 нм. Получаемое покрытие – однофазное, в наибольшей степени состоящее из кристаллитов платины, ориентированных плоскостями серии (111).

2 Сила сцепления магнетронного платинового покрытия с ниобиевой подложкой высокая, при царапании сколов не возникает, характер разрушения – когезионный.

Поляризуемость данного платино-ниобиевого материала небольшая, рабочий потенциал при максимальной анодной плотности тока 5000 A/m^2 составляет 2,5 В.

3 По сравнению с используемым ранее при изготовлении платино-ниобиевых рабочих электродов ледостойких анодов метода тепловой прокатки платиновой фольги на ниобиевую подложку способ магнетронного напыления обеспечивает следующие преимущества получаемого платинового покрытия:

- понижение в 3-4 раза скорости растворения платины при анодной поляризации, что позволяет обеспечивать более длительный срок службы рабочих электродов без увеличения толщины наносимого слоя, а также экономию драгоценного металла;

- увеличение в 2 раза микротвердости покрытия, что имеет важное значение при эксплуатации в условиях ледового воздействия.

4 Испытания платино-ниобиевых рабочих электродов, изготовленных магнетронным способом, показали их высокую надежность и работоспособность при поляризации анодным током плотностью 5000 A/m^2 , соответствующей максимальной токовой нагрузке ледостойкого анода.

5 В результате опытно-технологических работ применительно к установке типа «Краудион Н5-09» разработана технология нанесения магнетронным способом платинового покрытия толщиной 30 мкм и более, обеспечивающего требуемые высокие эксплуатационные характеристики платино-ниобиевых рабочих электродов, используемых в анодах систем катодной защиты от коррозии объектов морской техники арктического исполнения.

Глава 4 РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНОГО ХЛОРОСТОЙКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ОСНОВ АНОДОВ

Имеющийся опыт эксплуатации систем катодной защиты, установленных на атомных ледоколах «Советский Союз», «Ямал» и «50 лет Победы» показал, что в условиях повышенного выделения с рабочего электрода ледостойкого анода (вследствие высоких анодных плотностей тока, необходимых для ледовых условий эксплуатации) активного хлора и продуктов его растворения в морской воде (хлораты, гипохлориты натрия, хлорноватистая и серная кислоты и др. соединения) химическая стойкость изоляционных основ, изготовленных из высокопрочного эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1, оказывается недостаточной, что приводит к необходимости преждевременной замены анода.

Анализ справочных данных и результаты ранее проводимых исследований показали, что полимерные материалы, стойкие к хлору, имеют низкие прочностные характеристики и, наоборот, материалы, обладающие высокими прочностными свойствами, недостаточно хлоростойки. Поэтому одним из способов принципиального улучшения свойств химической стойкости к воздействию хлора изоляционных основ ледостойких анодов является создание слоистого композита, включающего в качестве материала основы стеклопластика марки СТЭТ-1 и плакирующий слой эластомеров на основе хлоростойких резиновых смесей.

Для этого проводились работы целью которых являлось:

- определение химической стойкости резиновых материалов, удовлетворяющих требованиям применения в качестве материала плакирующего слоя изоляционных основ ледостойких анодов систем катодной защиты от коррозии;
- определение возможности применения выбранных резиновых материалов при изготовлении изоляционных основ;

- предварительная оценка технологичности выбранных резиновых материалов при изготовлении изоляционных основ;

- разработка технологии изготовления изоляционных основ из стеклопластика марки СТЭТ-1 с плакирующим хлоростойким резиновым слоем.

4.1 Определение химической стойкости резин в хлорированной морской воде

Химическая стойкость резин, в первую очередь, определяется химическим строением каучука и составом резиновых смесей. В процессе эксплуатации резиновых изделий при контакте с агрессивной средой в объеме резинового материала, а также на его поверхности могут протекать следующие процессы:

- сорбция компонентов агрессивной среды (набухание);
- десорбция из полимерного материала различных добавок (наполнителей, стабилизаторов, пластификаторов, красителей и т. д.);
- химическая деструкция;
- изменение физической структуры (степени кристалличности, микропористости и т.д.);
- растворение.

Наиболее часто воздействие агрессивной среды на резиновое изделие проявляется в набухании эластомерного материала путем абсорбции жидкости вулканизованным каучуком. Также, при контакте резин с химически активными средами может происходить экстракция, в результате которой определенные компоненты вулканизата растворяются и удаляются, уменьшая объем резины. Третьим возможным действием является химическое взаимодействие резины с агрессивной средой. Это может не вызывать изменение объема, но может привести к значительному ухудшению физических свойств резиновых материалов. В реальных условиях в определенной степени все три способа воздействия могут происходить одновременно.

В процессе контакта резин с агрессивной средой могут происходить изменения (чаще всего ухудшение) эксплуатационных свойств резиновых материалов: механических, диэлектрических, оптических, сорбционных, диффузионных и др.). Практически важной задачей для выбора типа защитного резинового покрытия изоляционных основ анодов является оценка химической стойкости различных вулканизованных резиновых смесей в условиях хлоровыделения по изменению показателей их свойств.

Для исследования образцов хлоростойкого покрытия, отвечающего комплексу требуемых для изоляционных основ свойств (химическая стойкость к агрессивным средам, водостойкость, адгезия, технологичность при переработке) были выбраны резиновые смеси на основе бутилкаучука, фторкаучука, силоксанового и комбинаций нитрильного с хлоропреновым каучуком, рецептуры которых представлены в Главе 2.

В качестве критериев химической стойкости испытываемых резиновых смесей были определены следующие характеристики:

- изменение массы, внешнего вида и характера повреждений образцов;
- изменение упругопрочностных свойств образцов при растяжении;
- изменение прочности связи резиновых материалов с металлами и стеклопластиком.

Продолжительность испытаний резиновых образцов в хлорированной морской воде соленостью 35‰ составляло 3000 часов с промежуточными осмотрами через 1000 и 2000 часов. Хлорирование воды осуществлялось за счет выделения хлора с платинового анода при его поляризации. Количество выделяющегося на аноде хлора определялось плотностью анодного тока и составляло 0,4 л/ч, а концентрация активного хлора в электролите находилась в пределах от 2,22 до 2,46 г/л.

4.1.1 Изменение массы резиновых образцов

Исследования образцов вулканизированных резиновых смесей, испытываемых на химическую стойкость в морской воде в условиях хлорвыделения, показали следующее. Уже после первых 1000 часов испытаний в процессе визуального контроля у образцов смеси №1 (комбинация нитрильного и хлоропренового каучуков) было отмечено существенное падение эластичности. При сгибе образцов образовывались многочисленные трещины, что указывает на интенсивное протекание процесса деструкции этой резиновой смеси в данной среде. Набухаемость резины оказалась значительной, за 1000 часов выдержки в хлорированной морской воде образец увеличился по массе на 4 %. В связи с хрупкостью образец резиновой смеси на основе нитрильного и хлоропренового каучуков был снят с испытаний.

В то же время образцы резин №2 и №4 полностью содержащие в своей основе нитрильный каучук выдержали весь цикл испытаний 3000 часов. В образцах резино-

вой смеси №2 в первой части испытаний наблюдалось небольшое набухание порядка 0,5 %, а затем убыль массы на 0,6% вследствие вымывания наполнителя – технического углерода, что указывает на разрушение резины. В образцах на основе нитрильного каучука с добавлением поливинилхлорида (смесь №4) за все время экспозиции протекали процессы сорбции жидкой среды, проявляющиеся в увеличении массы, которое носило интенсивный характер в первый период испытательного цикла до 2,1 %, сохранение массы на этом же уровне при 2000 часов выдержки и набухание порядка 3,4 % за 3000 часов испытаний.

Резины на основе бутилкаучука (смесь № 3) к концу исследований приобрели липкость за счет вымывания наполнителя. Несмотря на это, вследствие водопоглощения, на всем протяжении испытаний резиновые образцы равномерно увеличивались с течением времени по массе до 3,1 %.

Наибольшая набухаемость в хлорной среде была отмечена у образцов резиновых смесей №6 и №8, изготовленных на основе этиленпропиленового каучука, вне зависимости от типа наполнителя: белой сажи в смеси №6 или технического углерода в смеси №8. К концу испытаний привес резин составил 6,6 % и 6,9 %, соответственно.

Образцы резин на основе фторкаучука (смесь №5) и силоксанового каучука (смесь №7) проявили лучшие показатели химической стойкости в условиях испытания из всех исследуемых образцов. За все время выдержки в агрессивной среде видимых изменений с указанными образцами резин не произошло. Водопоглощение образца из смеси №5 равномерно увеличивалось по мере длительности испытаний и после 3000 часов экспозиции составило 1,9 %. Минимальное увеличение массы зафиксировано у образцов резиновых смесей на основе силоксанового каучука, которое не превышало 0,07 % за все время испытаний.

Во время испытаний на химическую стойкость различных типов резин в качестве контрольного образца использовался эпоксидный стеклопластик марки СТЭТ-1, из которого изготавливаются изоляционные основы для обычных условий эксплуатации. В отличие от испытываемых резин, у которых наблюдалось набухание при выдержке в хлорированной морской воде (кроме смеси №2), стеклопластиковые образцы показы-

вали уменьшение массы до 2,68 % за 3000 часов испытаний, что свидетельствует о химическом взаимодействии стеклопластика с агрессивной средой и вымыванием связующего (эпоксидной смолы).

Результаты испытаний, полученные после выдержки образцов в течение 3000 часов в синтетической морской воде соленостью 35‰ при анодной поляризации с заданной плотностью тока 5000 А/м², соответствующей максимальной плотности тока анода, установленного на корпусе судна ледового плавания, приведены в таблице 4.1 и на рисунке 4.1.

Т а б л и ц а 4.1 Изменение массы резиновых образцов в хлорированной морской воде

№ п/п	Материал образца	Продолжительность испытаний, часы*	Изменение массы образца, %	Характер повреждения
1	Нитрильный каучук (СКН-40) + НАЙРИТ	1000/210	+3,98	Потеря эластичности. Образование при сгибе многочисленных трещин
		-	-	
		-	-	
2	Нитрильный каучук (СКН-40)	1000/210	+0,45	Вымывание сажи
		2000/415	-0,43	
		3024/653	-0,58	
3	Бутилкаучук	1000/210	+1,05	Клейкость образцов
		2000/415	+1,55	
		3024/653	+3,14	
4	Нитрильный каучук (СКН-40) + Поливинилхлорид (ПВХ)	1000/210	+2,05	Набухание образцов
		2000/415	+2,05	
		3024/653	+3,38	
5	Фторкаучук (СКФ-26)	1000/210	+0,65	Без видимых изменений
		2000/415	+0,65	
		3024/653	+1,94	
6	Этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ), наполненный аэросилом (У-333)	1000/210	+0,75	Набухание образцов
		2000/415	+3,7	
		3024/653	+6,57	
7	Силоксановый каучук (СКТВ)	1000/210	+0,03	Изменений нет
		2000/415	+0,05	
		3024/653	+0,07	
8	Этиленпропиленовый каучук, наполненный техническим углеродом (ТУ-П-701)	1000/210	+0,3	Набухание образцов
		2000/415	+4,1	
		3024/653	+6,85	
9	Стеклопластик марки СТЭТ-1	1000/210	-1,1	Расслоение по кромкам.
		2000/415	-2,0	
		3000/640	-2,68	

* - В числителе указано общее время испытаний, в знаменателе – время испытаний под током

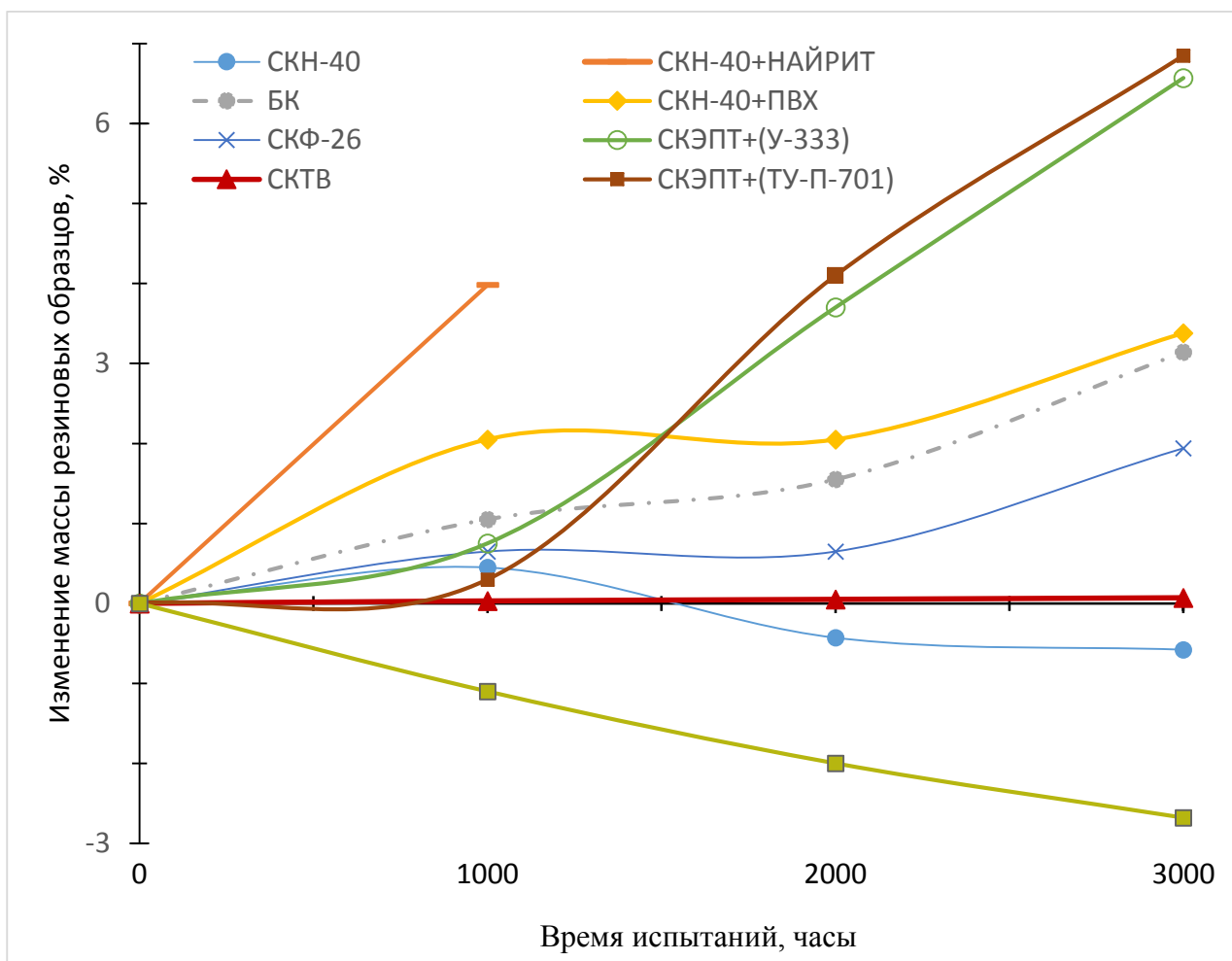


Рисунок 4.1 Изменение массы резиновых образцов в хлорированной морской воде

Результаты исследований показали, что в условиях выделения хлора и контакта образцов с химически активными продуктами взаимодействия хлора с морской водой (гипохлорит натрия, хлорноватистая и соляная кислоты) практически все образцы резин набухают. За весь цикл испытаний в 3000 часов изменение массы образцов резин не превысило 7 %. Наилучшие показатели по сохранению внешнего вида и изменению массы были получены у образцов вулканизированных резиновых смесей на основе фтор- и силоксанового каучука, прибыль массы которых составила менее 2 %.

4.1.2 Изменение упругопрочностных свойств резиновых образцов при растяжении

В данной работе в качестве критериев, характеризующих химическую стойкость резиновых материалов к хлорированной морской воде были установлены следующие механические показатели:

- изменение условной прочности при растяжении (σ_p , МПа) - не более, чем на 25-30%;
- изменение относительного удлинения при разрыве ($\epsilon_{отн}$, %) - не более, чем на 25-30%;
- изменение относительного остаточного удлинения после разрыва ($\epsilon_{ост}$, %) - не более, чем на 25-30%.

Упругопрочностные показатели резин, полученные до и после выдержки образцов в течение 3000 часов в синтетической морской воде соленостью 35‰ при анодной поляризации с заданной плотностью тока 5000 А/м², приведены в таблице 4.2 и на рисунках 4.2-4.4.

Определение условной прочности при растяжении резиновых образцов в исходном состоянии показало, что у всех исследуемых типов вулканизированных резиновых смесей этот показатель находится примерно на одном уровне и составляет 11-15 МПа. Более высокое значение временного сопротивления – 22 МПа, было зафиксировано у образцов на основе нитрильного каучука с добавлением поливинилхлорида. Самое низкое значение прочности при разрыве оказалось у силиконовых каучуков, которое составляло 3 МПа.

Как видно из таблицы 4.2 при воздействии хлорированной морской воды упругопрочностные свойства образцов на основе комбинации нитрильного и хлоропренового каучуков (смесь №1) оказались наиболее чувствительными. Через 1000 часов испытаний отмечалось потеря эластичности образцов и склонность к образованию трещин при невысоких изгибающих нагрузках, коэффициент прочности при растяжении снизился более, чем на 50 %, относительное удлинение упало на 40 %, а остаточное удлинение снизилось практически на 70%. Такое стремительное охрупчивание образцов резин свидетельствовало о интенсивном протекании процессов химической деструкции, в связи с чем дальнейшее исследование данной резиновой смеси не проводилось.

Т а б л и ц а 4.2 Изменение упругопрочностных свойств резин в хлорированной морской воде

№ п/п	Материал образца	Исходные свойства			Свойства резин после испытаний в хлорированной морской воде		
		Условная прочность при растяжении, σ_p , МПа	Относительное удлинение, $\epsilon_{отн}$, %	Остаточное удлинение, $\epsilon_{ост}$, %	Время, часы	Показатель	Значение
1	Нитрильный каучук (СКН-40) + НАЙРИТ	11,2	250,0	12,0	1000	$K\sigma_p$	0,48
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,33
					2000	$K\sigma_p$	-
						$K\epsilon_{отн}$	-
						$K\epsilon_{ост}$	-
					3000	$K\sigma_p$	-
						$K\epsilon_{отн}$	-
						$K\epsilon_{ост}$	-
2	Нитрильный каучук (СКН-40)	13,0	280,0	8,0	1000	$K\sigma_p$	0,8
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,75
					2000	$K\sigma_p$	0,6
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	1,0
					3000	$K\sigma_p$	0,5
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,5
3	Бутилкаучук (БК)	13,7	600,0	30,0	1000	$K\sigma_p$	0,95
						$K\epsilon_{отн}$	0,9
						$K\epsilon_{ост}$	0,6
					2000	$K\sigma_p$	0,92
						$K\epsilon_{отн}$	0,97
						$K\epsilon_{ост}$	0,7
					3000	$K\sigma_p$	0,85
						$K\epsilon_{отн}$	0,9
						$K\epsilon_{ост}$	0,7
4	Нитрильный каучук (СКН-40) + поливинилхлорид	22,0	260,0	20,0	1000	$K\sigma_p$	0,74
						$K\epsilon_{отн}$	0,7
						$K\epsilon_{ост}$	0,5
					2000	$K\sigma_p$	0,7
						$K\epsilon_{отн}$	0,5
						$K\epsilon_{ост}$	0,4
					3000	$K\sigma_p$	0,6
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,6

№ п/п	Материал образца	Исходные свойства			Свойства резин после испытаний в хлорированной морской воде		
		Условная прочность при растяжении, σ_r , МПа	Относительное удлинение, $\epsilon_{отн}$, %	Остаточное удлинение, $\epsilon_{ост}$, %	Время, часы	Показатель	Значение
5	Фторкаучук (СКФ-26)	14,7	140,0	6,0	1000	$K\sigma_r$	1,0
						$K\epsilon_{отн}$	1,3
						$K\epsilon_{ост}$	1,1
					2000	$K\sigma_r$	0,84
						$K\epsilon_{отн}$	1,3
						$K\epsilon_{ост}$	1,2
					3000	$K\sigma_r$	0,8
						$K\epsilon_{отн}$	1,1
						$K\epsilon_{ост}$	1,3
6	Этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ), наполненный аэросилом (У-333)	13,5	520,0	30,0	1000	$K\sigma_r$	0,3
						$K\epsilon_{отн}$	0,5
						$K\epsilon_{ост}$	0,3
					2000	$K\sigma_r$	0,3
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,6
					3000	$K\sigma_r$	0,3
						$K\epsilon_{отн}$	0,7
						$K\epsilon_{ост}$	0,6
7	Силоксановый каучук (СКТВ)	3,0	220,0	6,0	1000	$K\sigma_r$	0,87
						$K\epsilon_{отн}$	0,85
						$K\epsilon_{ост}$	1,3
					2000	$K\sigma_r$	0,87
						$K\epsilon_{отн}$	0,85
						$K\epsilon_{ост}$	1,3
					3000	$K\sigma_r$	0,83
						$K\epsilon_{отн}$	1,0
						$K\epsilon_{ост}$	1,3
8	Этиленпропиленовый каучук, наполненный техническим углеродом (П-701)	12,0	410,0	12,0	1000	$K\sigma_r$	0,5
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,5
					2000	$K\sigma_r$	0,43
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,5
					3000	$K\sigma_r$	0,4
						$K\epsilon_{отн}$	0,6
						$K\epsilon_{ост}$	0,5

K – коэффициент старения резины, определяемый как отношение показателя, характеризующего свойство резины после испытания к показателю того же свойства до испытания

В тоже время, образцы резин №2 и №4 на основе того же нитрильного каучука, только без содержания хлоропренового каучука или с добавлением поливинилхлорида выдержали весь цикл испытаний (3000 часов), однако, их упругопрочностные свойства за это время снизились на 40 % - 50 %. Кроме того, из них вымывался наполнитель (технический углерод), что указывает на разрушение резинового материала.

Наибольшее падение механических характеристик было установлено у резин на основе этиленпропиленового каучука, причем независимо от вида наполнителя. Однако, при использовании в качестве наполнителя белой сажи, ухудшение упругопрочностных свойств имело более выраженный характер. Так, показатель временного сопротивления разрыву образцов резиновой смеси № 6 через 3000 часов выдержки в хлорированной морской воде снизился на 70 % от исходного значения. Относительное и остаточное удлинение при растяжении этих образцов снижались в первые 1000 часов испытаний на 50 % и 70 % от первоначальных значений, соответственно, а при дальнейшей выдержке эластичность резин восстанавливалась до значений потерь этих свойств на 30 % и 40 %, соответственно. При наполнении этиленпропиленового каучука техническим углеродом (смесь №8) падение механических показателей образцов было чуть меньше, чем при использовании белой сажи. Предел прочности резин упал на 50 % после 1000 часов, а к концу испытаний снизился на 60 % от исходного значения. Относительное и остаточное удлинение резиновых образцов интенсивно снижались в первой части испытаний на 40 % и 50 % через 1000 часов, соответственно, оставаясь на этом же уровне через 3000 часов выдержки.

У образцов резин на основе бутилкаучука (смесь №3), фторкаучука (смесь №5) и силоксанового каучука (смесь №7) в ходе испытаний было установлено наибольшее сохранение упругопрочностных свойств после выдержки в хлорированной морской воде. Изменение исследуемых механических характеристик этих резин не превышало 30 % от исходных значений.

