

Судовые энергетические установки

Научная статья

УДК 629.5.06

<http://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-2/55-61>

Н.В. Изотов, А.Д. Номеровский, И.Е. Вялый, А.Н. Минаев, У.В. Харченко, В.С. Егоркин, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

ИЗOTOV НИКОЛАЙ ВЛАДИМИРОВИЧ – аспирант, izotov_nv@dvfu.ru

МИНАЕВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ – д-р техн. наук, профессор, minaev.an@dvfu.ru

Политехнический институт

Дальневосточный федеральный университет

НОМЕРОВСКИЙ АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ – младший научный сотрудник,

nomerovskii.ad@outlook.com

ВЯЛЫЙ ИГОРЬ ЕВГЕНЬЕВИЧ – канд. хим. наук, младший научный сотрудник, igorvyal@gmail.com

ХАРЧЕНКО УЛЬЯНА ВАЛЕРЬЕВНА – канд. хим. наук, научный сотрудник, ulyana-kchar@mail.ru

ЕГОРКИН ВЛАДИМИР СЕРГЕЕВИЧ – канд. хим. наук, старший научный сотрудник,

egorkin@ich.dvo.ru