Потеря прочностных свойств образцов резиновой смеси №3 за 3000 часов испытаний не превышало 15 %, показатель относительного удлинения упал на 10 %, а остаточное удлинение снизилось на 30 %. Однако, у данных образцов было отмечено вымывания наполнителя, в связи с чем, они приобрели липкость.

Образцы резин на основе фтор- и силоксанового каучуков за время испытаний при воздействии хлора остались без изменений состояния поверхности и объема.

Предел прочности при разрыве резиновой смеси №5 в первые 1000 часов оставался на первоначальном уровне, упав к концу испытаний на 20 %. Эластичность данных образцов с увеличением длительности выдержки возрастала. Относительное удлинение увеличилось на 30 % от исходной за 2000 часов и на 10 % от исходной за 3000 часов испытаний. Остаточное удлинение образцов монотонно увеличивалось со временем на 27 % от первоначальной величины.

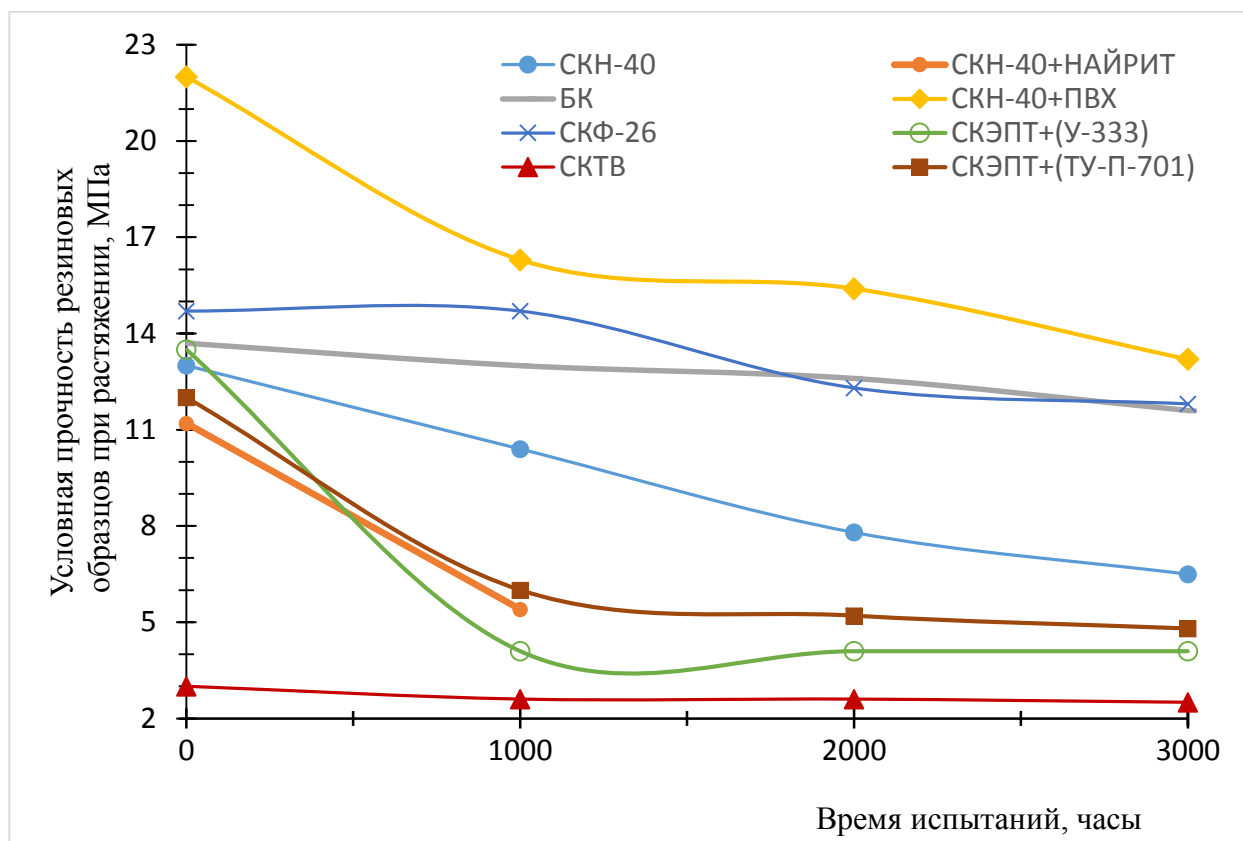


Рисунок 4.2 Изменение условной прочности при растяжении резиновых образцов после выдержки в хлорированной морской воде

Образцы резин на основе силоксанового каучука (смесь №7) имели падение прочности при разрыве на 13 % от начального значения в первой части исследований, оставаясь неизменным до 2000 часов выдержки, а к концу испытаний временное сопротивление образцов снизилось на 17 %. Относительное удлинение резины снижалось на 15 % за 2000 часов выдержки и восстановилось до исходного значения к завершению цикла испытаний. Значение остаточного удлинения за 1000 часов возросло на 30 % и оставалось на этом же уровне до конца времени выдержки.

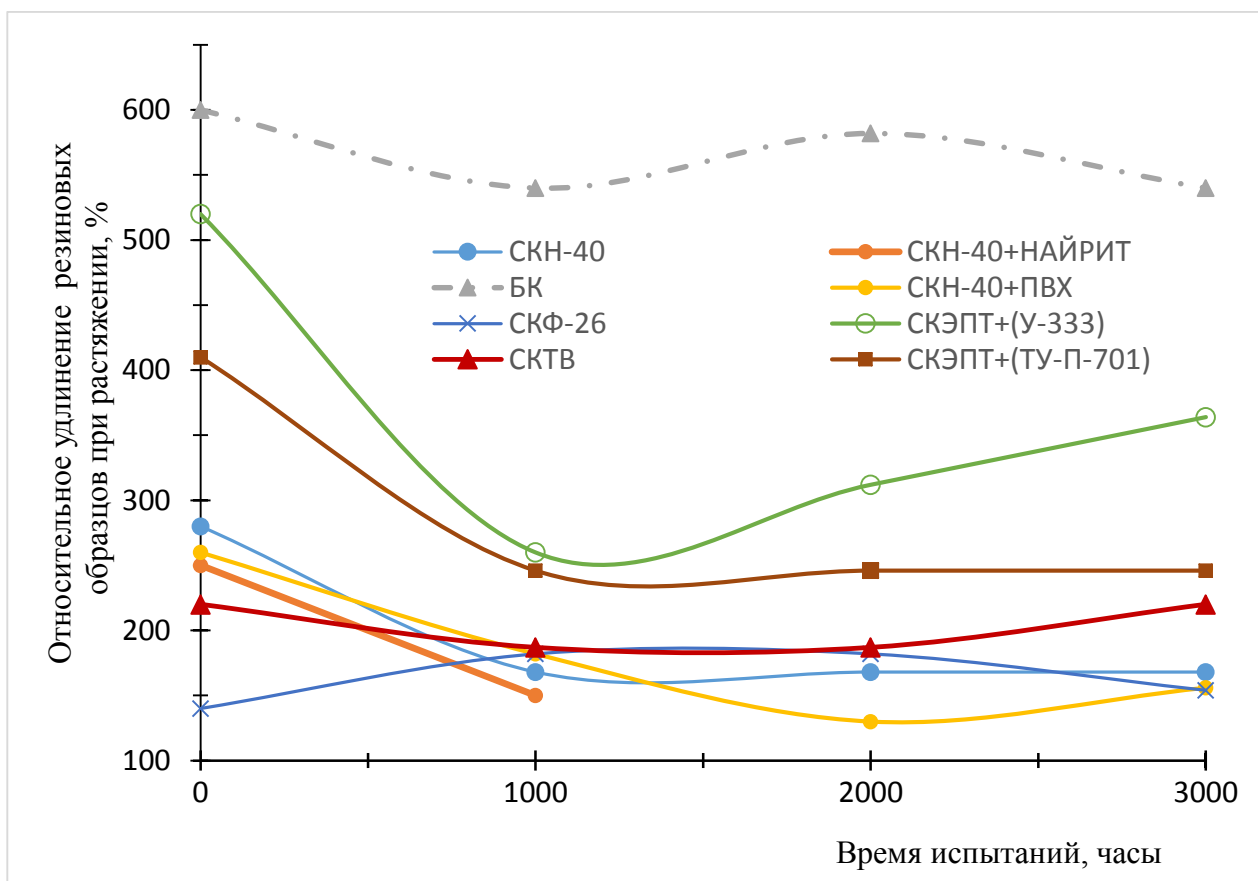


Рисунок 4.3 Изменение относительного удлинения при растяжении резиновых образцов после выдержки в хлорированной морской воде

Исследование механических характеристик вулканизированных резиновых смесей показало, что воздействие хлорированной морской воды приводит к изменению упругопрочностных свойств испытываемых резин, в большей или меньшей степени, в зависимости от типа каучука.

Прочность всех резиновых образцов в указанной агрессивной среде снижается. Наибольшее падение прочностных свойств с течением времени испытаний установлено для резин на основе нитрильного и этиленпропиленового каучуков (на 40 % - 70 % ниже исходного). Наименьшее падение прочности зафиксировано у образцов резин на основе бутил-, фтор- и силоксанового каучуков (на 15 % - 20 % ниже исходного).

Эластичность всех испытываемых резиновых образцов, кроме фтор- и силоксанового каучуков, в условиях хлора падает. В большей степени охрупчивание отмечено у резин на основе нитрильного и этиленпропиленового каучуков (на 30 % - 70 % ниже исходного); в меньшей степени у образцов резин на основе бутилкаучука (на 30 % -

70 %) ниже первоначального. Резиновые смеси на основе фтор- и силоксанового каучуков в данных условиях испытаний по показателям относительного и остаточного удлинения становятся более эластичными (на 10% - 30%) или остаются на первоначальном уровне.

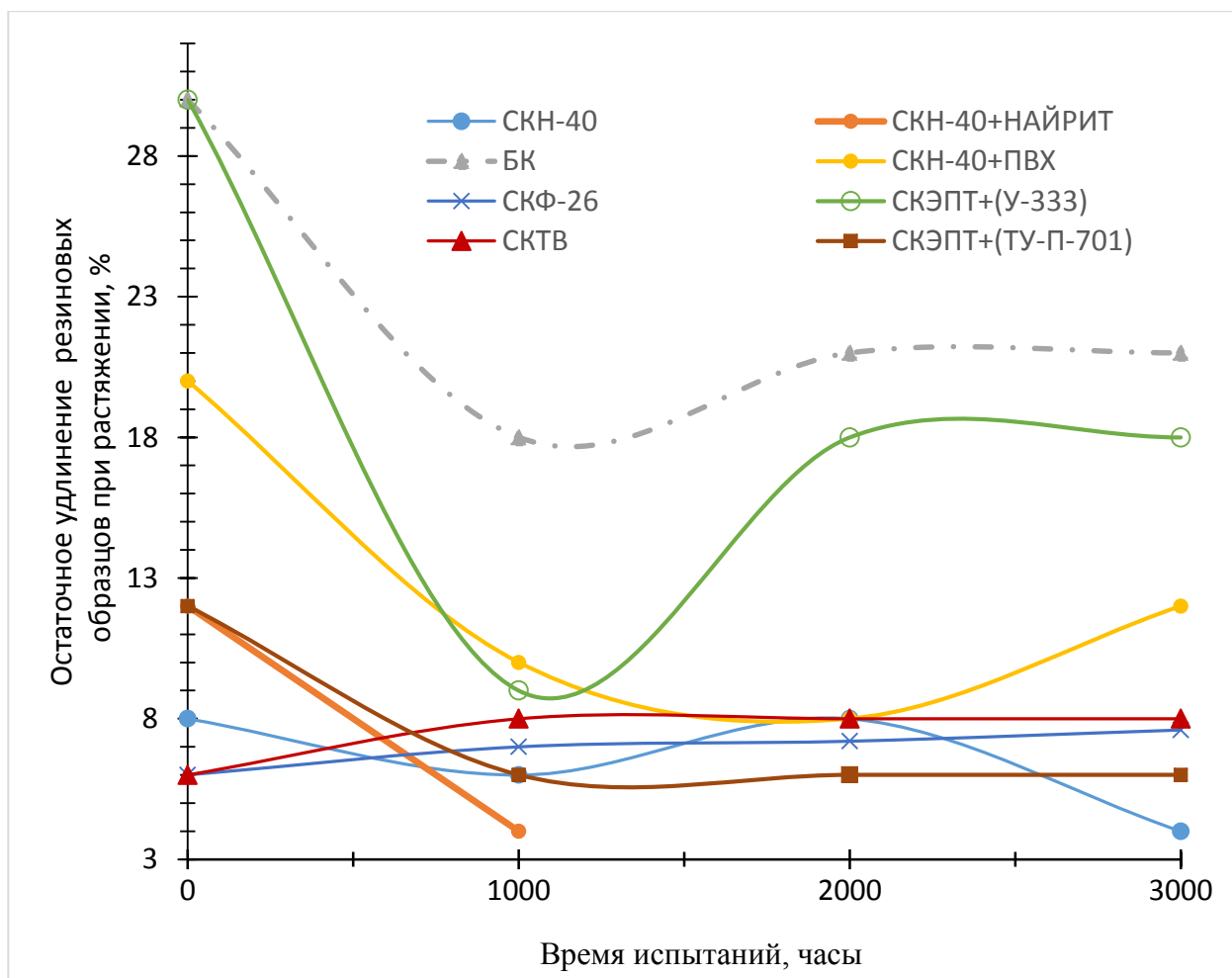


Рисунок 4.4 Изменение остаточного удлинения при растяжении резиновых образцов после выдержки в хлорированной морской воде

4.1.3 Изменение прочности связи резинометаллических соединений

В результате набухания резин в агрессивной жидкой среде изменяются механические свойства и эксплуатационные параметры резиновых изделий. Одной из важных характеристик резиновых покрытий является их способность после набухания сохранять механическую связь с подложкой, то есть надежность крепления.

Для исследования типов резин, используемых в качестве защитного хлоростойкого покрытия изоляционных основ анодов, были выбраны резиновые смеси на основе

фтор-, бутил- и силоксанового каучуков, показавших наибольшую химическую стойкость при выдержке в хлорированной морской воде. Изменение показателей прочности крепления данных резин в хлорированной морской воде определялись с помощью их соединений со следующими металлами: сталь 3, титан, ниобий. Полученные данные в результате 3000 часов испытаний представлены в таблице 4.3 и на рисунках 4.5-4.6.

Т а б л и ц а 4.3 Изменение прочности связи резинометаллических образцов в хлорированной морской воде

Тип каучука	Прочность связи, МПа						
	Металл	Адгезив	Время испытаний, часы				
			0	1000	2000	3000	
Бутилкаучук (БК)	Ст3	Хемосил	2,4	4,2	2,4	0,75	
			Ti	3,1	5,5	3,8	3,3
			Nb	3,9	2,1	1,2	0,25
Фторкаучук (СКФ-26)	Ст3	Хемосил	4,65	5,9	7,1	2,6	
			Ti	3,8	3,4	3,2	3,05
			Nb	3,9	3,2	1,4	0,5
Силоксановый каучук (СКТВ)	Ст3	ГМДС	0,75	0,3	0,3	0,2	
		К-10С	1,1	0,7	0,5	0,3	
		Unisilan	0,75	0,5	0,3	0,2	
	Ti	ГМДС	0,7	0,4	0,5	0,4	
		К-10С	0,45	0,45	0,2	0,25	
		Unisilan	0,7	0,5	0,55	0,35	
	Nb	ГМДС	0,5	0,4	0,3	0,2	
		К-10С	0,4	0,2	0,1	0,15	
		Unisilan	0,5	0,35	0,2	0,2	

Как показали испытания резинометаллические соединения резин на основе бутилкаучука и титана после 3000 часов выдержки в хлорированной морской воде практически не изменили своих прочностных характеристик. В случае соединения данной резины со сталью 3 в течение 2000 часов прочность крепления практически не ухудшалась, но после этого времени выдержки происходило резкое падение прочности почти на 70 %. Сила сцепления бутилкаучука с ниобием к концу испытаний упала на 94 %.

Крепление резин на основе фторкаучука со сталью и титаном после воздействия хлора характеризовалось достаточно высокой степенью сохранения прочностных свойств: соединение со сталью – минус 44%, а с титаном – минус 20 %. Резинометаллическое соединение образцов данных резин с ниобием хотя и выдерживало весь цикл испытаний, но с ухудшением прочности сцепления на 87 % от исходного значения.

При исследовании резинометаллических соединений на основе силоксанового каучука в морской воде, насыщенной хлором, значительное падение прочности, более 70 %, проявили образцы крепления со сталью. Сила сцепления силоксановой резины с ниобием к концу испытаний снизилась на 60% - 62 %. Соединение данной резины с титаном при использовании всех адгезивов характеризовалось большей стойкостью и снижалась за 3000 часов испытание не более, чем на 50 % от исходного значения.

В результате исследований прочности связи резинометаллических соединений было установлено, что воздействие хлорированной морской воды приводит к снижению силы сцепления независимо от типа резиновой смеси и металла, за исключением соединения бутилкаучук – титан. Разрушение испытываемых образцов происходит по границе металл - клей или металл-резина.

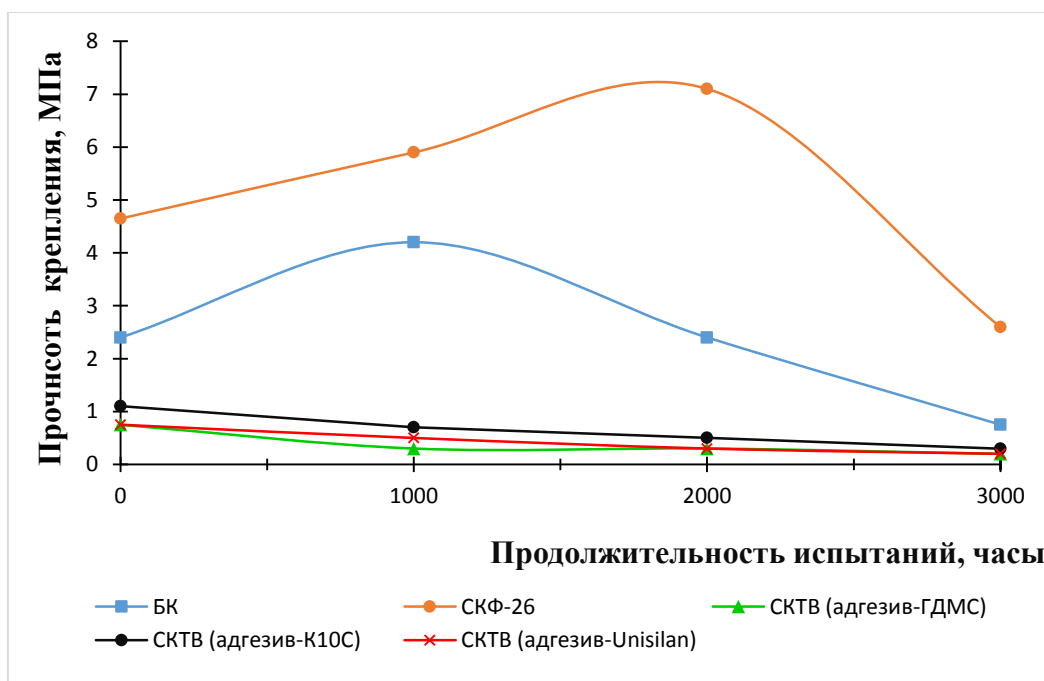


Рисунок 4.5 Изменение прочности крепления резин со сталью 3 после выдержки в хлорированной морской воде

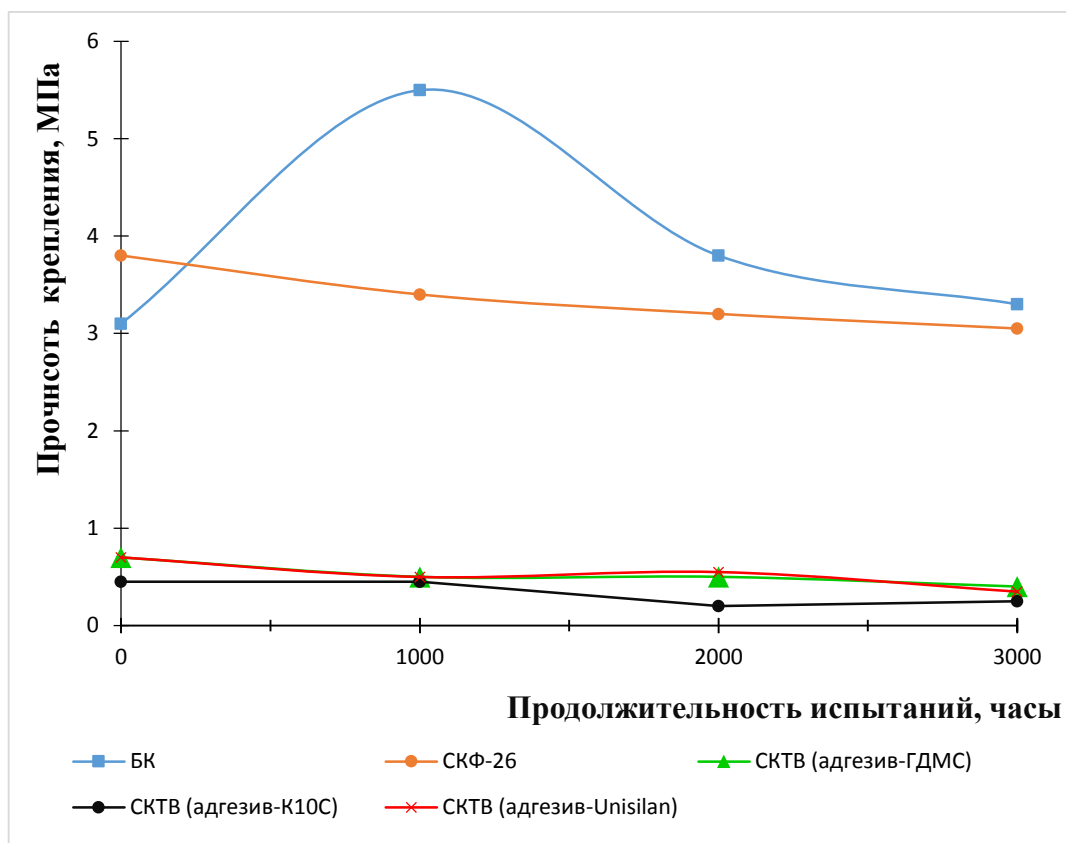


Рисунок 4.6 Изменение прочности крепления резин с титаном после выдержки в хлорированной морской воде

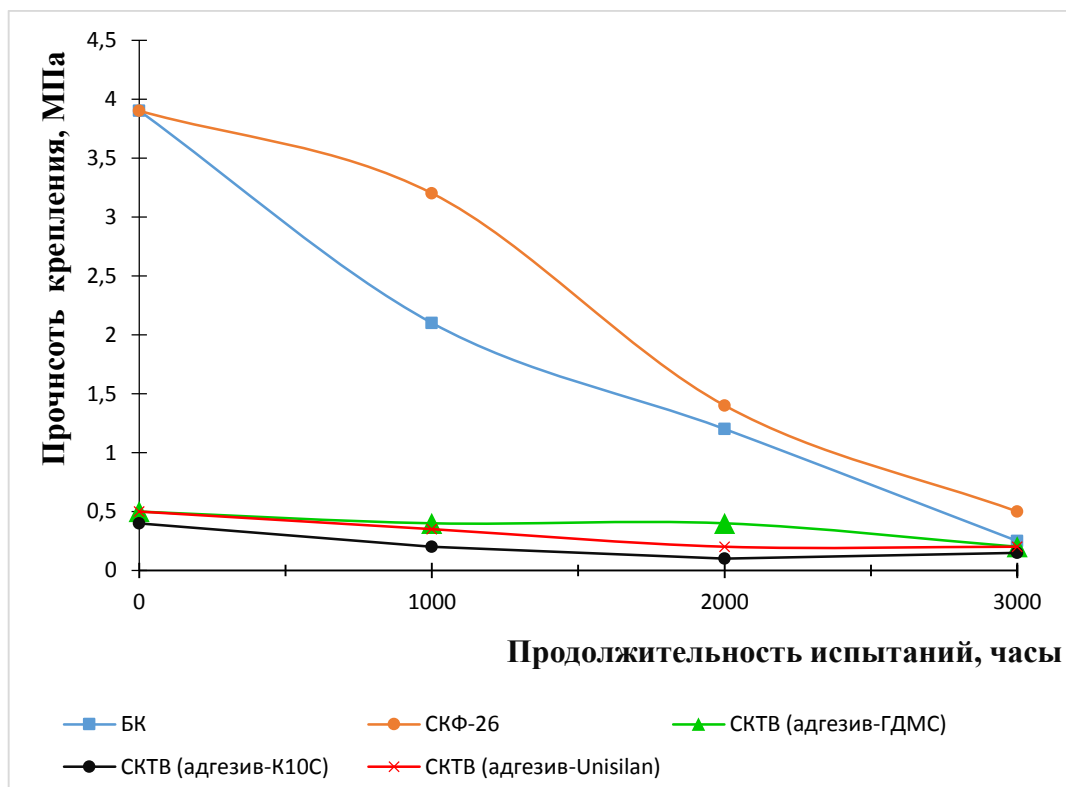


Рисунок 4.7 Изменение прочности крепления резин с ниобием после выдержки в хлорированной морской воде

Из всех образцов лучшие показатели сохранения прочности были в соединении резин с титаном. Это можно объяснить тем, что при резинометаллическом креплении между титаном и резиновой смесью возникает химическое взаимодействие, приводящее к усилению прочностных связей, а также коррозионной устойчивостью титана в морской воде. В случае крепления резин к стали значительное падение прочности возникает вследствие повышенной диффузии агрессивной среды в место соединения из-за коррозии металла. Соединения с ниобием во всех случаях характеризовались низкой прочностью крепления, так как этот металл является очень инертным и на его поверхности отсутствуют функциональные группы, способствующие повышению прочности связи с резиной.

Из результатов испытаний следует, что в наибольшей степени стабильность прочности крепления при воздействии хлорированной морской воды сохраняется у резин на основе фторкаучука в соединении с титаном.

4.2 Выбор хлоростойкой резиновой смеси для использования в качестве материала плакирующего слоя изоляционных основ анодов

Проведенные испытания образцов резин к воздействию выделяющегося на рабочем электроде анода при работе системы катодной защиты хлора и продуктов его растворения в морской воде показали следующее:

- наименьшее изменение массы (менее 2 %), характеризующее стойкость к хлору резин, проявляют образцы резиновой смеси на основе фтор- и силоксанового каучуков;
- лучшие данные по сохранению исходных упругопрочностных свойств при воздействии хлора (изменение не более, чем на 30 %) имеют образцы резин на основе фтор- и силоксанового каучуков;
- наибольшую стабильность во времени прочности связи резинометаллического соединения после воздействия хлорированной морской воды (снижение не более, чем на 20 %) имеют образцы резин на основе фторкаучука при их креплении к подложке из титана;

Как показали результаты испытаний в наибольшей степени требованиям к полимерному защитному покрытию изоляционных основ анодов по химической стойкости, водостойкости, а также механическим свойствам отвечают резиновые смеси на фтор- и силоксанового каучука. При исследованиях набухаемости в хлорированной морской

воде у силоксановых каучуков этот показатель был практически в 28 раз ниже, чем у фторкаучуков. Изменение упругопрочностных свойств данных резин были примерно одинаковыми. Преимущество фторкаучуков наблюдалось в сохранении прочности связи в условиях хлора при соединении с титаном и сталью 3. Вместе с тем, на данном этапе работ был выявлен ряд недостатков фторкаучуков таких, как неудовлетворительные технологические свойства, высокая твердость и большая усадка. К тому же резиновые смеси на основе фторкаучуков являются дорогостоящим материалом (резиновая смесь примерно в два раза дороже, чем силоксановая).

Резиновые смеси на основе силоксанового (кремнийорганического высокомолекулярного) каучука, обладающего высокой технологичностью, достаточной хлоростойкостью и относительной дешевизной могут быть приняты в качестве материала лакирующего слоя изоляционной основы из армированного эпоксидного стеклопластика горячего прессования марки СТЭТ-1. Эти смеси представляют собой эластомерные материалы, обладающие высокими адгезионными, гидрофобизирующими и диэлектрическими свойствами, биоинертностью, долговечностью и экологичностью, также они устойчивы к воздействию морской воды.

Важнейшими факторами, оказывающими влияние на структуру силоксановых каучуков, которая определяет их физико-механические и эксплуатационные свойства являются: большая энергия связи звеньев Si-O-; ионный полярный характер основной цепи, дипольный момент которой оказывает влияние на стабильность органических групп, связанных с кремнием; подвижность и свободное вращение цепи благодаря большому валентному углу у атома кислорода и пространственное расположение органических групп в спиралевидной структуре цепи. Благодаря спиралевидной форме цепи и свободному вращению метильных групп, которые способностью к вращению еще больше увеличивают радиус действия цепи, полисилоксаны имеют большой мольный объем, что сказывается на их сжимаемости, газо- и паропроницаемости и каучукоподобных свойствах. Так вязкость силоксановых каучуков почти не зависит от температуры и сильно уменьшается с давлением.

При выборе возможных поставщиков было установлено, что отечественной химической промышленностью (ООО «Пента-91», г. Москва) в необходимом для произ-

водства анодов количестве выпускаются резиновые смеси на основе силоксановых каучуков типа Пентасил 1513 (ТУ 2512-075-40245042-2004) технологичные в применении и имеющие следующие характеристики:

- величина относительного удлинения при разрыве не менее 400 %;
- условная прочность при растяжении не более 8-10 МПа;
- твердость от 48 до 58 ед. по Шор А;
- сопротивление раздиру - не менее 15 - 18 кН/м;
- удельное объемное сопротивление 10^{11} - 10^{13} Ом·м;
- температурный диапазон эксплуатации от минус 60 до 250 °С.

Для окончательного решения вопроса о возможности использования силоксановых резин для модификации материалов изоляционных основ были проведены испытания как образцов самой резины типа Пентасил 1513, так и композитного материала марки СТЭТ-1 с использованием указанной резины в качестве плакирующего слоя, на изменение основных характеристик полимерных материалов в условиях, имитирующих работу систем катодной защиты от коррозии, а также отработки технологии изготовления опытных образцов изоляционных основ. В качестве контрольного образца резины использовалась резиновая смесь на основе силоксанового каучука марки СКТВ.

К числу определяемых в процессе испытаний показателей отнесены:

- изменение массы, внешнего вида и характера повреждений образцов;
- изменение упругопрочностных свойств образцов;
- изменение прочности связи образцов резин с металлами и стеклопластиком.

Результаты проведенных в течение 3000 часов испытаний образцов резин в хлорированной морской воде представлены в таблицах 4.4 - 4.7.

Т а б л и ц а 4.4 Изменение массы резиновых образцов на основе силоксанового каучука в хлорированной морской воде

№ п/п	Марка резиновой смеси на основе силоксанового каучука	Продолжительность испытаний, часы*	Изменение массы образца, %	Характер повреждения
1	СКТВ	3000/720	+0,09	Повреждений нет
2	Пентасил 1513		+0,12	Повреждений нет
3	Контрольный образец стеклопластик марки СТЭТ-1		-2,43	Расслоение по кромкам
*В числителе указано общее время испытаний, в знаменателе – время испытаний под током				

Т а б л и ц а 4.5 Изменение упругопрочностных свойств образцов резин на основе силоксанового каучука в хлорированной морской воде

№ п/п	Марка резиновой смеси на основе силоксанового каучука	Исходные свойства			Свойства резин после испытаний в хлорированной морской воде		
		Условная прочность при растяжении, σ_p , МПа	Относительное удлинение, $\epsilon_{отн}$, %	Остаточное удлинение, $\epsilon_{ост}$, %	Время, часы	Показатель	Значение
1	СКТВ	3,0	220,0	6,0	3000	$K\sigma_p$	0,84
						$K\epsilon_{отн}$	0,95
						$K\epsilon_{ост}$	1,1
2	Пентасил 1513	10,5	450	11,0		$K\sigma_p$	0,89
						$K\epsilon_{отн}$	0,9
						$K\epsilon_{ост}$	0,94
К – коэффициент старения резины, определяемый как отношение показателя, характеризующего свойство резины после испытания к показателю того же свойства до испытания							

Т а б л и ц а 4.6 Изменение прочности связи резинометаллических образцов на основе силоксанового каучука в хлорированной морской воде

Марка резиновой смеси на основе силоксанового каучука	Прочность связи, МПа					
	Металл	Адгезив	Время испытаний, часы			
			0	1000	2000	3000
СКТВ	Ст3	ГМДС	0,9	0,4	0,3	0,2
	Ti		0,75	0,5	0,5	0,45
	Nb		0,45	0,4	0,2	0,2
Пентасил 1513	Ст3		1,2	0,6	0,4	0,4
	Ti		0,9	0,6	0,5	0,6
	Nb		0,4	0,3	0,2	0,2

Т а б л и ц а 4.7 Изменение прочности связи резиновых образцов на основе силоксанового каучука со стеклопластиком марки СТЭТ-1 в хлорированной морской воде

Марка резиновой смеси на основе силоксанового каучука	Прочность связи, МПа			
	Исходное состояние	После выдержки в хлорированной морской воде, часы		
		1000	2000	3000
СКТВ	1,2	0,9	0,7	0,6
Пентасил 1513	1,6	1,3	1,2	1,2

Полученные данные испытаний резин на основе силоксанового каучука в течение 3000 часов испытаний в хлорированной морской воде показали:

- изменение массы образцов резиновых смесей типов СКТВ и Пентасил 1513 составило 0,09 и 0,12 %, а упругопрочностные свойства этих резин снизились до 0,84 - 0,95 и 0,89 - 0,94 от исходных значений, соответственно. Повреждений на поверхности образцов не наблюдалось.

- прочность связи резиновой смеси типов СКТВ и Пентасил-1513 со сталью снижается примерно в 3 раза, с титаном в 1,5 раза, с ниобием в 2 раза;

- прочность связи резиновой смеси типа Пентасил-1513 со стеклопластиком марки СТЭТ-1 составляет 1,6 МПа, что на 25 % выше по сравнению с резиновой смесью типа СКТВ. Адгезионная прочность резины типа СКТВ в хлорированной морской воде снижается вдвое, а резины Пентасил-1513 на 25%.

Вышеперечисленные результаты исследований свидетельствуют о соответствии резиновой смеси типа Пентасил-1513 требованиям по показателям химической стойкости, предъявляемым к материалу хлоростойкого покрытия изоляционных основ анодов катодной защиты.

С учетом полученных в ходе проведенных исследований данных о высокой степени сохранности исходных свойств силоксановой резиновой смеси типа Пентасил 1513 в условиях выделяющегося хлора и химически активных продуктов его взаимодействия с морской водой, а также ее технологичности при вулканизации, были изготовлены и испытаны в данной агрессивной среде в течение 3000 часов образцы эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 с плакирующим слоем из резины марки Пентасил 1513, полученных в процессе одновременного прессования. Для сравнения использовался контрольный образец эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1. Результаты испытаний представлены в таблице 4.8.

Т а б л и ц а 4.8 Химическая стойкость стеклопластика марки СТЭТ-1 с плакирующим слоем резиновой смеси марки Пентасил 1513

№ п/п	Материал образца	Продолжительность испытаний, час*	Изменение массы образца, %	Характер повреждения
1	СТЭТ-1 с плакирующим слоем из резиновой смеси марки Пентасил 1513	3000/706	+0,49	Без повреждений
2	Стеклопластик марки СТЭТ-1	3000/706	-2,83	Расслоение по кромкам
* В числителе указано общее время испытаний, в знаменателе – время испытаний под током.				

Данные испытаний показали, что за 3000 часов выдержки в хлорированной морской воде образцы композиционного материала на основе армированного эпоксидного стеклопластика горячего прессования марки СТЭТ-1, модифицированного резиновой смесью марки Пентасил-1513 увеличились по массе не более, чем на 0,49 %. Данные образцы проявили склонность к набуханию, характерное для резин, находящихся в жидкой среде. Каких-либо видимых повреждений образцов отмечено не было. В то же время при испытании в этих же условиях контрольного образца стеклопластика

марки СТЭТ-1 наблюдалось его расслоение по кромкам и убыль массы на 2,83 %. Как и в предыдущих исследованиях в условиях морской воды, насыщенной хлором, эпоксидный стеклопластик показал склонность к разрушению при взаимодействии с данной агрессивной средой, проявляющемуся в вымывании полимерного связующего. Сравнение полученных результатов показывает, что формирование в процессе прессования на поверхности стеклопластика марки СТЭТ-1 защитного покрытия из резиновой смеси Пентасил 1513 меняет характер его взаимодействия с химически активной средой продуктов электролиза морской воды и способствует качественному повышению химической стойкости данного электроизоляционного материала.

4.3 Изменение механической прочности стеклопластика марки СТЭТ-1 с лакирующим резиновым слоем после воздействия хлорированной морской воды

По результатам исследования прочностных характеристик стеклопластика марки СТЭТ-1 в морской воде в условиях хлорвыделения было установлено, что наряду со снижением механических свойств в результате водопоглощения, происходит разупрочнение данного материала в связи с его набуханием, разрушением и вымыванием связующего под действием агрессивной хлорной среды (таблица 4.9).

Т а б л и ц а 4.9 Изменение механической прочности стеклопластика марки СТЭТ-1 после воздействия хлорированной морской воды

Механические свойства	Исходные механические свойства образцов		Показатель остаточных механических свойств образцов после 3000 часов выдержки в хлорированной морской воде ¹		
	Механическая обработка стеклопластиковых плит ²	Прессование в прессформе ³	Механическая обработка стеклопластиковых плит ²	Прессование в прессформе ³	
				только СТЭТ-1	СТЭТ-1 + лакировка (резины марки Пентасил 1513)
Предел прочности при сжатии, МПа	274	442	0,49	0,73	0,94
Предел прочности при растяжении, МПа	292	473	0,52	0,68	0,93
Предел прочности при изгибе, МПа	381	685	0,48	0,69	0,91
Ударная вязкость, кДж/м ²	207	323	0,54	0,76	0,96

¹ – определяется как отношение конечного показателя к исходному значению

² - (стеклоткань марки ТР-07, парафиновый замасливатель – использовались в стеклопластиковых изоляционных основах ледостойких анодов типа АКК-М-4);

³ - (стеклоткань марки Т-11-92, аминосилановый замасливатель – используется сейчас при изготовлении стеклопластика марки СТЭТ-1)

Сравнение значений механических свойств стеклопластиков показало, что применяемая в настоящее время в качестве армирующей компоненты стеклоткань марки Т-11-92 на аminosилановом замасливателе взамен ранее используемой стеклоткани марки ТР-07 на парафиновом замасливателе, а также формирование изделия в процессе горячего прессования позволяет на 40 % повысить его прочность и увеличить степень сохранности механических свойств во времени при воздействии хлорированной морской воды. После 3000 часов выдержки образцов значение остаточной прочности стеклопластика из стеклоткани марки ТР-07 составляла около 0,5 от исходных значений, а при использовании стеклоткани марки Т-11-92 порядка 0,7.

Наличие лакирующего слоя из хлоростойкой резиновой смеси типа Пентасил-1513 позволяет минимизировать падение прочности стеклопластика марки СТЭТ-1 в условиях воздействия морской воды и хлора. За все время испытаний остаточные показатели механических свойств образцов стеклопластика с хлоростойким резиновым покрытием не снижались более, чем до 0,91.

В связи с небольшими размерами стеклопластиковых образцов по сравнению с ледостойкими анодами (длина до 1380 мм) возможность их разрушения в процессе испытаний на механическую прочность гораздо больше, чем материала изоляционной основы в реальных конструкциях анодов, где агрессивная среда воздействует только на наружную поверхность основы, имеющей значительную толщину (до 45 мм), в то время, как в условиях лабораторных исследований омывание хлором образцов малого сечения происходит по всей их поверхности.

Это дает основание полагать, что существенного уменьшения прочности изоляционных основ из стеклопластика марки СТЭТ-1 с защитным покрытием из резиновой смеси типа «Пентасил 1513», получаемых путем их одновременного горячего прессования, в процессе требуемого срока эксплуатации ледостойких анодов происходить не будет.

4.4 Изготовление образцов изоляционных основ с хлоростойким покрытием

На основании полученных в ходе проведенных работ результатов испытаний показавших, что лакирующий слой резиновой смеси на основе силиконового каучука типа Пентасил 1513 обеспечивает высокую стойкость к хлору и его производным в морской воде армированного эпоксидного стеклопластика горячего прессования типа

СТЭТ-1, была проведена разработка технологии получения композиционного высокопрочного и химически стойкого электроизоляционного материала и изготовления из него изоляционных основ анодов систем катодной защиты от коррозии. Одним из основных требований получения такого композиционного материала являлось возможность формирования хлоростойкого покрытия в процессе горячего прессования эпоксидного стеклопластика.

Для отработки технологии изготовления изоляционных основ из указанного материала в процессе работ были разработаны чертежи, спроектирована и изготовлена с участием опытного производства ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» прессформа применительно к анодам типа АУ-1М. Данная прессформа выполнялась из стали 40Х и оборудовалась встроенными специальными трубчатыми электронагревателями, обеспечивающими рабочую температуру прессования.

Изготовление опытных партий образцов изоляционных основ выполнялось на специализированном предприятии по выпуску изделий из полимерных материалов - ЗАО «Полином» (г. Кировск, Ленинградская область). В качестве прессового оборудования использовался гидравлический пресс типа ДА 2240 с усилием 400 тс и номинальным давлением в гидросистеме 32 МПа.

Технологический процесс изготовления изделий из электроизоляционного высокопрочного и хлоростойкого материала состоял из операций, представленных на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 Технологический процесс изготовления изоляционных основ с хлоростойким покрытием

Приготовление пропиточного лака ЭТ-1 осуществлялось путем смешения следующих компонентов в пропорциях, приведенных в таблице 4.10.

Т а б л и ц а 4.10 Компоненты пропиточного лака ЭТ-1

Наименование компонента	Содержание компонента, %
Эпоксидная смола марки ЭД-16	46,8
Триэтаноламинтитанат (ТЭАТ)	4,7
Ускоритель УП 606/2	0,5
Спирт этиловый	24,0
Ацетон	24,0

Пропитку стеклоткани типа Т-11-752 пропиточным лаком ЭТ-1 производили на вертикальных пропиточных машинах при достижении в контрольных точках сушильной камеры температуры от 95 °С до 115 °С. Раскрой прессматериала осуществлялся по шаблонам вручную острозаточенным ножом из инструментальной стали из расчета, что на 1 мм толщины образца изоляционной основы требуется 4 слоя пропитанной стеклоткани.

Подготовка материала плакирующего слоя из резиновой смеси марки Пентасил-1513 к совместному прессованию с пропитанной стеклотканью заключалась в перемешивании приготовленной сырой резины путем пропуска через вальцы Пд 320 160/160Э при зазоре между валками 3 мм и температуре 20°С - 25°С в течение 4-х минут.

Прессформа, заранее установленная на рабочем столе пресса тщательно очищалась от посторонних включений, смазывалась антиадгезивной смазкой и подогревалась до 40°С. На дно прессформы равномерно по поверхности укладывалась обезжиренная резиновая смесь. Поверх резины в соответствие с последовательностью шаблонов укладывалась пропитанная эпоксидным связующим стеклоткань.

Прессование стеклопластиковой основы и формирование защитного резинового покрытия выполнялось одновременно при следующем режиме:

- температура $155 \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- давление 10 ± 1 МПа;

- время выдержки 120 минут.

После окончания процесса прессования производилась выемка изоляционной основы, удаление облоя и визуальный контроль качества полученного изделия.

4.5 Испытания изоляционных основ с хлоростойким покрытием

Требования к электроизоляционному материалу, используемому в системах катодной защиты от коррозии, обусловлены химическими процессами, протекающими при работе анода. В процессе электролиза морской воды с поверхности рабочего электрода анода выделяются хлор и кислород. Хлор, взаимодействуя с морской водой, образует соляную и хлорноватистую кислоты. Хлорноватистая кислота в присутствии веществ, склонных к окислению, разлагается с выделением активного хлора. Агрессивное действие химически активных реагентов наиболее сильно проявляется вблизи работающего электрода.

С целью максимального приближения условий испытаний к реальным условиям работы анодов в системах катодной защиты, изоляционные основы из эпоксидного стеклопластика горячего прессования марки СТЭТ-1 с лакирующим слоем из хлоростойкой резиновой смеси типа Пентасил-1513 были испытаны в составе опытных образцов изделий - анодов типа АУ-1М. В этом случае изоляционная основа не просто находилась в хлорированной морской воде, а подвергалась непосредственному воздействию хлора, выделяющегося с вмонтированного в неё рабочего платино-ниобиевого электрода.

К числу определяемых показателей химической стойкости образцов изоляционных основ из стеклопластикового материала с хлоростойким покрытием были отнесены:

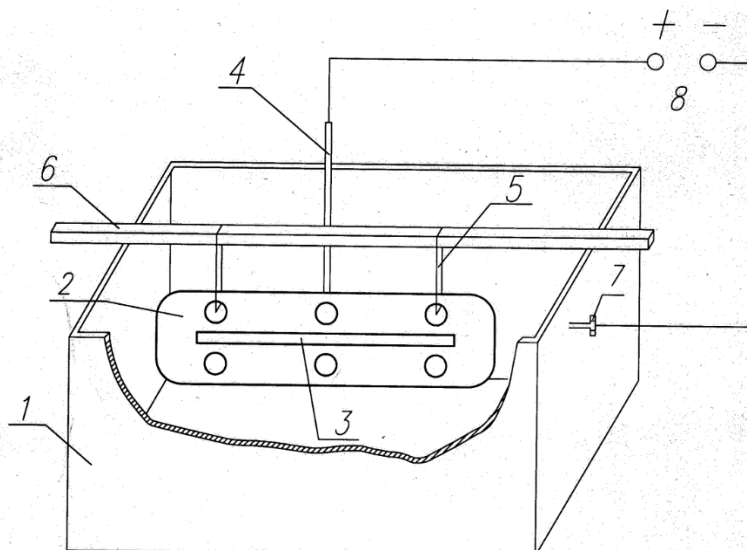
- изменение массы;
- изменение геометрических размеров;
- изменение внешнего вида и характера повреждений;
- изменение электрического сопротивления (изоляции) изоляционной основы от рабочего электрода.

Программа и методики (ПМ) определения изменения указанных показателей были разработаны с учетом проведенных первоначальных исследований химической

стойкости образцов полимерного электроизоляционного материала, а также в соответствии с требованиями нормативных документов: ГОСТ 12020, ОСТ 5.9741, ГОСТ 9.908. За результат принималось среднее значение показаний испытаний 3 образцов изоляционных основ. Исследования проводились на электрохимическом стенде в искусственной морской воде (см. Глава II, Рисунок 2.3 б, таблица 2.3) в течение 3000 часов при анодной поляризации током плотностью 5000 А/м². Во время испытаний размещение изоляционной основы в емкости соответствовало ее положению на обшивке корпуса судна (Рисунок 4.9). Полученные результаты испытаний образцов изоляционных основ в составе анодов типа АУ-1М в сравнении с заданными ПМ показателями приведены в таблице 4.11.

Т а б л и ц а 4.11 Результаты испытаний на электрохимическом стенде образцов изоляционных основ с хлоростойким покрытием в составе анодов типа АУ-1М

№ п/п	Наименование показателей	Продолжительность испытаний, час*	Допустимое изменение показателя по ПМ	Полученные изменения показателей образцов изоляционных основ с хлоростойким покрытием	
1	Изменение массы, %	3000/1200	Не более ± 2	+0,90	
				+0,87	
				+0,91	
2	Изменение геометрических размеров, %		Не более 0,1	Не более 0,1	Без изменений
					Без изменений
					Без изменений
3	Изменение внешнего вида		Не должно быть вздутий покрытия, нарушений целостности покрытия по поверхности основы	Не должно быть вздутий покрытия, нарушений целостности покрытия по поверхности основы	Пожелтение покрытия из резиновой смеси марки Пентасил-1513
					То же
					То же
4	Величина электрического сопротивления (изоляции), кОм		Не менее 1	Не менее 1	100
					180
					90
*В числителе указано общее время испытаний, в знаменателе – время испытаний под током					



1 - Титановый бак; 2 - Изоляционная основа; 3 – вмонтированный платино-ниобиевый рабочий электрод; 4 – ниобиевый токоподвод к платино-ниобиевому рабочему электроду; 5 ниобиевая проволока; 6 – опорная шина из электроизоляционного материала; 7 – болтовое соединение емкости с отрицательным полюсом источника питания (катод); 8 – источник питания

Рисунок 4.9 Размещение изоляционной основы в емкости

Данные таблицы 4.11 показали, что после выдержки в течение 3000 часов в условиях прямого воздействия выделяющегося с поверхности рабочего электрода хлора и контакта с химически активными реагентами взаимодействия хлора с морской водой образцы изоляционных основ из высокопрочного эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 с плакирующим слоем из хлоростойкой резиновой смеси типа Пентасил 1513, изготовленных путем их одновременного горячего прессования удовлетворяют требованиям ПМ по химической стойкости полимерного электроизоляционного материала. За время испытаний изоляционные основы с хлоростойким покрытием увеличились по массе не более, чем 1 %, в то время, как образцы эпоксидного стеклопластика на протяжении всех ранее проводимых исследований проявляли склонность к вымыванию связующего при контакте с хлорной средой и уменьшению массы до 3 % за 3000 часов выдержки. Изменения геометрических размеров образцов отмечено не было. Величина электрического сопротивления (изоляции) полимерного композиционного электроизоляционного материала после выдержки в агрессивной среде оставалась на высоком уровне и составляла 90-180 кОм.

Нарушений целостности или вздутий резинового покрытия образцов изоляционных основ не наблюдалось. Воздействия хлора и его производных в морской воде проявилось в изменении цвета лакирующего резинового слоя изоляционных основ. В результате отбеливающего свойства хлора в конце испытаний отмечалось изменение цвета силиконовой резины типа Пентасил-1513 с черного на светло-коричневый по всей ее поверхности. Такое изменение вызывалось вымыванием сажи, которая вводится в резиновую смесь для окраса в черный цвет и не является браковочным признаком. Вид изоляционных основ с хлоростойким покрытием в составе анода типа АУ-1М до и после испытаний представлен на рисунке 4.10.



Рисунок 4.10 Внешний вид образца изоляционной основы из эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 с лакирующим слоем из силиконовой резины типа Пентасил-1513 до испытаний (а) и после (б)

Следует учесть, что условия проводимых в данной работе испытаний являлись более жесткими по сравнению с условиями эксплуатации анодов катодной защиты, устанавливаемых на наружной подводной части морского сооружения. Во-первых, при исследованиях химической стойкости полимерных материалов на электрохимическом стенде концентрация хлора и его производных с морской водой в ограниченном объеме бака была существенно выше, чем в реальных условиях работы анодов, где газообразный хлор с поверхности рабочего электрода поднимается на поверхность воды, а химически агрессивные реагенты разбавляются в объеме моря за довольно малый промежуток времени до безопасных концентраций или отводятся в сторону при движении судна. Во-вторых, хлорирование воды при испытаниях на электрохимическом стенде

осуществлялось за счет выделения хлора с поверхности электрода при его анодной поляризации током плотностью 5000 A/m^2 . Данная плотность анодного тока является максимальной для платино-ниобиевых анодов, устанавливается в системах катодной защиты от коррозии к концу срока эксплуатации и промежуток времени работы при таких плотностях тока составляет примерно 30 % от общего времени эксплуатации анодов. То есть в реальных условиях эксплуатации около 70 % времени изоляционная основа с хлоростойким резиновым покрытием будет находиться в условиях меньшей химической агрессивности среды, поскольку количество выделяющегося с рабочего электрода хлора будет меньше, чем при испытаниях на электрохимическом стенде.

Как показали проведенные исследования созданный высокопрочный электроизоляционный материал на основе эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 с модификацией его поверхности резиновой силоксановой смесью типа Пентасил 1513 и разработанная технология их одновременного горячего прессования позволяет изготавливать изоляционные основы, обеспечивающих комплекс эксплуатационных характеристик и требуемую высокую химическую стойкость к воздействию хлора при использовании их в составе ледостойких анодов систем катодной защиты от коррозии.

Выводы по главе 4

В результате проведенных исследований установлено, что:

1 Наличие лакирующего слоя из вулканизированной резиновой смеси позволяет предотвратить разрушающее воздействие на изоляционную основу активного хлора, выделяющегося при работе платино-ниобиевых анодов в морской воде и обеспечить долговременную эксплуатационную надежность изоляционных основ ледостойких анодов, изготавливаемых из эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1.

2 Наибольшей химической стойкостью в условиях хлорвыделения обладают резиновые смеси на основе силоксанового каучука. Применение силоксановой резиновой смеси марки Пентасил-1513 отвечает требованиям технологичности и позволяет формировать качественное защитное хлоростойкое покрытие при одновременном горячем прессовании со стеклопластиком марки СТЭТ-1 и при тех же режимах, то есть изменения технологического цикла изготовления изоляционных основ анодов не требуется.

3 По результатам работ была разработана технологическая инструкция по изготовлению изоляционных основ анодов из эпоксидного стеклопластика с хлоростойким резиновым покрытием и методы их испытаний на химическую стойкость в условиях хлора, согласованы с предприятием-изготовителем изоляционных основ анодов - ЗАО «Полином» и оформлены в виде руководящих документов:

- РД5.УЕИА.3488-2009 «Изготовление околоанодных изоляционных основ анодов систем катодной защиты от коррозии. Технологическая инструкция»;

- РД5.АЕИШ.3619-2013 «Методы испытаний изоляционных основ анодов на стойкость к активному хлору, выделяющемуся при работе нерастворимых анодов в морской воде».

Глава 5 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОНСТРУКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ ЛЕДОСТОЙКИХ АНОДОВ ОТ РАЗРУШАЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛЬДА

Результаты эксплуатации анодов в составе опытных систем катодной защиты атомных ледоколов «Советский Союз», «Ямал» и «50 лет Победы» показали, что использование в конструкции анода титанового листа, закрывающего сверху изоляционную основу, позволяет полностью предотвратить ее разрушение от ударного и истирающего воздействия льда. Вместе с тем, защитный титановый лист выступает как дополнительный экран, способствующий равномерному растеканию тока катодной поляризации по корпусу защищаемой металлоконструкции.

При нахождении в электрическом поле анода титановый лист может подвергаться разрушениям, связанным с электрокоррозией его анодных участков и возникновением хрупкого слоя гидридов титана в катодной области. Анодное растворение является следствием наступления потенциала пробоя окисной пленки титана при определенном пороговом напряжении, а образование гидридов титана - выделением водорода на катодных участках титановой поверхности.

Как показали доковые обследования а/л «50 лет Победы» защитные листы анодов типа АКК-М-4 из технически чистого титана марки ВТ1-0, обладающего наибольшей пассивностью окисной пленки при анодной поляризации по сравнению с титановыми сплавами, недостаточно устойчивы к электрокоррозии при высоких токовых нагрузках. По краям накладных титановых листов наблюдались электрокоррозионные разрушения.

В данной главе проведены исследования по определению анодных и катодных областей титанового листа при его нахождении в электрическом поле анода.

Исследовано изменение потенциала пробоя окисной пленки при использовании более химически чистых марок титана, чем титан марки ВТ1-0, а также после проведения модификации титановой поверхности такой как:

- термическое оксидирование;
- гальваническое оксидирование (анодирование);
- лазерная обработка;
- детонационное напыление.

Проведены исследования по определению оптимального сопротивления диодной сборки для случая использования способа защиты от электрокоррозии защитного титанового листа путем его замыкания на корпус металлоконструкции через компенсирующее устройство.

Также, исследовано наводораживание катодной зоны накладных титановых листов в натуральных условиях эксплуатации ледостойких анодов.

5.1 Определение анодных и катодных участков на титановом листе в электрическом поле анода

Первые же исследования электрокоррозии защитного титанового листа (как при креплении титановой пластины на изоляционной стеклопластиковой основе вплотную к платино-ниобиевому рабочему электроду, так и при отступлении от него на 30 мм) показали, что лист титана в электрическом поле постоянного тока анода становится биполярным электродом с очень узкой катодной областью, примыкающей к платино-ниобиевому рабочему электроду, и более широкой анодной областью, удаленной от него. На рисунке 5.1а и 5.1б показаны точки измерения потенциала титанового листа, а полученные результаты исследований представлены в таблице 5.1.

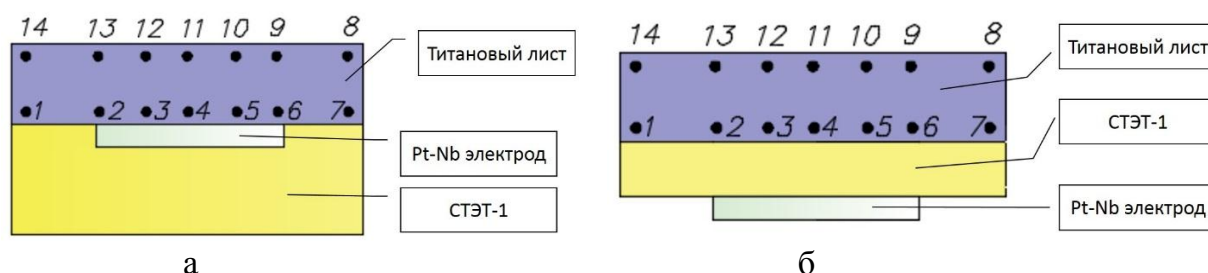


Рисунок 5.1 Расположение точек замеров потенциалов на титановом листе при исследовании электрокоррозии титана на установке с удаленным катодом: а - титановый лист примыкает к Pt-Nb рабочему электроду; б - титановый лист удален от рабочего Pt-Nb электрода на 30 мм.

Т а б л и ц а 5.1 Распределение потенциала по титановому листу, изолированному от анода и катода

Точки измерения	Характеристика титанового листа					
	Две отдельные пластины, примыкающие к электроду		Две отдельные пластины, удаленные от электрода		Цельная пластина, примыкающая к электроду	
	Ток анода, А					
	20	22	19	20		
	Потенциал в точках, В					
1	4,0	4,8	0,3	8,3	8,5	8,7
2	0,4	1,0	1,1	0,1	0,3	-1,5
3	-1,1	-1,38	-1,6	-0,19	-1,8	-2,0
4	-1,2	-1,2	-1,8	-0,17	-2,0	-1,9
5	-0,9	-0,2	0,3	-0,1	-2,0	-2,0
6	-1,2	4,2	0,4	0,02	0	-1,0
7	6,0	9,2	2,1	9,2	11,0	9,0
8	9,4	10,5	3,3	10,0	11,0	10,0
9	7,6	9,0	3,6	9,5	9,5	8,7
10	7,5	7,4	2,5	9,0	9,0	8,5
11	7,8	7,6	2,5	8,9	9,2	8,3
12	7,8	8,6	2,1	9,5	9,0	8,5
13	8,4	9,0	3,2	9,5	9,0	8,8
14	9,6	0,5	3,2	10,0	11,0	10,0
Максимальный потенциал, В						
катодный	1,2	1,38	1,8	0,19	2,0	2,0
анодный	9,6	10,05	3,6	10,0	11,0	10,0

Полученные результаты позволили установить, что:

- максимальная величина отрицательного потенциала наблюдается в точках 3-5, примыкающих к аноду, и составляет минус 2 В;
- максимальная величина положительного потенциала наблюдается в точках 8, 14, наиболее удаленных от анода, и составляет 10-11 В;
- увеличение размера титановой пластины в 1,5 раза не приводит к заметному изменению потенциалов ее поверхности;
- удаление титановой пластины от платино-ниобиевого электрода на 30 мм приводит к значительному уменьшению анодного потенциала, максимальная величина которого снижается при этом с 10-11 В до 3,2-3,6 В;
- в анодной области на краях титановой пластины, особенно по углам наблюдаются разрушения с образованием продуктов коррозии титана; в катодной области видимых разрушений титана отмечено не было.

Анализ результатов данных исследований указывает на то, что при выходном токе анода 19-22 А накладной титановый лист, изолированный от анода и катода, будет подвергаться электрокоррозионному разрушению в анодной области, так как максимальный потенциал в наиболее удаленных от платино-ниобиевого рабочего электрода точках на 2-3 В превышает величину 8 В, гарантирующую пассивность титана марки ВТ1-0. Удаление внутренней кромки титанового листа от платино-ниобиевого рабочего электрода может снизить или, даже исключить, опасность возникновения электрокоррозионных разрушений, но, в тоже время, будет способствовать увеличению уязвимости изоляционной основы анода при ледовом воздействии.

При аналогичном комплексе исследований на специальном макете, имитирующем анод с защитным титановым листом на участке обшивки корпуса морского сооружения, точки измерения потенциала на титане располагались согласно рисунку 5.2. Полученные результаты измерений приведены в таблице 5.2

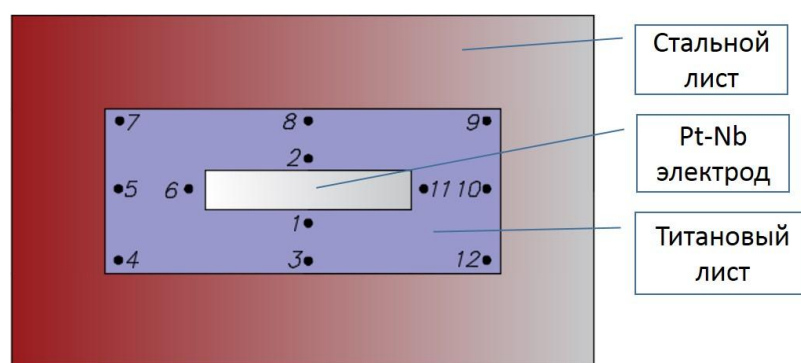


Рисунок 5.2 Расположение точек замеров потенциалов на титановом листе при исследовании электрокоррозии титана на макете

Из данных таблицы 5.2 следует, что:

- характер распределения потенциала по титановому листу аналогичен исследованиям с удаленным катодом, но закономерности прослеживаются более четко;
- с увеличением тока как отрицательный, так и положительный потенциалы растут по абсолютным величинам;
- максимальная величина положительного потенциала (при силе тока анода 27 А) составляет 10 В;
- в углах защитного титанового листа при силе тока анода 27 А наблюдается разрушение титана.

Т а б л и ц а 5.2 Распределение потенциала по титановому листу на макете, имитирующем анод на обшивки корпуса морского сооружения

Точки измерения	Ток анода, А						
	4	8	12	16	19	23	27
	Напряжение, В						
	6,5	9,8	12,8	16,0	19,0	24,0	26
Потенциал в точках, В							
1	-1,0	-1,4	-1,6	-1,6	-1,7	-1,75	-1,8
2	-1,2	-1,6	-1,8	-1,8	-1,8	-1,8	-1,8
3	0,6	1,6	2,8	3,6	4,8	6,0	6,4
4	1,2	2,5	4,0	5,3	6,8	8,6	9,3
5	0,8	2,0	3,2	4,3	5,7	7,3	7,8
6	-0,3	-0,2	-0,1	0	0,1	0,15	0,2
7	1,2	2,6	4,1	5,4	7,0	9,0	9,8
8	0,9	2,1	3,2	4,3	5,5	6,9	7,3
9	1,2	2,8	4,4	5,8	7,4	9,3	10,0
10	1,1	2,7	4,2	5,4	6,8	9,0	9,8
11	0,1	0,8	1,2	1,9	2,2	2,9	3,0
12	1,2	2,8	4,2	5,6	7,2	9,1	9,9

Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании в конструкции ледостойкого анода защитного титанового листа при работе системы катодной защиты на его поверхности будут возникать анодные и катодные участки. Катодная область очень узкая и располагается непосредственно вблизи с платино-ниобиевым рабочим электродом, а анодная область занимает оставшуюся поверхность титанового листа на удалении от рабочего электрода. В анодной зоне, в большей степени на краях титанового листа, при высокой токовой нагрузке возможно превышения потенциала пробоя титана марки ВТ1-0 и возникновение его электрокоррозии. В связи с этим, для долговременной и надежной эксплуатации ледостойкого анода необходимо применение способа защиты накладного титанового листа марки ВТ1-0 от электрокоррозионных разрушений.

5.2 Изменение потенциала пробоя с увеличением чистоты титана

Как показал опыт эксплуатации анодов с защитными титановыми листами с повышением чистоты используемого титана увеличивается пассивность его окисной пленки и, соответственно, устойчивость к электрокоррозии. Снижение содержания легирующих компонентов и вредных примесей способствуют увеличению потенциала

пробоя титана, но наибольшая чувствительность этой величины отмечена при изменении содержания алюминия. Так, например, при снижении содержания в титановом сплаве алюминия в 6 раз, потенциал пробоя его окисной пленки возрастает в 3 раза.

Приведенные ниже исследования осуществлялись с целью определения возможности повышения устойчивости защитных титановых листов анодов к электрокоррозионным разрушениям путем применения титана большей чистоты, чем титан ВТ1-0.

5.2.1 Определение потенциала пробоя титанового сплава ПТ-3В

Для подтверждения ранее установленной величины пробоя титанового сплава ПТ-3В и сравнения с уровнем пассивности марок титана с меньшим содержанием алюминия и других примесей, были проведены электрохимические исследования этого титанового сплава. Размер образцов составлял $60 \times 60 \times 10$ мм. Полученные данные представлены на рисунке 5.3.

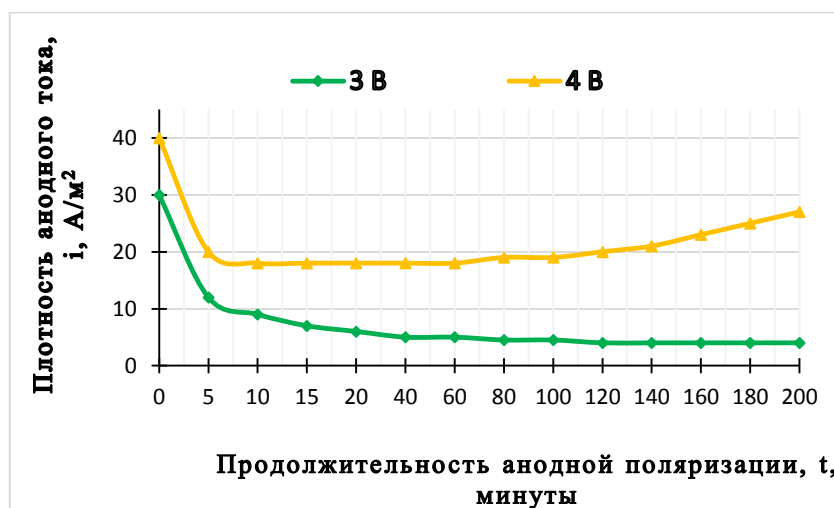


Рисунок 5.3 Изменение анодной плотности тока во времени для титанового сплава марки ПТ-3В

Как видно из зависимостей $i - t$ увеличение анодной плотности тока, свидетельствующее о потенциале пробоя окисной пленки титанового сплава марки ПТ-3В, составляет 4 В. Таким образом была подтверждена ранее установленная область пассивности титана марки ПТ-3В, ограниченная потенциалом 3 В.

5.2.2 Определение потенциала пробоя титана марки ВТ1-0

По литературным данным [94-96] область пассивности при анодной поляризации титана марки ВТ1-0 находится в пределах потенциалов 7 - 14 В, а по данным проведенных ранее исследований от 8 В до 12 В. С целью уточнения пробойного напряжения титана марки ВТ1-0 в настоящей работе были проведены как краткосрочные (200 минут), так и длительные (4 месяца) лабораторные испытания этого титана при непрерывной анодной поляризации в морской воде океанского состава при различной величине напряжения между анодом из исследуемого образца титана и стальным катодом. Размер образцов составлял 70×80×10 мм. Потенциал пробоя определялся по повышению плотности тока между электродами, свидетельствующей о процессе растворения окисной пленки.

Как показали результаты краткосрочных исследований зависимости $i - t$ для титана марки ВТ1-0 (Рисунок 5.4) в области потенциалов от 6 В до 8 В характер кривых идентичен: в первый период времени плотность тока резко падает, а затем наблюдается стабилизация тока.

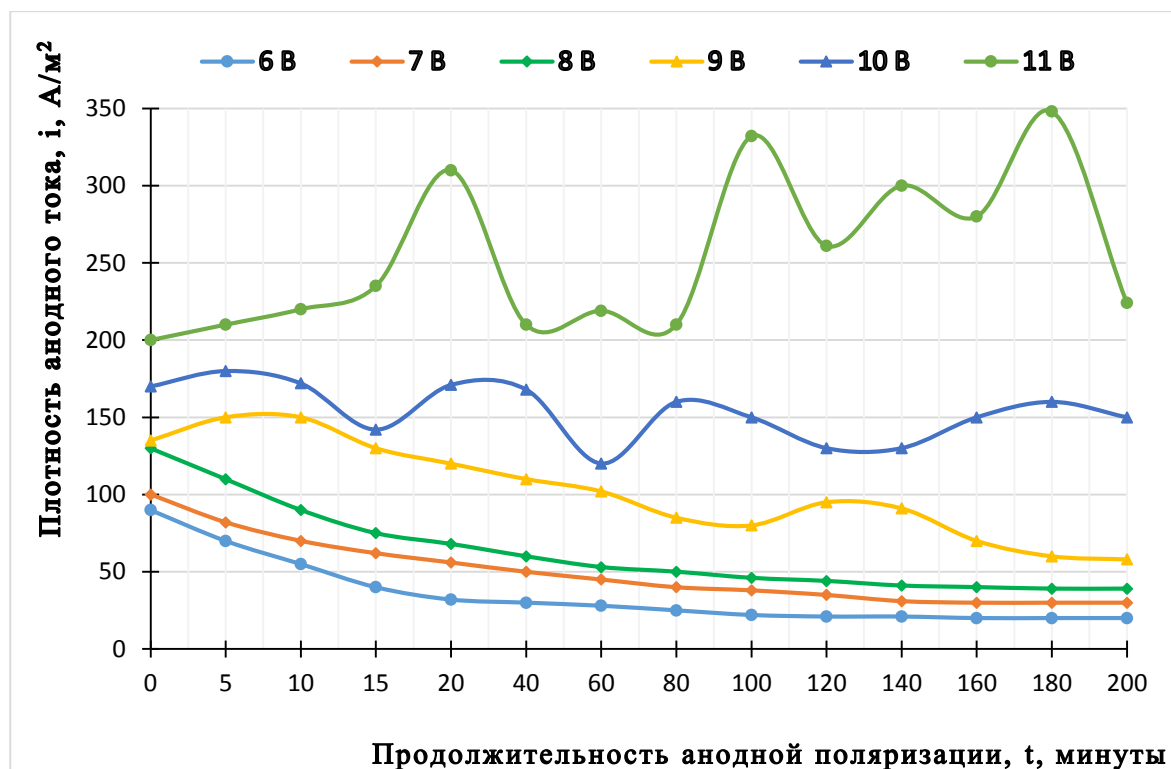


Рисунок 5.4 Изменение анодной плотности тока во времени для титана марки ВТ1-0

Падение плотности тока во времени характеризует процесс образования пассивной пленки на титане. Величина установившейся плотности тока представляет собой суммарную скорость анодного процесса, который складывается из восстановления разрушающейся с поверхности пленки, перехода в раствор катионов пассивного металла и выделения на нем хлора и кислорода. С увеличением потенциала анодной поляризации величина установившейся плотности тока растет. В области потенциалов 9-11 В характер кривых $i - t$ меняется: вначале наблюдается подъем плотности тока, а через некоторое время ее снижение. С увеличением установленного потенциала на титане скачки плотности тока увеличиваются. Подъем тока на кривой $i - t$ свидетельствует об увеличении скорости перехода в раствор катионов титана в местах разрушения окисной пленки.

Исходя из краткосрочных исследований изменения анодной плотности тока во времени для титана марки ВТ1-0 следует, что пробой его пассивной пленки в морской воде наступает при потенциале 9 В.

Результаты исследования длительностью до 2880 часов (Таблица 5.4) позволили подтвердить полученные данные о потенциале пробоя титана марки ВТ1-0, полученные при кратковременной анодной поляризации. После полного цикла выдержки титановых образцов при потенциалах 7 - 8 В на их поверхности не наблюдалось каких-либо разрушений и следов зарождения питтингов. В тоже время в области потенциалов 9 - 10 В спустя 400 часов на образцах титана были отмечены язвы диаметром до 5 мм и глубиной до 3 мм, а при 15 В через такой же промежуток времени наблюдались сквозные разрушения.

Т а б л и ц а 5.4 Результаты длительных исследований области пассивности титана марки ВТ1-0

Напряжение между анодом и катодом, В	Потенциал анода из титана ВТ1-0, В	Продолжительность, часы	Состояние поверхности анода из титана ВТ1-0
8	7	2880	Без изменения
9	8		
10	9	400	Язвы диаметром до 3 мм и глубиной до 2 мм
11	10		Язвы диаметром до 5 мм и глубиной до 3 мм
16	15		Сквозные разрушения

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что потенциал пробоя окисной пленки титана марки ВТ1-0 составляет 9 В и для исключения его электрокоррозии потенциал не должен превышать 8 В.

5.2.3 Определение потенциала пробоя титана марки ВТ1-00

В титане марки ВТ1-00 допустимое содержание примесей в 3 раза меньше, чем в титане марки ВТ1-0. Для определения потенциала пробоя в более чистом титане были исследованы зависимости изменения анодной плотности тока во времени $i - t$ на образцах титана марки ВТ1-00 размером $70 \times 10 \times 10$ мм. Полученные данные (Рисунок 5.5) показали, что при анодной поляризации до потенциала 9 В титан марки ВТ1-00 находится в пассивном состоянии, а при потенциале 10 В через 80 минут плотность тока увеличивается, что говорит о растворении его окисной пленки. Из этого следует, что потенциал пробоя титана марки ВТ1-00 на 1 В выше титана марки ВТ1-0 и составляет 10 В.

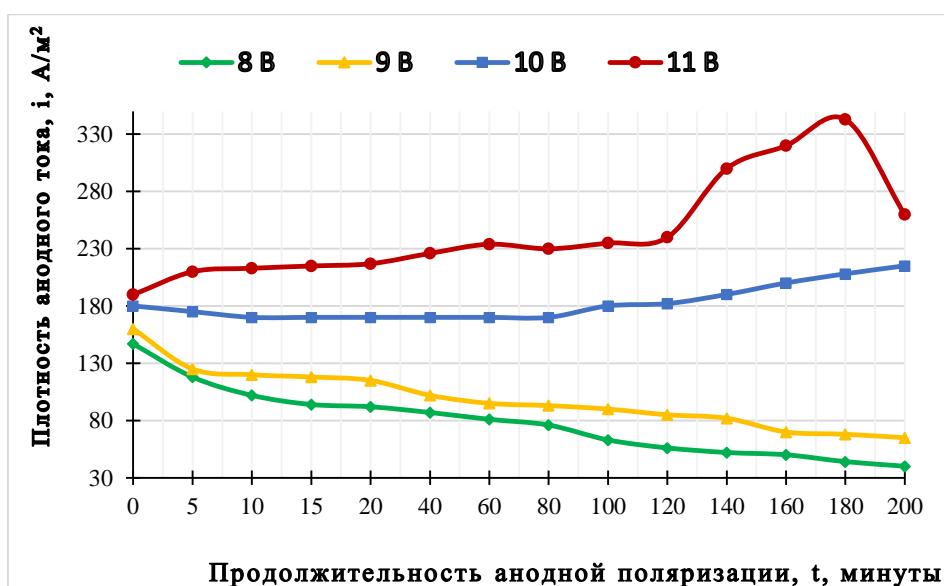


Рисунок 5.5 Изменение анодной плотности тока во времени для титана марки ВТ1-00

5.2.4 Определение потенциала пробоя йодидного титана

Минимальное количество примесей содержится в титане высокой чистоты, так называемом йодидном титане (см. II глава, таблица 2.6). В рамках данной работы была

исследована стойкость к электрокоррозии образцов этого титана в виде прутка диаметром 12 мм и длиной 60 мм. Зависимости анодной плотности тока йодидного титана от времени поляризации при потенциалах от 8 В до 15 В показаны на рисунке 5.6.

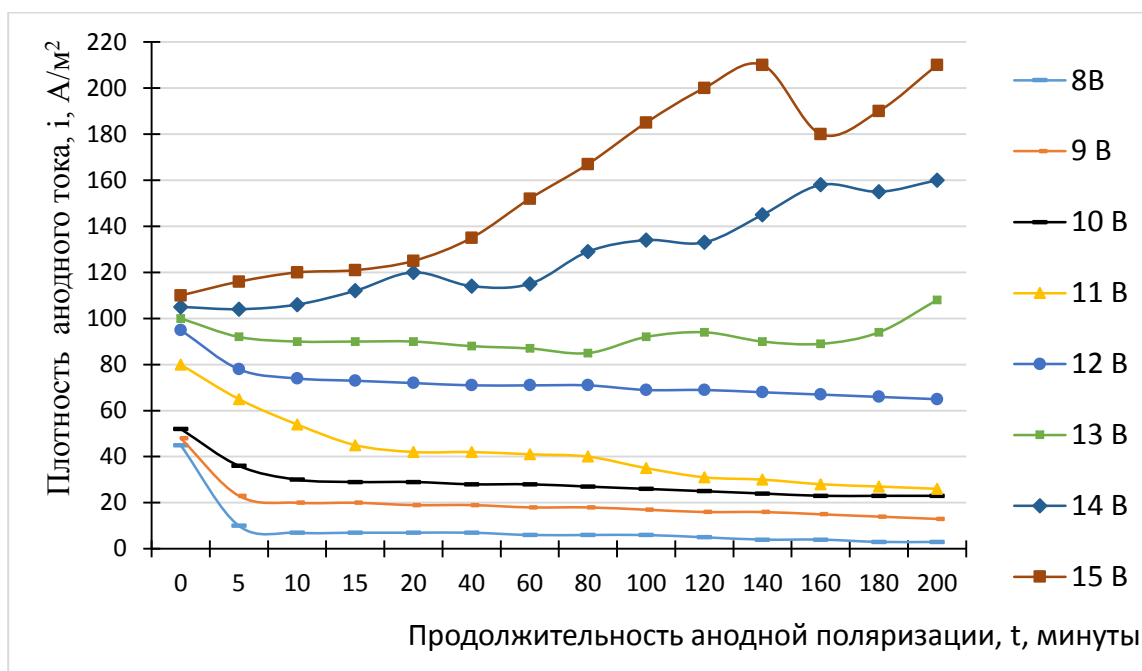


Рисунок 5.6 Изменение анодной плотности тока во времени для йодидного титана

Как видно из зависимостей $i - t$ для йодидного титана в области потенциалов 8-12 В характерно пассивирование поверхности и, соответственно, падение плотности тока. При потенциале 13 В и выше возникают скачки плотности тока, что указывает на пробой окисной пленки титана.

Из полученных данных следует, что потенциал пробоя при анодной поляризации йодидного титана на 4 В выше, чем титана марки ВТ1-0 и составляет 13 В.

5.3 Определение потенциала пробоя титана с модифицированной поверхностью

Титановые сплавы обладают высокими прочностными характеристиками, но имеют низкую сопротивляемость механическому износу. Также, титан недостаточно устойчив в растворах некоторых кислот (серной, соляной, фосфорной). Для повышения

износостойкости и устойчивости к кислотной коррозии титана прибегают к его оксидированию. Также, эффективным средством уменьшения износа титана является поверхностное упрочнение методом детонационного напыления.

В первом случае за счет насыщения титановой поверхности кислородом происходит формирование оксидного покрытия в структуру которого входят ионы металла и образование слоя твердого раствора кислорода в титане, а во втором путем циклических взрывов формируется покрытие из направленного потока дисперсных частиц порошкового материала.

Вышеперечисленные методы упрочнения титановой поверхности приводят либо к изменению размеров и диэлектрических свойств оксидной пленки, либо к электроизоляции его поверхности, что, в свою очередь, может увеличить пробойное напряжение титана. В связи с этим были проведены исследования возможности повышения с помощью этих способов потенциала пробоя защитных титановых листов анодов и исключения их электрокоррозии.

5.3.1 Гальванически оксидированный титан марки ВТ1-0

Исследования проводили на образцах титана марки ВТ1-0 размером $50 \times 30 \times 1$ мм с оксидным слоем, полученным путем анодной обработки. Зависимости изменения анодной плотности тока образцов во времени снимались начиная с установки потенциала титановой поверхности равного 6 В.

Характер зависимостей $i - t$ до потенциала 20 В имел вид монотонно убывающей кривой, что свидетельствовало о пассивировании титановой поверхности при прохождении анодного тока. И только при установке напряжения на ванне 22,5 В, при котором потенциал титанового образца составлял 21 В, через 80 минут электролиза было зафиксировано скачкообразное увеличение плотности анодного тока (Рисунок 5.7).

Изменение хода кривой $i - t$ при потенциале 21 В в сторону возрастания тока анодной поляризации свидетельствует о появлении участков на титане, где наступил потенциал пробоя оксидной пленки и идет ее растворение. Таким образом, можно заключить, что потенциал пробоя титана марки ВТ1-0 с гальваническим оксидным покрытием составляет 21 В.

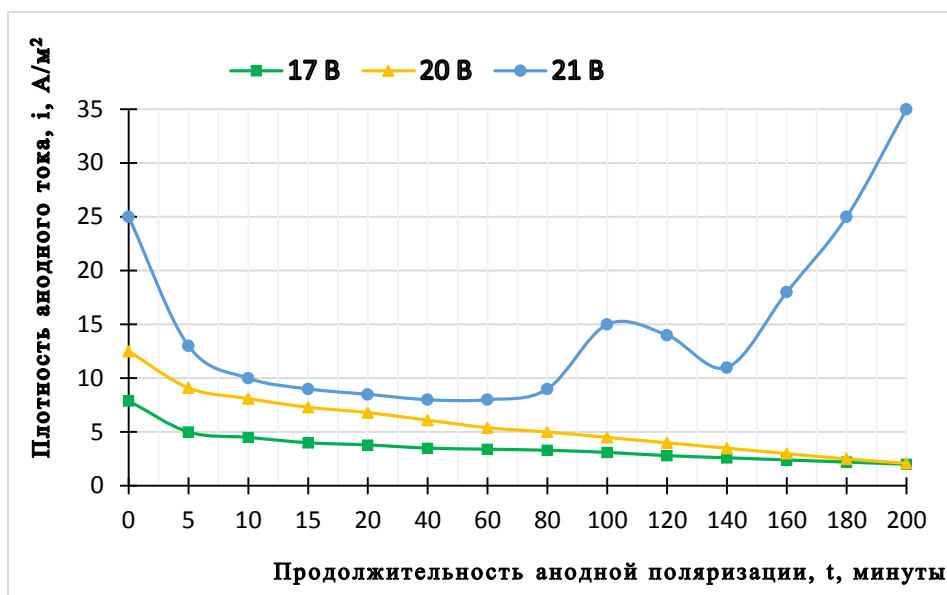


Рисунок 5.7 Изменение анодной плотности тока во времени гальванически оксидированного титана марки ВТ1-0

5.3.2 Термически оксидированный титан марки 3М

Химический состав титановых сплавов ПТ-3В и 3М практически совпадает, за исключением наличия в сплаве ПТ-3В ванадия (1,2-2,5%) и кремния ($\leq 0,12\%$). Содержание в данных сплавах алюминия – элемента, оказывающего наибольшее влияния на величину пробойного напряжения окисной пленки титана – одинаковое (3,5-5,0%). Поэтому возможно сравнение стойкости к электрокоррозии термически оксидированного титана марки 3М и исследованного ранее титана ПТ-3В (потенциал пробоя - 4 В). Исследования проводились на образце в виде трубы длиной 90 мм, наружным диаметром 42 мм и внутренним - 37 мм.

Данные о характере кривых анодной плотности тока во времени в зависимости от приложенного напряжения для титана марки 3М с оксидным покрытием приведены на рисунке 5.8.

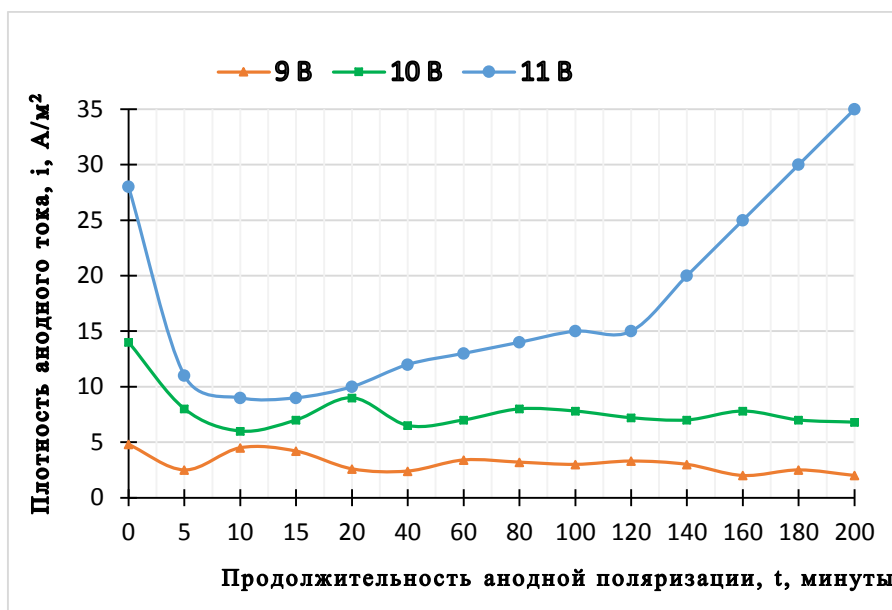


Рисунок 5.8 Изменение анодной плотности тока во времени термически оксидированного титана марки 3М

Как показали исследования термический оксидный слой существенно снижает потенциал поверхности титана и для определения устойчивости к электрокоррозии следует рассматривать напряжение между анодом и катодом. При подаче напряжения на ванну от 6 В до 11 В потенциал оксидированного титана марки 3М не превышал 1 В, в то время, как на немодифицированных титановых образцах или обработанных иными способами, разницей между поданным на электроды напряжением и потенциалом поверхности титана составляла в среднем 1-1,5 В.

При всех значениях напряжения на ванне кривые $i-t$ для образцов термически оксидированного титана имели участки повышения и понижения плотности анодного тока. Видимо, это связано с недостаточной плотностью оксидного слоя и периодическим выходом из пор продуктов окисления титана. С течением времени анодной поляризации амплитуда скачков тока снижалась.

Явный пробой окисной пленки произошел при значении напряжения между анодом и катодом равным 11 В, потенциал титановой поверхности при этом составлял 0,3 В. После сравнения результатов, полученных для титана марки ПТ-3В без обработки поверхности, можно заключить, что термическое оксидирование титана позволяет повысить потенциал пробоя в 2,5 раза.

5.3.3 Титан марки ВТ1-0, обработанный лазерным лучом

Одним из способов упрочнения и защиты рабочих поверхностей деталей из титана является использование концентрированных потоков энергии, например, лазерного излучения. С целью определения влияния лазерного оплавления поверхности титана на устойчивость к электрокоррозии были проведены исследования потенциала пробоя образцов титана марки ВТ1-0 размером $80 \times 70 \times 10$ мм, обработанных лазерным лучом. Также исследовались оплавленные образцы титана марки ВТ1-0 с предварительно нанесенным керамическим слоем на основе Al_2O_3 .

Полученные зависимости плотности тока на этих образцах при анодной поляризации во времени представлены на рисунке 5.9.

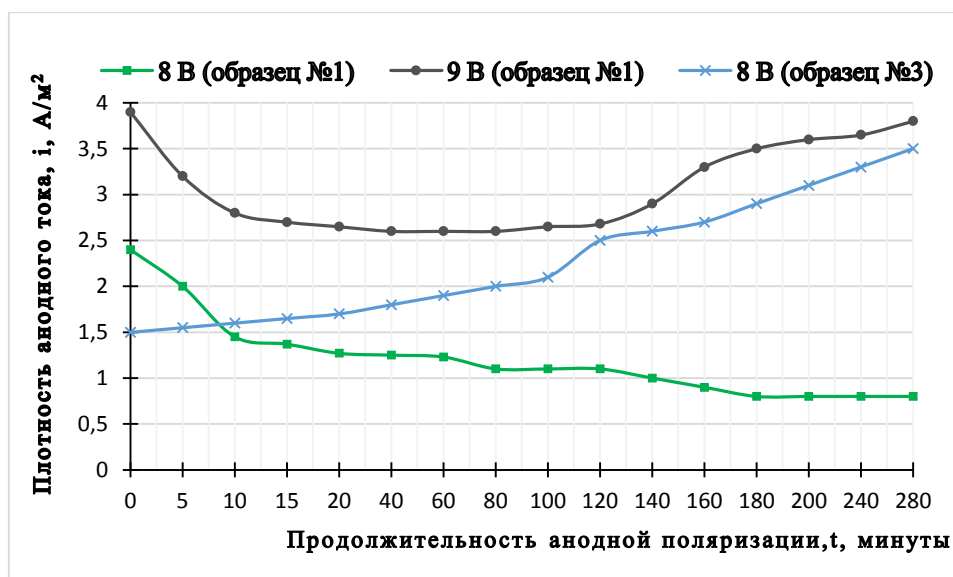


Рисунок 5.9 Изменение анодной плотности тока во времени для титана марки ВТ1-0: образец №1 – обработка лазерным лучом; образец №3 – обработка лазерным лучом с добавлением керамики

Как показали исследования, значение потенциала пробоя на титановых образцах, обработанных лазерным лучом, имеет такую же величину, как и титан без какой-либо модификации поверхности и составляет 9 В. После обработки титановых образцов лазерным лучом с добавлением керамики, потенциал пробоя оказался даже ниже, чем у титана ВТ1-0 и составил 8 В.

Из полученных данных следует, что обработка поверхности титана марки ВТ1-0 лазерным лучом не способствует увеличению пассивности его окисной пленки и, соответственно, стойкости к электрокоррозии.

5.3.4 Титан марки ВТ1-0 с детонационным покрытием

Исследования характера кривых анодной плотности тока во времени образцов титана марки ВТ1-0 размером 80×80×10 мм с детонационным покрытием из смеси оксидов $Al_2O_3+5\%Cr_2O_3$, подтвердили высокие диэлектрические свойства электротехнической керамики. При установке напряжения между анодом и катодом равным 36,5 В не было зафиксировано повышения анодной плотности тока с течением времени. Потенциал титановых образцов находился на уровне 34,2-35,6 В. Зависимости $i-t$ при всех исследуемых толщинах детонационного покрытия (200, 500, 1000 мкм) характеризовались достаточно резким падением тока анодной поляризации в течение первых 10-20 минут, последующим монотонным снижением и его стабилизацией во времени (Рисунок 5.10). С увеличением толщины керамического покрытия возрастало электросопротивление поверхности титановых образцов, что характеризовалось меньшими значениями анодной плотности тока при одном и том же напряжении на электродах.

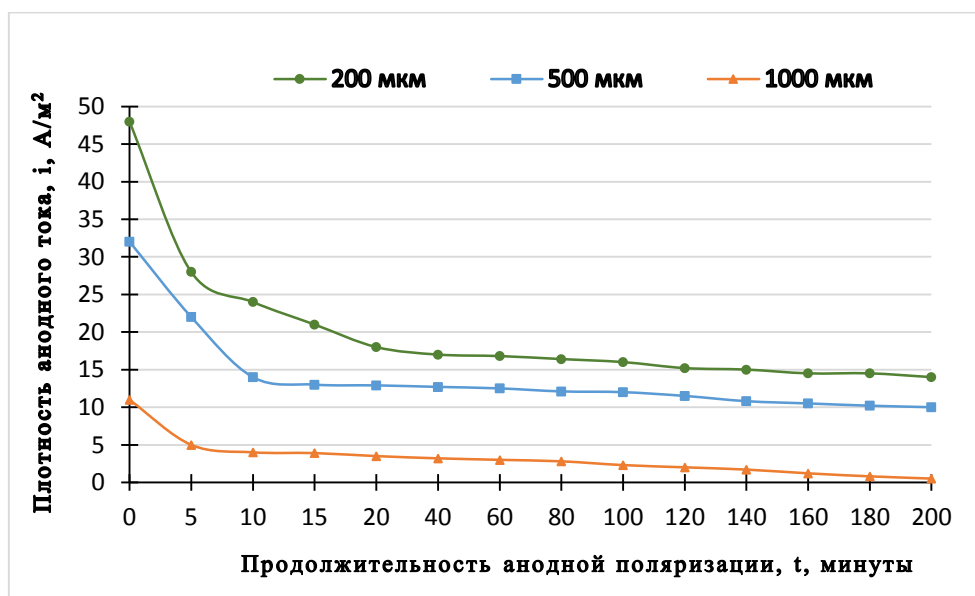


Рисунок 5.10 Изменение анодной плотности тока во времени титана марки ВТ1-0 с детонационным керамическим покрытием при напряжении источника питания 36,5 В

Аналогичные зависимости $i-t$ были получены после проведения длительных исследований титановых образцов с детонационным напылением. После 280 часов электролиза потенциала пробоя не наступило, внешний вид покрытия остался без изменений, отслоений не наблюдалось.

С учетом того, что в системах катодной защиты от коррозии применяются источники питания с максимальным выходным напряжением 36 В, а также высокими адгезионными свойствами и стойкостью к истиранию детонационного керамического покрытия смеси оксидов $Al_2O_3+5\% Cr_2O_3$, полученные результаты исследований показывают перспективность данного метода защиты от электрокоррозии накладных титановых листов ледостойких анодов.

5.4 Выбор способа защиты титанового листа анода от электрокоррозии

По результатам проведенных исследований установлено, что накладной защитный титановый лист, находящийся в электрическом поле анода, становится биполярным электродом. В непосредственной близости к рабочим электродам, где ток втекает в титановый лист, образуется достаточно узкий катодный участок, а по мере удаления от электродов, более широкая анодная область. Максимальное увеличение положительного потенциала анодной зоны и, соответственно, наибольшая вероятность электрокоррозии возникает по краям титанового листа.

Необходимым условием предотвращения электрокоррозионных разрушений защитного титанового листа является пассивность (отсутствие потенциала пробоя) его поверхности в электрическом поле анода при выходном напряжении источника питания до 36 В. Естественная оксидная пленка титана марки ВТ1-0, используемого в настоящее время в качестве материала защитных листов, обладает достаточным электросопротивлением при напряжении до 10,5 В, выше которого устанавливается потенциал титановой поверхности равный 9 В и через определенное время наступает потенциал пробоя оксидного слоя и его растворение, вследствие чего возникают электрокоррозионные разрушения.

Проведенные в данной работе исследования способов повышения устойчивости титана к электрокоррозии показали влияние химического состава или модификации титановой поверхности на величину пробойного напряжения его оксидной пленки. Результаты этих исследований приведены в таблице 5.5.

Т а б л и ц а 5.5 Потенциалы пробоя титана в зависимости от его марки и вида обработки поверхности

№ п/п	Марка титана (вид обработки поверхности)	Выходное напряжение источника питания, $U_{\text{вых}}$, В	Потенциал пробоя, $\varphi_{\text{пр}}$, В
1	ПТ-3В	5	4
2	3М (термическое оксидирование)	11	0,3
3	BT1-0	10,5	9
4	BT1-0 (лазерная обработка)	10,3	9
5	BT1-00	11,4	10
6	Йодидный титан	14, 6	13
7	BT1-0 (гальваническое оксидирование)	22	21
8	BT1-0 (детонационное напыление)	36,5	Пробоя нет

Из данных таблицы видно, что с повышением чистоты используемого титана увеличивается пассивность его оксидного слоя. У Титана марки BT1-00 пробойное напряжение увеличивается на 1 В, а у йодидного титана на 4 В по сравнению с титаном марки BT1-0. Устойчивость вышеперечисленных материалов в области выходного напряжения 10-14 В не может гарантировать исключение электрокоррозии накладного титанового листа анода катодной защиты, работающего от источника питания с выходным напряжением до 36 В. К тому же при использовании титана марки BT1-00 или йодидного титана в качестве крупногабаритных защитных листов возникнут проблемы, связанные с ограниченным выпуском промышленностью видов заготовок этого титана.

Более существенного увеличения электросопротивления титана удастся достичь при модификации его поверхности. Так, например, термическое оксидирование позволяет значительно повысить анодную пассивность титана. Сравнения результатов исследования пробойного напряжения титановых образцов из сплава марки 3М и ПТ-3В, имеющих изначально низкий потенциал пробоя, показывают, что термическое оксидное покрытие увеличивает их устойчивость к электрокоррозии в 2,5 раза. На титане

марки ПТ-3В без каких-либо видов обработки поверхности область пассивности ограничивалась напряжением 5 В и потенциалом поверхности 4 В, а у аналогичного титанового сплава марки 3М после термического оксидирования наблюдалась устойчивость к электрокоррозии при напряжении до 11 В.

Гальваническое анодирование титана позволяет еще более увеличить его анодную пассивность. Титан марки ВТ1-0 с гальваническим оксидным покрытием был устойчив при напряжении до 22 В, а потенциал пробоя составил 21 В. По сравнению с необработанным дополнительно титаном марки ВТ1-0, анодирование позволяет увеличить его потенциал пробоя в 2,3 раза.

Вместе с тем исследования показали, что лазерная обработка не способствует повышению электросопротивления окисной пленки титана. На образцах титана марки ВТ1-0, оплавленных лазерным лучом, потенциал пробоя оставался на таком же уровне, что и у стандартного титана марки ВТ1-0, а в отдельных случаях был даже ниже.

Полного отсутствия электрокоррозии анодно поляризуемого титана при напряжении на ванне 36 В удалось достичь на титановых образцах марки ВТ1-0 с детонационным покрытием из смеси оксидов $Al_2O_3 + 5\% Cr_2O_3$. Как при краткосрочных, так и при длительных (280 часов) исследованиях, благодаря высоким электроизоляционным и адгезионным свойствам керамики, наступления потенциала пробоя поверхности титана не было зафиксировано. На всем протяжении электролиза зависимости анодной плотности тока во времени при напряжении 36,5 В характеризовались падением силы тока и его последующей стабилизацией практически на одном уровне. С увеличением толщины керамического покрытия при одинаковом напряжении плотность анодного тока снижалась.

Таким образом, по результатам работ можно заключить, что с точки зрения предотвращения электрокоррозии защитных титановых листов анода применение более чистого титана, чем титан марки ВТ1-0 нецелесообразно. Дальнейшее уменьшение примесных элементов в титане по сравнению с исходным химическим составом титана марки ВТ1-0 не дает существенного увеличения потенциала пробоя его окисной пленки.

Гальваническое и термическое оксидирование титана позволяет увеличить его пробойное напряжение более, чем в 2 раза. Для достижения полного исключения элект-

трокоррозии вплоть до напряжения 36 В, необходимо подобрать режимы оксидирования позволяющие получать достаточно толстые и, в тоже время, минимально пористые слои оксидного покрытия на титане. При этом предпочтение следует отнести к гальваническому оксидному слою титана, показавшему более стабильные электрохимические свойства.

Исключить электрокоррозию защитных титановых листов при максимальных выходных значениях напряжения источников питания катодной защиты возможно при нанесении детонационным способом на титановую поверхность керамического покрытия из смеси оксидов $Al_2O_3+5\% Cr_2O_3$. Для окончательного подтверждения эффективности этого метода, следует провести исследования анодов с защитными титановыми листами с керамическим покрытием в условиях ударного и истирающего воздействия льда.

5.5 Исследование способа предотвращения пробоя титана с помощью диодных цепочек

Этот способ защиты защитных титановых листов от электрокоррозии заключается в отвлечении части тока анода через цепочку последовательно соединенных диодов при достижении на титановой поверхности потенциала пробоя окисной пленки. Каждый тип диодов имеет свою величину порогового напряжения открытия и, в зависимости от их количества, начинает проводить электрический ток при подаче на него определенного напряжения. Большое количество диодов в сборке может привести к их открытию после достижения поверхностью титанового листа потенциала пробоя, а при недостаточном их количестве произойдет преждевременное открытие, и значительная часть тока анода будет шунтироваться на корпус судна, то есть эффективность работы анода будет снижена.

В ходе проводимых лабораторных исследований определялась величина порогового напряжения открытия диодов типа Д161-250-3, собранных в последовательные цепочки в количестве от 1 до 12 диодов в каждой цепочке. За величину порогового напряжения открытия диодов принималось напряжение, при котором ток через диодную цепочку составлял 1 А. Полученные результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 Зависимость падения напряжения на цепочках диодов типа Д161-250-3 от силы тока

Сила тока через диодную сборку, А	Падение напряжения на диодной сборке, В при количестве диодов в сборке:				
	1 шт.	2 шт.	6 шт.	10 шт.	12 шт.
0,001	0,280	0,64	1,8	2,91	3,38
0,005	0,347	0,71	2,0	3,34	3,9
0,01	0,373	0,75	2,1	3,55	4,15
0,05	0,427	0,78	2,5	4,05	4,75
0,1	0,457	0,83	2,6	4,34	5,04
0,5	0,488	0,89	2,9	4,87	5,7
1,0	0,546	1,06	4,1	7,16	8,06
1,5	0,560	1,1	4,2	7,28	8,23
2,0	0,574	1,12	4,3	7,41	8,42
2,5	0,588	1,15	4,4	7,49	8,54
3,0	0,597	1,20	4,5	7,57	8,6
4,0	0,609	1,25	4,5	7,71	8,78
5,0	0,623	1,27	4,6	7,85	8,86
10,0	0,700	1,40	4,94	8,41	8,92
15,0	0,735	1,56	5,15	8,75	9,24
20,0	0,761	1,61	5,26	8,95	9,43
25,0	0,779	1,65	5,33	9,15	9,6
30,0	0,797	1,69	5,42	9,29	9,75

По результатам исследований было установлено, что пороговое напряжение открытия диода типа Д161-250-3 составляет 0,5 В. При наличии в диодной цепочке двух диодов этого типа напряжение, которое должно быть приложено к диодной цепочке для их открытия, составляет 1,06 В и, соответственно, при 6-ти диодах в цепочке это напряжение составляет 4,1 В, при 10-ти диодах - 7,16 В и при 12-ти диодах – 8,06 В.

Вместе с тем аналогичные исследования при натурных измерениях параметров катодной защиты на а/л «50 лет Победы» с установленными на нем анодами типа АКК-М-4 с защитными листами из титана марки ВТ1-0 показали, что диодные цепочки открывались при приложенном напряжении на 1В выше по сравнению с лабораторными значениями.

Потенциал пробоя титана марки ВТ1-0 составляет 9 В, поэтому для того, чтобы диодная цепочка, через которую защитный титановый лист подключается к корпусу, гарантированно открылась раньше, чем потенциал титанового листа достигнет потенциала пробоя, целесообразно принять количество диодов в диодных цепочках равным 10 штукам. При этом диоды будут открываться при достижении разности потенциалов между титановым листом и корпусом ~8 В.

5.6 Определение наводораживания защитного титанового листа анода в реальных условиях эксплуатации

Для определения вероятности снижения прочностных свойств накладного листа ледостойкого анода вследствие его катодного наводораживания были проведены исследования монтажной заглушки защитного титанового листа анода типа АКК-М-4 системы катодной защиты а/л «50 лет Победы». Демонтированная заглушка находилась в области наибольшей катодной поляризации на протяжении 9 лет работы анода. Заглушка представляла из себя диск диаметром 30 мм и толщиной 10 мм. Материал – титан марки ВТ1-0. Каких-либо разрушений, коррозионных язв или других видимых дефектов на поверхности заглушки не наблюдалось (Рисунок 5.11). Исследуемые характеристики сравнивались с показателями, полученными на контрольном образце из полуфабриката титана той же марки.



Рисунок 5.11 Заглушка монтажного отверстия защитного титанового листа анода типа АКК-М-4 после 9-ти лет катодной поляризации

С помощью металлографических исследований было установлено, что структура контрольного образца (листовой прокат титана марки ВТ1-0), является мелкозернистой глобулярного типа, а структура титановой заглушки – грубозернистой пластинчатого типа (Рисунок 5.12). Различие структур образцов, по всей видимости, обусловлено использованием при их изготовлении титановых полуфабрикатов, получаемых различными методами обработки (вид титановой заготовки, используемой ОАО «Балтийский завод» при изготовлении титановых заглушек накладных листов анодов типа АКК-М-4 – неизвестен). Грубая пластинчатая структура титановой заглушки, вероятно, означает, что при ее изготовлении использовался кованный титан. По данным

[116], вышеуказанная структура титана характеризуется наименьшей стойкостью к наводороживанию.

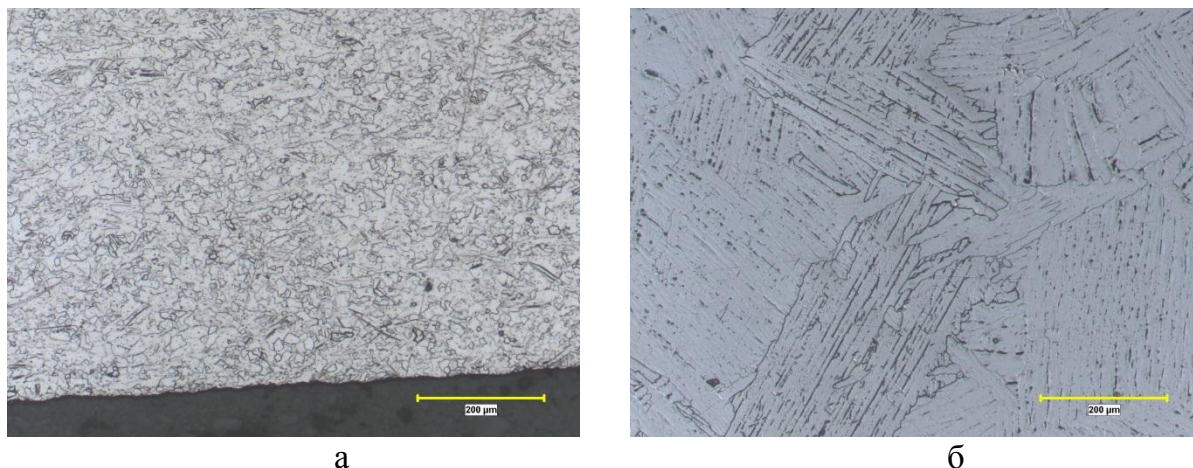


Рисунок 5.12 Структура контрольного образца листового титана марки VT1-0 (а) и титановой (марка VT1-0) заглушки (б)

Как показал анализ элементов, химический состав поверхности титановой заглушки после 9-ти летней катодной поляризации в натуральных условиях эксплуатации не изменился и аналогичен составу элементов, в том числе по газам, контрольному образцу и соответствует требованиям ГОСТ 19807 для титана марки VT1-0.

Измеренные значения твердости контрольного титанового образца и титановой заглушки оказались примерно на одном уровне, с некоторым превышением значений у последней (Таблица 5.7).

Т а б л и ц а 5.7 Результаты измерений твердости титановой (марки VT1-0) заглушки и контрольного образца титана марки VT1-0

Метод измерения	Среднее значение измерений твердости в 3-х точках			
	по поверхности		по толщине	
	контрольный образец	титановая заглушка	контрольный образец	титановая заглушка
по Бринеллю, HB	162	159	150	157
по Виккерсу, HV	169	174	152	166

Значения микротвердости наружной поверхности титановой заглушки примерно на 20 % выше значений контрольного образца (Таблица 5.8). Упрочнение поверхности заглушки в процессе эксплуатации маловероятно. В связи с отсутствием данных о механических свойствах титановой заглушки до ее эксплуатации, можно предположить,

что более высокие значения микротвердости ее поверхности связаны с большей прочностью титанового исходного полуфабриката, используемого для ее изготовления. Тем не менее, полученные данные твердости и микротвердости, указывают на отсутствие на поверхности титановой заглушки хрупкого гидридного слоя. Анализ увеличенных изображений поверхности титановой заглушки, а также рассмотрение ее поперечного шлифа в поляризационном свете не выявили наличия гидридов титана (Рисунок 5.13).

Т а б л и ц а 5.8 Результаты измерений микротвердости титановой (марки ВТ1-0) заглушки и контрольного образца титана марки ВТ1-0

Среднее значение измерений микротвердости в 40 точках, кгс/мм ²	
контрольный образец	титановая заглушка
205	247

Полученные данные по исследованию содержания водорода в титановой заглушке после 9-и лет катодной поляризации представлены в таблицах 5.9-5.10.

Т а б л и ц а 5.9 Результаты определения содержания водорода в титановой (марки ВТ1-0) заглушке и контрольном образце титана марки ВТ1-0 импульсно-спектральным методом

Исследуемое титановое изделие	Массовая доля Н ₂ , %
Контрольный образец	0,002
Титановая заглушка	0,005

Т а б л и ц а 5.10 Результаты определения содержания водорода в титановой (марки ВТ1-0) заглушке и контрольном образце титана марки ВТ1-0 методом вакуум-нагрева

Обозначение образца	Содержание Н ₂ , см ³ /100г
Контрольный образец	5,2
Титановая заглушка	8

Данные таблиц 5.9-5.10 показывают, что при работе системы катодной защиты на поверхности титановых листов анодов в области, приближенной к рабочим электродам, под влиянием тока катодной поляризации увеличивается содержание водорода.

При использовании импульсно-спектрального метода было установлено, что концентрация водорода в титановой заглушке за 9 лет эксплуатации возросла в 2,5 раза, а по данным способа вакуум-нагрева в 1,5 раза.

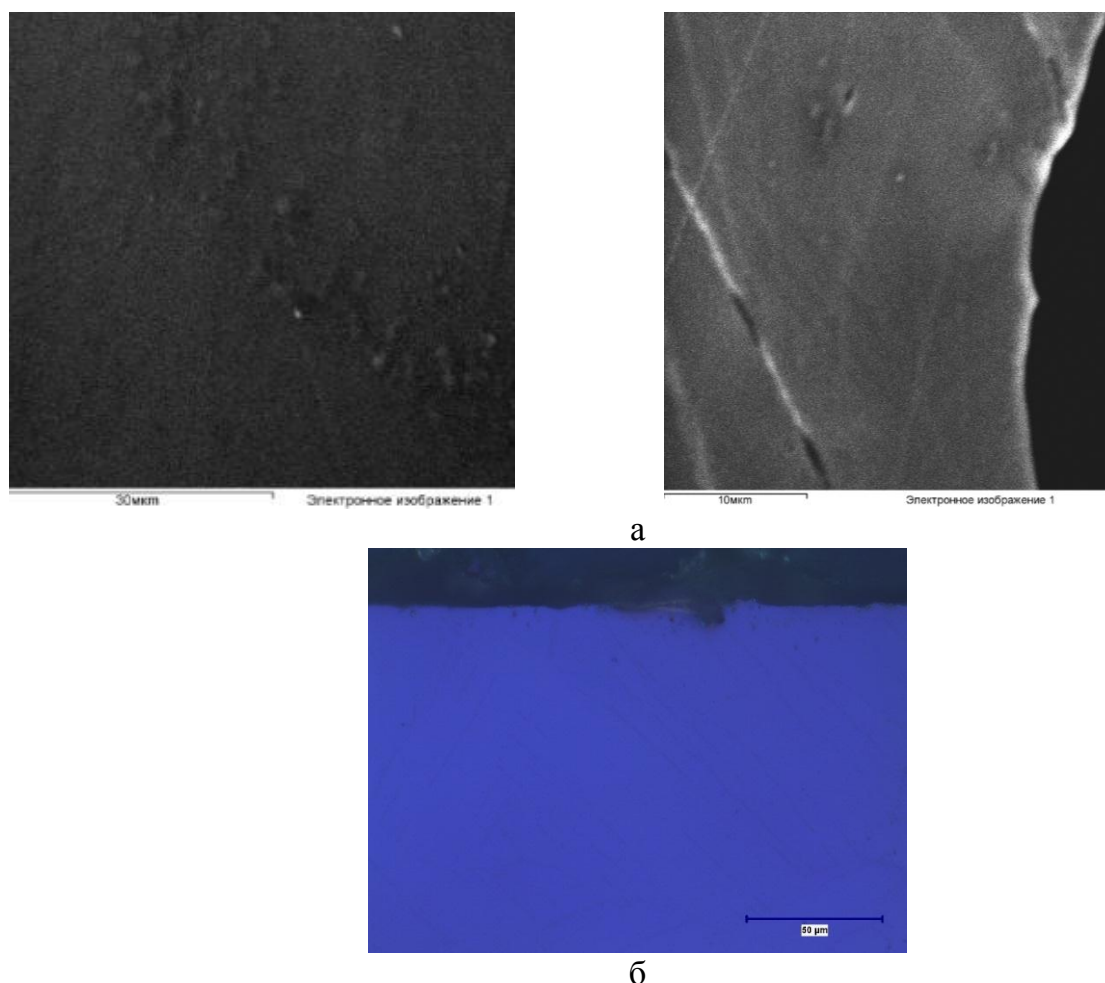


Рисунок 5.13 Увеличенные изображения титановой заглушки:
а – поверхности; б – поперечного шлифа в поляризованном свете

Если учитывать максимальные значения наводораживания, полученные импульсно-спектральным методом, то скорость увеличения содержания водорода в титановом листе анода будет соответствовать значению $0,33 \cdot 10^{-3}$ масс. % за один год. То есть, за необходимый срок службы анода - 25 лет, массовая доля водорода в защитном титановом листе возрастет на $8,25 \cdot 10^{-3}$ масс. %. С учетом данных исходной концентрации водорода в контрольном образце титана, к концу срока службы анода в накладном титановом листе массовая доля водорода будет соответствовать требованиям ГОСТ 19807 по максимальной концентрации водорода в полуфабрикатах из титана марки ВТ1-0 (0,01 масс. %).

Выводы по главе 5

1 Конструктивная защита ледостойкого анода от разрушающего воздействия льда может быть осуществлена путем установки на наружной поверхности изоляционной основы защитного листа из титана. При этом с целью исключения электрокоррозии защитного титанового листа величина напряжения на его поверхности при работе катодной защиты не должна превышать величину пробойного напряжения титана.

2 Установлено, что величина пробойного напряжения при анодной поляризации титана и его сплавов в морской воде зависит от их химического состава и чистоты и составляет для:

- сплава марки ПТ-3В – 4 В;
- титана марки ВТ1-0 – 9 В;
- титана марки ВТ1-00 – 10 В;
- йодидного титана – 13 В;
- анодированного титана марки ВТ1-0 – 21 В;
- титана марки ВТ1-0 с детонационным покрытием из смеси оксидов $Al_2O_3+5\%Cr_2O_3$ – не менее 36 В.

3 При разработке конструкции ледостойкого анода в работе рекомендовано изготовление защитного листа из технически чистого титана марки ВТ1-0. Для ограничения величины напряжения на защитном листе, он должен быть подключен к корпусу судна через цепочку диодов, которые должны открываться при напряжении не превышающем пробойное напряжение титана.

4 Исследования наводораживания накладных титановых листов анодов в натуральных условиях эксплуатации показали, что на их катодных участках не происходит образования хрупкого слоя гидридов титана. При нахождении титанового листа в электрическом поле анода существенного увеличения содержания водорода не происходит. Степень наводораживания катодной области накладного листа из титана не вызовет снижения его прочностных характеристик, то есть защита изоляционной основы от ледового воздействия будет обеспечена на весь требуемый срок службы анода.

Глава 6 ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

На основе результатов диссертационной работы созданы новые ледостойкие платино-ниобиевые аноды серии АКЛ (анод корпусной ледостойкий) со сроком службы не менее 25 лет, отвечающие специфике эксплуатации ледоколов, в том числе атомных, судов ледового класса и ледостойких морских сооружений для нефтегазодобычи на шельфе Арктических морей. Общий вид ледостойкого анода типа АКЛ-ЗМУ, предназначенного для установки на крупнотоннажных арктических судах высокой ледовой категории, в том числе, атомных ледоколах, представлен на рисунке 6.1

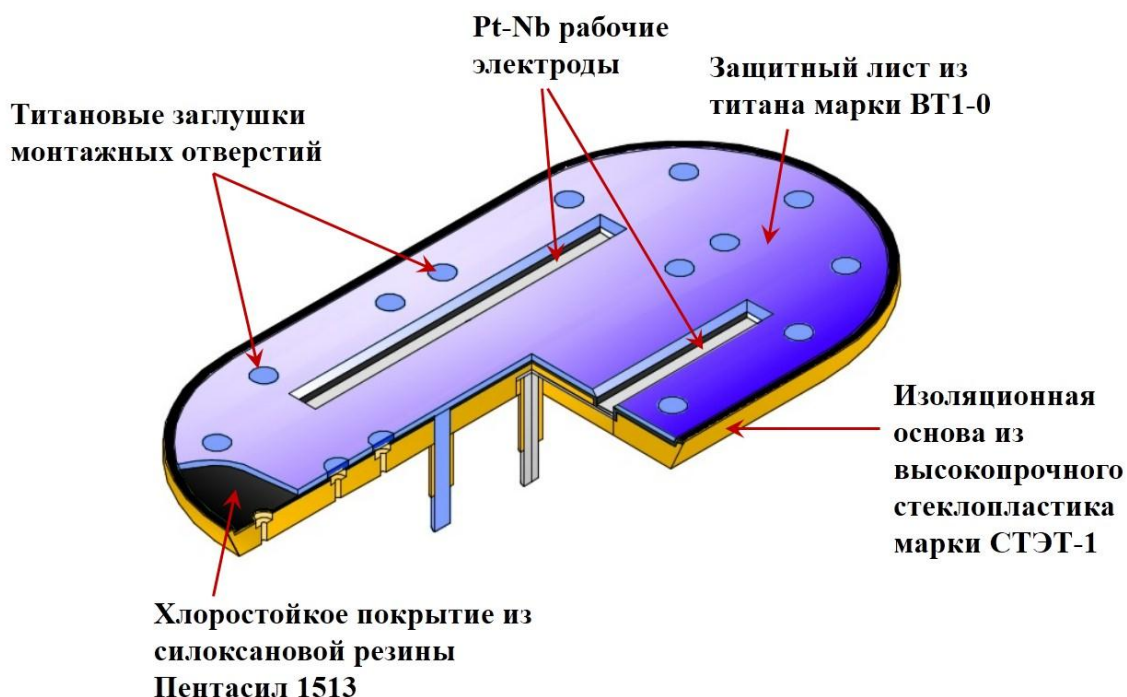


Рисунок 6.1 Общий вид ледостойкого анода типа АКЛ-ЗМУ

Технические характеристики созданных новых типов ледостойких анодов приведены в таблице 6.1.

Т а б л и ц а 6.1 *Технические характеристики ледостойких платино-ниобиевых анодов*

Тип	Размер и форма Pt-Nb рабочего электрода, мм	Защитный титановый лист	Ток, А*	Масса, кг	Габаритные размеры, мм
АКЛ-М	две полосы 250х15х3	нет	20	15,5	Ø500×45
АКЛ-2М	две полосы 500х15х3	нет	30	46,5	Ø900×45
АКЛ-2МУ	две полосы 500х15х3	есть	30	66	Ø900×45
АКЛ-3МУ	две полосы 750х15х3	есть	40	85	1380×800×45
* - значения номинального тока при удельной электропроводности морской воды 3,0 См/м					

Аноды типа АКЛ-М и АКЛ-2М с повышенной механической прочностью и химической стойкостью изоляционной основы из стеклопластика марки СТЭТ-1 предназначены для использования в системах катодной защиты судов ледового плавания и морских сооружений, эксплуатирующихся в ограниченных условиях ледового воздействия (объекты морской техники с категорией ледового усиления Ice1- Ice3, Arc4 – Arc6, Icebreaker6).

Аноды типа АКЛ-2МУ и АКЛ-3МУ с механически прочной и химически стойкой стеклопластиковой изоляционной основой, закрытой сверху защитным титановым листом, предназначены для катодной защиты ледоколов и морских платформ, эксплуатирующихся в районах со сплошными многолетними льдами (арктические суда и ледоколы, в том числе атомные, с категорией ледового усиления Arc7 - Arc9 и Icebreaker7 - Icebreaker9).

В ходе освидетельствования и проведенных испытаний подтверждено соответствие разработанных типов ледостойких анодов требованиям Российского морского регистра судоходства и получено свидетельство об их типовом одобрении.

Применение анодного материала, получаемого методом магнетронного напыления в вакууме платины на ниобиевые электроды, изготовление изоляционных основ анодов из высокопрочного композиционного химически стойкого полимерного материала, а также использование в конструкции анодов ледового исполнения накладного титанового листа защищено четырьмя патентами РФ [117-120].

В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны:

1 Технология изготовления ледостойких анодов, включая:

- технология магнетронного напыления платины на ниобиевую подложку (ТИ13-3-131-2013 «Опытно-промышленная инструкция по нанесению наноструктурированного платинового покрытия на ниобиевые электроды платино-ниобиевых анодов систем катодной защиты от коррозии», СТО-07516250-153-2013 «Нанесение наноструктурированного платинового покрытия на рабочие электроды платино-ниобиевых анодов систем катодной защиты от коррозии»);

- технология горячего прессования изоляционных основ (РД5.УЕИА.3488-2009 «Изготовление околоанодных изоляционных основ анодов систем катодной защиты от коррозии. Технологическая инструкция»).

2 Нормативно-техническая документация на изготовление и монтаж ледостойких анодов, включая:

- технические условия (ТУ5.394-11653-97 «Аноды типа АКЛ-М, АКЛ-2М» и АКЛ-2МУ», ТУ5.394-11980-2010 «Ледостойкий платино-ниобиевый анод типа АКЛ-3МУ»);

- сборочные чертежи (1869.04.64.00СБ (Анод АКЛ-М), 1869.04.70.00СБ (Анод АКЛ-2М), 1869.04.81.00СБ (Анод АКЛ-2МУ), 1869.04.76.00СБ (Анод АКЛ-3МУ));

- монтажные инструкции (ТИ 13-3-113-2010 «Монтаж анода типа АКЛ-2МУ на корпусе опорных блоков ледостойких стационарных платформ ЛСП-1, ЛСП-2 и ЦТП». Технологическая инструкция», ТУ13-3-140-2015 «Монтаж ледостойкого анода типа АКЛ-3МУ на корпусе атомного ледокола «50 лет Победы. Технологические указания», РД5.АЕИШ.3669-2016 «Монтаж анодов и электродов сравнения СКЗ на наружной обшивке корпуса плавучего дока. Технологическая инструкция»).

С использованием специально созданного и задействованного в экспериментальной базе ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» технологического оборудования, в том числе установки типа «Краудион Н5-09» для магнетронного напыления в вакууме платинового покрытия, организовано производство и поставка ледостойких платино-ниобиевых анодов предприятиям судостроительной промышленности.

По договору с АО «Производственное объединение «Севмаш» осуществлено изготовление и поставка анодов типа АКЛ-2МУ в количестве 112 штук для разработанной ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» системы катодной защиты от коррозии подводной части корпуса кессона морской ледостойкой стационарной нефтедобывающей платформы «Приразломная» (Рисунок 6.2) со сроком службы 25 лет и установленной на

месте постоянного базирования в Печорском море. Разработанная система катодной защиты прошла приемо-сдаточные испытания и успешно эксплуатируется с марта 2012 года.



Рисунок 6.2 Аноды типа АКЛ-2МУ, установленные на бортовой поверхности кессона МЛСП «Приразломная»

Ледостойкие аноды типа АКЛ-2МУ предусмотрены к установке в составе системы катодной защиты от коррозии наружной обшивки корпуса проектируемого ОАО «ЦМКБ «Алмаз» пограничного судна усиленного ледового класса Arc 7 проекта 23550.

Для замены устаревших ледостойких анодов типа АКК-М-4, установленных в 1992 году в составе катодной защиты при постройке а/л «50 лет Победы» (Рисунок 6.3) по договору с ФГУП «Атомфлот» ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» в 2015 году были изготовлены и поставлены 10 штук новых крупногабаритных ледостойких анодов типа АКЛ-3МУ (Рисунок 6.4).



Рисунок 6.3 Аноды типа АКК-М-4, установленные на подводной части корпуса а/л «50 лет «Победы» при его постройке



Рисунок 6.4 Аноды типа АКЛ-3МУ, изготовленные по договору с ФГУП «Атомфлот» для замены устаревших анодов типа АКК-М-4 катодной защиты а/л «50 лет «Победы»

С учетом результатов исследования по предотвращению электрокоррозии защитных титановых листов анодов, показавших высокую степень надежности диэлектрических свойств керамического покрытия из смеси оксидов $Al_2O_3+5\%Cr_2O_3$, было принято

решение о его испытании в натуральных ледовых условиях эксплуатации. Для этого в рамках поставки ФГУП «Атомфлот» на один из защитных титановых листов анодов было нанесено детонационным способом покрытие из смеси оксидов $Al_2O_3+5\%Cr_2O_3$ толщиной порядка 800 мкм (Рисунок 6.5). Для уменьшения силы трения керамического покрытия со льдом, была произведена его полировка.

При положительных результатах натуральных испытаний появится возможность отказаться от применения диодных цепочек, через которые защитные титановые листы подключаются к корпусу, что упростит конструкцию ледостойких анодов типа АКЛ-2МУ и АКЛ-3МУ и упростит их монтаж.



Рисунок 6.5 Анод типа АКЛ-3МУ с детонационным покрытием из смеси оксидов $Al_2O_3+5\%Cr_2O_3$

Для защиты от коррозии подводной части корпуса проектируемого ЦКБ МТ «Рубин» докового комплекса проекта 21490, предназначенного для эксплуатации в ледовых условиях, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» разработало систему катодной защиты, включающую разработанные по теме диссертации ледостойкие аноды типа АКЛ-2М в количестве 32-х штук.

Изготовлены и поставлены 12 анодов типа АКЛ-М (Рисунок 6.6) для систем катодной защиты двух строящихся для ВМФ морских буксиров ледового класса Arc4 проекта 23470 (по 6 анодов на корпус каждого буксира), предназначенных для эксплуатации в замерзающих морях.



Рисунок 6.6 Анод типа АКЛ-М для системы катодной защиты морских буксиров ледового класса Arc4 проекта 23470

Материалы и технологии, разработанные в диссертационной работе, используются также для повышения надежности анодов катодной защиты для обычных условий эксплуатации, к которым относятся аноды типа АУ-1М, АУ-2М и АУ-3М (Рисунок 6.7). При изготовлении анодов типа АУ, уже в настоящее время, используются рабочие электроды, получаемые напылением на магнетронной установке типа Краудион Н5-09 платины на ниобиевую подложку с толщиной платинового слоя 15 мкм и изоляционные основы из эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 с плакирующим слоем из хлоростойкой резиновой смеси марки Пентасил-1513, получаемых в процессе одновременного горячего прессования.

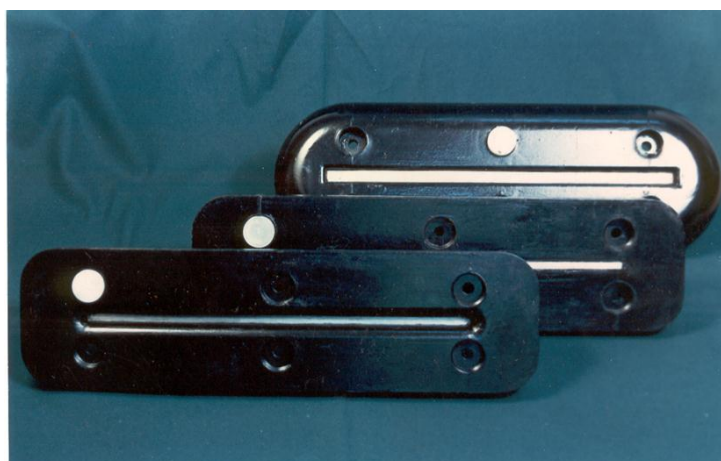


Рисунок 6.7 Аноды типа АУ-1М, АУ-2М и АУ-3М для обычных условий эксплуатации

Аноды общего назначения типа АУ в составе систем катодной защиты от коррозии и комплексных систем типа «Каскад» поставляются на большинство строящихся заказов для ВМФ, в том числе на корветы типа «Стерегущий», фрегаты типа «Адмирал Горшков», МРК типа «Буян» и др.

Выводы по главе 6

По результатам диссертационной работы:

1 Созданы ледостойкие платино-ниобиевые аноды для систем катодной защиты от коррозионно-эрозионных разрушений корпусов ледоколов, в том числе атомных, судов ледового класса и ледостойких морских сооружений для нефтегазодобычи на шельфе Арктических морей;

2 Разработана вся необходимая конструкторская и технологическая документация на изготовление и применение разработанных анодов;

3 Осуществлено внедрение разработанных ледостойких анодов в составе систем катодной защиты МЛСП «Приразломная», а/л «50 лет Победы», пограничного судна проекта 23550, морских буксиров проекта 23470 и др.;

4 Новизна технических решений защищена четырьмя патентами РФ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Разработана технология получения платинового слоя толщиной до 40 мкм на ниобиевых рабочих электродах длиной до 750 мм применительно к специально разработанной и задействованной в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» магнетронной установке типа «Краудион Н5-09».

2 Установлено, что платиновое покрытие, получаемое по технологии магнетронного напыления платины по сравнению с используемым ранее способом тепловой прокатки платиновой фольги, имеет следующие преимущества:

- меньшую в 3-4 раза скорость анодного растворения;
- большую в 2 раза твердость;
- плотную, компактную и мелкодисперсную структуру, в которой около 70 % кристаллитов имеют размер менее 200 нм и 16 % - менее 90 нм, а максимальный размер структурной составляющей - 700 нм (размер зерна в покрытии из прокатанной платиновой фольги составлял более 20 мкм);

- однофазное покрытие, состоящее только из кристаллитов платины с различной ориентацией граней (при тепловой прокатке основная фаза – интерметаллиды платины и материала подложки). При этом наибольшую группу составляют ориентировки серии плоскостей с кристаллографическим индексом (111);

- возможность получения платинового слоя без ограничения минимальной толщины (при тепловой прокатке минимальная толщина платины - 40 мкм).

3 Исследования показали, что платино-ниобиевые рабочие электроды с платиновым покрытием, получаемым на магнетронной установке «Краудион Н5-09», обеспечивают высокую надежность и работоспособность при поляризации анодным током плотностью 5000 А/м², соответствующей максимальной токовой нагрузке ледостойкого анода.

4 Предложен способ повышения химической стойкости изоляционных основ анодов из эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 к хлору и продуктам его взаимодействия с морской водой путем плакирования наружной поверхности защитным слоем из резины специального назначения.

5 Установлено, что в качестве плакирующего покрытия изоляционных основ наиболее подходящей по совокупности свойств химической стойкости к агрессивным реагентам электролиза морской воды, технологичности и стоимости являются резины на основе силоксанового каучука.

6 Создан новый высокопрочный химически стойкий композиционный электроизоляционный материал на основе стеклопластика марки СТЭТ-1 и силоксановой резиновой смеси типа Пентасил-1513, отличающийся от ранее применяющегося материала изоляционных основ ледостойких анодов типа АКК-М-4:

- увеличенной механической прочностью;
- большей химической стойкостью к активному хлору и кислороду.

7 Разработана технология изготовления высокопрочных и химически стойких изоляционных основ анодов, при которой формирование защитного хлоростойкого покрытия происходит в процессе совместного горячего прессования эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1 и силоксановой резиновой смеси типа Пентасил-1513.

8 Разработана конструктивная защита ледостойкого анода от разрушающего воздействия льда предусматривающая установку на наружной поверхности изоляционной основы защитного листа из титана. При этом с целью исключения электрокоррозии титанового листа величина напряжения на его поверхности при работе катодной защиты не должна превышать величину пробойного напряжения титана.

9 Установлено, что величина пробойного напряжения при анодной поляризации титана и его сплавов в морской воде зависит от их химического состава и чистоты и составляет для:

- сплава марки ПТ-3В – 4 В;
- титана марки ВТ1-0 – 9 В;
- титана марки ВТ1-00 – 10 В;
- йодидного титана – 13 В;
- анодированного титана марки ВТ1-0 – 21 В;

- титана марки ВТ1-0 с детонационным покрытием из смеси оксидов $Al_2O_3 + 5\%Cr_2O_3$ – не менее 36 В.

10 На основе созданных новых материалов разработаны ледостойкие платино-ниобиевые аноды типов АКЛ-М, АКЛ-2М, АКЛ-2МУ, АКЛ-3МУ, обеспечивающие срок службы систем катодной защиты от коррозии судов ледового плавания, ледоколов, в том числе атомных и нефтегазодобывающих платформ на шельфе арктических морей не менее 25 лет.

11 Осуществлено практическое применение новых ледостойких анодов в системах катодной защиты от коррозии объектов судостроения и нефтедобывающей промышленности, предназначенных для долговременной эксплуатации в условиях Арктики, таких как: морская ледостойкая стационарная платформа «Приразломная», атомный ледокол «50 лет Победы», два заказа морских буксиров ледокольного типа проекта 23470, а также включение усовершенствованных анодов ледового исполнения в проектную документацию пограничного судна ледокольного типа усиленного ледового класса Arc 7 проекта 23550, модульного плавучего дока проекта 21490 и еще трех заказов морских буксиров ледокольного типа проекта 23470.

12 Для увеличения надежности и эффективности работы систем катодной защиты судов обычных условий эксплуатации разработанные платино-ниобиевый анодный и высокопрочный химически стойкий электроизоляционный материалы включены в технологические инструкции получения анодов общего назначения типа АУ-1М, АУ-2М и АУ-3М и в настоящее время уже изготовлены и поставлены на строящиеся заказы.

13 На созданные в результате работы материалы и технологии их изготовления, а также конструкции ледостойких анодов типа АКЛ получены четыре патента РФ. Подтверждено соответствие разработанных типов ледостойких анодов требованиям Российского морского регистра судоходства и получено свидетельство об их типовом одобрении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Подоплёкин А.О. Арктика как объект геополитических интересов неарктических государств // Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Гуманитарные и социальные науки. - 2011. - № 2. - С.40-45.

[2] Россия возобновит экспедиции в Арктике. [Электронный ресурс]: Российская газета RG.RU, 11.05.2015. - URL: <http://www.rg.ru/2015/05/11/arktika-anons.html> (дата обращения: 05.07.15).

[3] В.Д. Каминский, О.И. Супруненко, В.В. Сулова, Т.Ю. Медведева. О стратегии освоения нефтегазовых ресурсов арктического шельфа и решении социально-экономических проблем северо-востока России // Труды 11-й Международной конференции и выставки по освоению ресурсов нефти и газа Российской Арктики и континентального шельфа стран СНГ (RAO/CIS Offshore 2013). - СПб.: ХИМИЗДАТ. - 2013.- С.40.

[4] Добыча нефти на Арктическом шельфе РФ увеличится в 5 раз к 2030 году. [Электронный ресурс]: Сообщения и материалы информационного агентства «РосБизнесКонсалтинг». - URL: <http://top.rbc.ru/economics/02/08/2012/662816.shtml> (дата обращения: 08.07.15).

[5] Н.Н. Бибииков, Е.Я. Люблинский, Л.В. Поварова. Электрохимическая защита морских судов от коррозии. - Л.: Судостроение, 1971. - С.19.

[6] [Там же, С.12]

[7] [Там же, С.165-200]

[8] [Там же, С.200-205]

[9] [Там же, С.166]

[10] [Там же, С.191]

[11] В.Я. Андросенко, И.О. Григоров, В.Б. Логинов и др. Исследование процессов электризации при динамическом взаимодействии лед-металл / Межвузовский сборник научных трудов «Радиофизические методы зондирования природных объектов». - Л.: ЛПИ, 1986. - С.85-91.

[12] Л.Г. Качурин, В.Я. Андросенко, В.Б. Логинов и др. Физико-химические процессы при механическом взаимодействии металла со льдом // Технология судостроения. – 1990. - №3. - С.22-24.

[13] Горынин И.В., Легостаев Ю.Л., Малышевский В.А. Конструкционные материалы для освоения углеводородных месторождений арктического шельфа // Судостроение. – 1999. - № 4. - С.54.

[14] И.В. Горынин. Конструкционные материалы для освоения арктического шельфа // Вестник Российской академии наук. – 1999. - Т. 69. - № 1. - С.12.

[15] К.К. Ованесьян, А.А. Харьков, В.Б. Логинов. «Исследования причин интенсивного коррозионного износа наружной обшивки корпусов ледоколов» // Технология судостроения. – 1990. - №3. - С. 15-18.

[16] Л. Цой, Ю. Легостаев, Ю. Кузьмин. Ледокол XXI века или ржавый утюг? // Морской флот. – 2014. - №4. - С.42-52.

[17] Климова В.А., Гоман Г.М., Суханов М. Я., Солодовникова Е.Г. Коррозия корпусов ледоколов и судов ледового плавания // Технология судостроения. – 1984. - № 5. - С. 93-99.

[18] Кузьмин Ю.Л. Особенности расчета систем катодной защиты судов ледового плавания и ледоколов // Технология судостроения. – 1990. - №3. - С.72.

[19] Материалы для судостроения и морской техники. Справочник под ред. Академика РАН И.В. Горынина. - СПб.: НПО «Профессионал», 2009. - Т. 2. - С. 588-625.

[20] [Там же, С.143-144]

[21] Кузьмин Ю.Л., Ставицкий О.А. Катодная защита наложенным током – современный высокоэффективный способ долговременной защиты судов и морской техники от коррозии // Судостроение. – 2012. - №4. - С. 46-51.

[22] Ю.Л. Кузьмин., В.Н. Троценко., Т.Е. Медяник., Г.В. Тарандо. Ледостойкие анодные узлы для систем катодной защиты от коррозии // Судостроение. – 2001. - №6. - С. 48-49.

[23] Разработка системы катодной защиты от коррозии подводной части наружной обшивки корпуса универсального атомного ледокола проекта 22220 / Технический отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по договору № 11/382518-2256 от 18.04.2008 г. с ОАО «ЦКБ «Айсберг». - СПб, 2009.

[24] В.С. Никитин, В.Н. Половинкин, Ю.А. Симонов и др. Развитие морской деятельности в российской Арктике // Арктика: экология и экономика. – 2015. - №2 (18). - С. 81-87.

[25] На судостроительных предприятиях // Судостроение. – 2015. - №3. - С. 3.

[26] «Проблемы коррозии и катодная защита судов и морских платформ в Канадской Арктике» / Сб. статей Международной конференции по предотвращению морской коррозии. – Лондон. – 1994. - 11-12 октября.

[27] Кузьмин Ю.Л., Поварова Л.В., Гранаткина Г.А. Катодная защита ледоколов и судов ледового плавания // Технология судостроения. – 1984. - № 5. - С. 64-67.

[28] И.Б. Щербакова, Л.А. Якубенко, А.П. Жук, А.Р. Якубенко. Ресурсные характеристики платино-титановых электродов в системах защиты судов от обрастания // Технология судостроения. – 1989. - №1. - С. 66-68.

[29] Девид Петерс. Коррозия в Канадской Арктике. Арктика-последний вызов / Материалы международной конференции «Предотвращение морской коррозии». – Лондон. – 1996. - С. 34-43.

[30] Катодная защита стальных вышек в Северном море // Р.Ж. «Коррозия и защита от коррозии» – 1992. - №6.

[31] Катодная защита в Арктических водах // «Mater.perform». –1991.- № 2. - V 30.

[32] Система защиты наложенным током для восстановления системы катодной защиты платформ в открытом море // Р.Ж. «Коррозия и защита от коррозии» - 1993. - №7.

[33] Каравашкин К.Б. «Cathelco» - поставщик современного оборудования для российских судов // Морской вестник. – 2014. - №2. - С. 58-60.

[34] Е.Я. Люблинский. Электрохимическая защита от коррозии. - М.: Metallurgia, 1987. - С. 96.

[35] А.С. Орыщенко, Ю.Л. Кузьмин. Создание электрохимической катодной и протекторной защиты от коррозии кораблей, судов и морских сооружений // Вопросы материаловедения. – 2014. - №2 (78). - С.171.

[36] Ю.Л. Кузьмин, В.Н. Трощенко. Новые анодные материалы для систем катодной защиты от коррозии на основе углеграфита // Вопросы материаловедения. – 2001. - №1 (25). - С. 80.

[37] Разработка новых анодных материалов и анодов на основе углеграфита и магнетита для систем катодной защиты от коррозии металлических и железобетонных сооружений, эксплуатирующихся в агрессивных природных и техногенных средах. Научно-технический отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по научному направлению «Функциональные и полимерные материалы» - Проект 5.3. – СПб. – 1999. - 56 с.

[38] Разработка технологии изготовления анодов из материалов, не содержащих драгоценных металлов, методом изостатического прессования для систем катодной защиты технических средств освоения Мирового океана, кораблей на консервации, плавучих доков и других плавсредств, эксплуатирующихся на стоянках. Технический отчет по теме 1776-90. ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - Ленинград, 1991. - С. 26.

[39] Рекламный проспект фирмы «Anotec». [Электронный ресурс]: URL: <http://www.anotec.be/modules/products/upload/SiliconIron-AnodesEng> (дата обращения: 25.09.15).

[40] Рекламный проспект фирмы «GCP». [Электронный ресурс]. URL: [http:// Impressed current anodes Silicon iron-general \(Fe/Si\) \(Fe/Si/Cr\) \(Fe/Si/Mo\)](http://Impressed%20current%20anodes%20Silicon%20iron-general%20(Fe/Si)%20(Fe/Si/Cr)%20(Fe/Si/Mo)) (дата обращения: 25.09.15).

[41] Рекламный проспект фирмы «Anotec». [Электронный ресурс]: URL: <http://www.anotec.com/articles/ArticleFiles/Art-16-Types-Sizes-Assemblies-Rev00.pdf> (дата обращения: 25.09.15).

[42] Рекламный проспект фирмы «Химсервис». [Электронный ресурс]: URL:<http://www.xn--b1aficzfe2a.com/anod/ferrosilidovyie-az/mendeleeevets-mm.html> (дата обращения: 26.09.15).

[43] Патент РФ №2178010. Способ изготовления магнетитовых анодов для системы катодной защиты от коррозии изделий различного назначения / Ю.Л. Кузьмин, Т.Е. Медяник, В.О. Лащевский, В.Н. Трощенко. - опубликовано 10.01.2002.

[44] Рекламный проспект фирмы «Cathodic Protection Co Limited»: [Электронный ресурс]. URL:<http://www.cathodic.co.uk/files/12472287882.3.2%20Graphite%20Anodes.pdf> (дата обращения: 25.09.15).

[45] Рекламный проспект фирмы «Ningbo yuxi cathodic protection materials co., ltd»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.yuxi-anode.com/products_detail/&productId=47.html (дата обращения: 27.09.15).

[46] Рекламный проспект фирмы «Corrpro»: [Электронный ресурс]: URL: [http://www.corrpro.co.uk/pdf/Anodes/Graphite/Graphite%20Anodes%20\(UK\).pdf](http://www.corrpro.co.uk/pdf/Anodes/Graphite/Graphite%20Anodes%20(UK).pdf) (дата обращения: 27.09.15).

[47] Рекламный проспект фирмы «Corrpro»: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.corrpro.co.uk/pdf/Anodes/Silicon%20Iron> (дата обращения: 28.09.15).

[48] Рекламный проспект фирмы «Corrpro»: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.corrpro.co.uk/pdf/Anodes/Lead-Silver/Lead%20Based%20Anodes.pdf> (дата обращения: 26.09.15).

[49] Рекламный проспект фирмы «Cathodic Protection Co Limited»: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cathodic.co.uk/files/124274966412184717382.3.1MagnetiteAnodes.pdf> (дата обращения: 25.09.15).

[50] Рекламный проспект фирмы «Cathelco»: [Электронный ресурс]. URL: http://www.cathelco.com/anode-types-_109_2_65.html (дата обращения: 28.09.15).

[51] Рекламный проспект фирмы «Cathodic Protection Co Limited»: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.cathodic.co.uk/files/12730729302.0%20Impressed%20Current%20Cathodic%20Protection%20Section.pdf> (дата обращения: 28.09.15).

[52] Рекламный проспект фирмы «Anotec»: [Электронный ресурс]. URL: [http://www.anotec.be/modules/products/upload/TIMMO-AnodesEng\(2\).pdf](http://www.anotec.be/modules/products/upload/TIMMO-AnodesEng(2).pdf) (дата обращения: 25.09.15).

[53] Фирм Рекламный проспект фирмы «Pipeline Maintenance Limited»: [Электронный ресурс]. <http://www.pipelinemaintenance.co.uk/data/Internal%20ICCP%20anode.pdf> (дата обращения: 26.09.15).

[54] Разработка новых анодных материалов и анодов на основе углеграфита и магнетита для систем катодной защиты от коррозии металлических и железобетонных сооружений, эксплуатирующихся в агрессивных природных и техногенных средах / Научно-технический отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по научному направлению «Функциональные и полимерные материалы» - Проект 5.3. - СПб, 2000. - 44 с.

[55] Разработка новых анодных материалов и анодных узлов для систем катодной защиты судов от коррозии, не содержащих драгоценных металлов, и с изоляционными основаниями из недефицитных, химически стойких и технологичных материалов / Технический отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по теме И-ХІ-769. - СПб, 1994. - 147 с.

[56] Исследование электрохимических характеристик материалов анодного комплекса и разработка анодных узлов для систем катодной защиты технических средств освоения Мирового океана (ПБУ и др.), атомных ледоколов III поколения и новых типов КДПП / Технический отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по теме И-ХІ-701. - Ленинград, 1989. - 170 с.

[57] Определение скорости анодных процессов на платиновом аноде в морской воде / Отчет п/я Р-6469 по договору №13-748р/2971. - Волгоград, 1985. - 71 с.

[58] Воробьева Г.Я. Химическая стойкость материалов в агрессивных средах химического производства. - М.: Химия, 1975.

[59] Антонов В.Н., Быстров В.И. и др. Окисно-рутениевые аноды на титановой основе при электролизе хлорида натрия в ваннах с диафрагмой // Химическая промышленность. – 1974. - №8. - С.600.

[60] Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. - Алма-Ата: «Наука» Казахской ССР, 1982.

[61] Елина Л.М., Гитнева В.М., Быстров В.И., Шмыгуль Н.М. Применение окисно-рутениевых анодов в хлоратном электролизе // Электрохимия. – 1974. – 10. - №1. - С.68.

[62] Система катодной защиты судов от коррозии. Материал фирмы «Corrintec Ltd» (Великобритания) // РЖ «Коррозия и защита от коррозии». – 2003. - №3. - (03.03-66.274).

[63] Защита стальных свай глубоководного причала в Лондоне. Материал фирмы «ВАС» (Великобритания) // РЖ «Коррозия и защита от коррозии». – 2003. - №3. - (03.03-66.275).

[64] Рыбин В.В. и др. Новые безокислительные технологии получения в инертной контролируемой среде каталитических материалов для ХИТ и уникальных биметаллических анодных материалов Pt-Nb с особо тонким слоем платины для систем катодной защиты судов от коррозии / Тезисы докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 1998. - Том 2. -С. 507.

[65] Небурчилова Е.Б., Касаткин Э.В., Каплан Г.И., Ждан П.А. Влияние кристаллографической структуры поверхности платины на ее электрокаталитическую активность и адсорбционные свойства в процессе электросинтеза пероксодисерной кислоты // Электрохимия. – 1989. - Т.25. - вып. 9. - С.1229.

[66] Фатюшин А.М., Седельников Н.Г., Небурчилова Е.Б., Касаткин Э.В. Эффекты текстуры в электролизе на платине. Использование платино-титановых и платино-ниобиевых текстурированных электродов в электротехнических устройствах // Производство, анализ и применение благородных, редких металлов и алмазов. Сборник научных трудов «ГИНАЛМАЗЗОЛОТО». – 1995. - №4.

[67] Данилин Б.С., Сыргин В.К. Магнетронные распылительные системы. - М.: Наука, 1982.

[68] Минайчев В.Е. Магнетронные распылительные устройства // Обзор по электронной технике. – 1989. - вып. 8. - сер.7.

[69] Кузьмин Ю.Л., Трощенко В.Н., Медяник Т.Е., Лащевский В.О., Седельников Н.Г. Электродные материалы для систем катодной защиты от коррозии судов и морских сооружений // Российский химический журнал. – 2009. - Том LIII. - № 4. - С. 62 – 69.

[70] Касаткин Э.В., Небурчилова Е.Б., Седельников Н.Г., Фатюшин А.М. Малоизнашиваемые аноды с текстурированным платиновым покрытием // Электрохимия. – 1992. - Т.28. - вып.5. - С. 675.

[71] Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. - М.Б. – 1986. - Т.12. - С. 3-60.

[72] Разработка требований и технического задания на проектирование и изготовление установки для нанесения нанотекстурированного платинового покрытия на ниобиевые электроды / Отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по теме 970128. - СПб, 2007. - 22 с.

[73] Ю.Л Кузьмин, В.Н. Трощенко, В.О. Лащевский, С.М. Смирнов. Нанотекстурированные платино-ниобиевые рабочие электроды для анодов систем катодной защиты судов от коррозии // Вопросы материаловедения. – 2012. - №1 (69). - С.114-119.

[74] Мигай Л.Л., Тарицына Г.А. Коррозионная стойкость материалов в хлоре и его соединениях. - М.: Металлургия, 1978. - С.119.

[75] Кузьмин Ю.Л., Трощенко В.Н. Новые материалы и конструкции анодных узлов для систем катодной защиты / Сб. защита морских судов от коррозии. - Л.: Судостроение, 1991. - вып. 22. - С. 27-29.

[76] Совершенствование технологии производства и разработка методов контроля качества анодов и анодных узлов, обеспечивающих их поставки отрасли и на экспорт, в том числе в составе систем катодной защиты судов, строящихся для инозаказчика. Разработка технологии изготовления новых типов биметаллических анодов / Отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по теме И-ХІ-735. - СПб, 1992. - 187 с.

[77] Разработка и внедрение новых анодных узлов повышенной эксплуатационной надежности для систем катодной защиты судов и кораблей, в том числе судов ледового плавания и ледоколов / Отчет предприятия п/я А-3700 по теме И-ХІ-647. - Ленинград, 1987. - С.13-14.

[78] Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы. Справочник. - М.: Химия, 1978.

[79] Бахарева В.Е. Создание судостроительных полимерных композиционных материалов антифрикционного и полифункционального назначения. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. - Ленинград, 1989.

[80] В.Е. Бахарева, Г.И. Николаев. Современные машиностроительные материалы. Неметаллические материалы / Справочник под общей ред. Академика РАН И.В. Горынина. - СПб.: НПО «Профессионал», 2012. - С.775-808.

[81] Изготовление изоляционных основ анодов типа АУ-1М, АУ-2М, АУ-3М и АКЛ-М из прессматериала СТЭТ-1-Т-11 / Технологическая инструкция ТИ 7-2009. - ЗАО «Полином», 2009. - 35 с.

[82] Швейцер Ф.А. Коррозия пластмасс и резин / Пер. с англ. под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. - СПб.: Научные основы и технологии, 2010. - 640 с.

[83] Бэйерсфорд Д. Крепление резины к металлу // Каучук и резина. - 1996. - №3. - С.3-7.

[84] Киселев В.Я. и др. Влияние природы иона электролита на прочность адгезионных соединений полимеров в водной среде // Каучук и резина. - 1994. - №3. - С.18.

[85] Кошелев Ф.Ф. и др. Общая технология резины. - М.: «Химия», 1978. - 528 с.

- [86] Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. - М.: «Химия», 1984. - 280 с.
- [87] Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. - М.: «Химия», 1986. - 264 с.
- [88] Девирц Э.Я. Бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства и применение. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1972. - 112 с.
- [89] Шилов И.Б., Хлебов Г.И. Вулканизация бутилкаучука при умеренных температурах // Каучук и резина. – 1985. - №3. - С.12.
- [90] Говоров О.А., Фролова А.Е. Свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1986. - 62 с.
- [91] Шетц М. Силиконовый каучук. - Л.: «Химия», 1975. - 192 с.
- [92] С.П. Новицкая, З.Н. Нудельман, А.А. Донцов. Фторэластомеры. - М.: Химия, 1988. - 240 с.
- [93] Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. - М.: «Химия», 1978. - 219 с.
- [94] Бэкман В., Швенк В. Катодная защита от коррозии. Пер. с нем. / Справ. изд. - М: Металлургия, 1984. - С. 204.
- [95] Л.В. Поварова, Е.А. Кащеева, Н.Н. Бибииков. Исследование анодной поляризации титана в морской воде // Труды ЦНИИТЭС. - Л.: Судостроение, 1973. - вып.136. - С.53-59.
- [96] Л.М. Якименко. Электродные материалы в прикладной электрохимии. - М.: Химия, 1977. - С.149.
- [97] ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки.
- [98] Разработка и внедрение новых анодных узлов повышенной эксплуатационной надежности для систем катодной защиты судов и кораблей, в том числе для судов ледового плавания и ледоколов / Технический отчет п/я А-3700 по теме И-ХІ-647. - СПб, 1987. - С. 80.
- [99] Г.Г. Бондаренко, Т.А. Кабанова, В.В. Рыбалко. Основы материаловедения. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - С. 365.
- [100] [Там же, С. 376].
- [101] Григорьев О.П., Замятин В.Я., Конрашов Б.В., Пожидаев С.Л. Справочник. Диоды. - М.: «Радио и связь», 1990.

[102] Седельников Н.Г., Орлов А.М., Подледнев В.М. Коррозионностойкие анодные материалы с текстурированным и пористым покрытием на основе МПГ // Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ. Третий международный симпозиум. - М.: МИРЭА, 2007. - С. 99-103.

[103] Н.С. Пенкин, В.Г. Копченков, В.М. Сербин и др. Гуммированные детали машин. 2-е изд. - М.: Машиностроение, 2013. - 245 с.

[104] Ю.В. Антипов, П.Г. Бабаевский, Ф.Я. Барадай и др., под. Ред. А.А. Кулькова. Машиностроение. Энциклопедия в сорока томах / Раздел II. Материалы в машиностроении. Неметаллические конструкционные материалы. Том II-4. - М.: Машиностроение, 2005. - С.394-401.

[105] С.Я. Грилихес, К.И.Тихонов. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. - Л.: Химия, 1990. - С.228-260.

[106] Н.Д. Томашов, В.Н. Модестова, А.Р. Якубенко и др. Титан как электродный материал в процессе электролиза морской воды // Технология судостроения. – 1984. - №5. - С.99-101.

[107] Н.Д. Томашов, В.Н. Модестова, А.Р. Якубенко и др. Исследование наводороживания и устойчивости титана при катодной поляризации в растворе хлорида натрия // Защита металлов. -1980. - Т.XVI. - №2. - С.113-119.

[108] Безлепкина Е.Б., Касаткин Э.В. Влияние кристаллографической структуры поверхности платины на ее электрокаталитическую активность в процессе электросинтеза пероксодисульфата аммония // Электрохимия. – 1988. - Т.24. - вып.2. - С. 223-226.

[109] РД 5.9555-74. Металлы и сплавы. Изготовление и травление металлографических микрошлифов с использованием комплексной лаборатории пробоподготовки фирмы АТМ.

[110] РД5.УЕИА 3226-98. Производственные сточные воды. Определение массовой концентрации тяжелых и токсичных металлов атомно-эмиссионным методом с возбуждением спектров в индукционной высокочастотной аргоновой плазме. Методика выполнения измерений.

[111] В.М. Матюнин, П.В. Быков, Р.Х. Сайдахмедов и др. Определение механических свойств и адгезионной прочности ионно-плазменных покрытий склерометрическим методом. - МИТОМ, 2002. - №3. - С.36-39.

[112] Бахарева В.Е., Конторовская И.А., Петрова Л.В. Полимеры в судовом машиностроении. - Л.: Судостроение, 1975.

[113] ГОСТ Р 55683-2013 Вода питьевая. Метод определения содержания остаточного активного (общего) хлора на месте отбора проб.

[114] Г.Я. Воробьева. Химическая стойкость полимерных материалов. - М.: Химия, 1981. - С.144-180.

[115] ТИ 13-3-131-2013. Опытнo-промышленная инструкция по нанесению наноструктурированного платинового покрытия на ниобиевые электроды платино-ниобиевых анодов систем катодной защиты от коррозии. Технологическая инструкция / Отчет ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по СЧ ОКР «Эльбрус». - отдельная брошюра. - СПб, 2013. - 19 с.

[116] И.Б. Щербакова, Л.А. Якубенко, А.П. Жук, А.Р. Якубенко. Ресурсные характеристики платино-титановых электродов в системах защиты судов от обрастания // Технология судостроения. – 1989. - №1. - С.66-68.

[117] Патент РФ №92662. Анодный узел для системы катодной защиты от морской коррозии металлических судов и сооружений / Ю.Л. Кузьмин, В.Н. Трощенко, А.В. Подшивалов и др. - опубликован 27.03.10.

[118] Патент РФ №76342. Анодный узел системы катодной защиты / Ю.Л. Кузьмин, Т.Е. Медяник, О.А. Ставицкий и др. – опубликован 08.04.08.

[119] Патент РФ №133129. Анод катодной защиты. / Ю.Л. Кузьмин, В.Н. Трощенко, О.А. Ставицкий и др. – опубликован 08.04.08.

[120] Патент РФ №98194. Анод для катодной защиты. / Ю.Л. Кузьмин, В.Н. Трощенко, С.М. Смирнов и др. – опубликован 10.10.10.

Приложение 1

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель генерального директора

Главный инженер ЦКБ МТ «Рубин»



В.А. Фролов

«19 10» 2016г.

АКТ

Внедрения результатов диссертационной работы Ставицкого Олега Александровича
«Исследование и разработка ледостойких анодов для систем катодной защиты от коррозии судов ледового плавания, ледоколов и морских сооружений для нефтегазодобычи на шельфе арктических морей»

На соискание ученой степени кандидата технических наук

В результате комплексных исследований, выполненных Ставицким Олегом Александровичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук, были разработаны новые ледостойкие аноды для долговременной работы систем катодной защиты от коррозии объектов морской техники, эксплуатирующихся в тяжелых ледовых условиях.

В АО «ЦКБ МТ «Рубин» при проектировании системы катодной защиты от коррозии наружной подводной поверхности корпуса кессона морской ледостойкой стационарной платформы «Приразломная» были использованы созданные в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» на основе результатов диссертационной работы Ставицкого Олега Александровича ледостойкие платино-ниобиевые аноды типа АКЛ-2МУ.

Применение этих анодов в составе системы катодной защиты позволило решить проблему обеспечения долговременной защиты от контактной коррозии места стыка плакированной стали ледового пояса и гомогенной стали основного корпуса кессона, а также защиты от коррозионно-эрозионных разрушений подводной части корпуса недокуемой МЛСП «Приразломная» в ледовых условиях Арктики на весь её срок службы равный 25 годам.


Проводимые в соответствии с инструкцией по эксплуатации систематические измерения параметров работы системы катодной защиты МЛСП «Приразломная» на месте постоянного базирования в Печерском море с марта 2012 года подтверждают эффективность её работы, что позволяет сделать вывод о надежности разработанных по теме диссертации ледостойких анодов и перспективности их применения в составе систем катодной защиты крупногабаритных металлоконструкций, предназначенных для длительной эксплуатации в условиях воздействия мощных льдов.

С учетом положительной работы катодной защиты МЛСП «Приразломная», для защиты от коррозии подводной части корпуса проектируемого ЦКБ МТ «Рубин» плавучего докового комплекса, предназначенного для эксплуатации в ледовых условиях, включены в проектную документацию новые ледостойкие аноды типа АКЛ-2МУ.

Главный технолог

Начальник ГГТ-201-зам. Главного технолога

Зам. Главного технолога

 А.Ю.Герварт В.Р.Костомаров И.Г.Лакеев


 УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер
 АО «ЦМКБ «Алмаз»
 К.Л. Голубев
 « » ноября 2016 г.

АКТ
 внедрения результатов диссертационной работы
 Ставицкого Олега Александровича

«Исследование и разработка ледостойких анодов для систем катодной защиты от коррозии судов ледового плавания, ледоколов и морских сооружений для нефтедобычи на шельфе арктических морей»


В результате комплексных исследований, выполненных Ставицким Олегом Александровичем в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидат технических наук, была разработана технология изготовления текстурированных платино-ниобиевых рабочих электродов, обладающих пониженной скоростью анодного растворения и более высокой износостойкостью. Эти рабочие электроды применяются в настоящее время во всех типовых анодах систем катодной защиты от коррозии корпусов судов и морских сооружений неограниченного района эксплуатации, включая арктическую зону.

АО «ЦМКБ «Алмаз» при проектировании систем катодной защиты от коррозии корпусов корветов пр.20380, спасательного судна пр.21300, а также ракетных катеров пр.12418 были использованы аноды типа АУ-3М с платино-ниобиевыми электродами, созданными в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» на основе результатов диссертационной работы Ставицкого Олега Александровича.

Результаты эксплуатации заказов указанных проектов позволяют сделать вывод об эффективности и надежности анодов с платино-ниобиевыми рабочими электродами, изготовленными по новой технологии и об их перспективном внедрении при проектировании современных кораблей и судов.

В настоящее время ледостойкие аноды типа АКЛ-2МУ включены в состав системы катодной защиты от коррозии подводной части корпуса проектируемого АО «ЦМКБ «Алмаз» судна ледового класса Arc 7 пр.23550.

Начальник отдела  С.А. Омеличев

Ведущий инженер  В.Г. Зимин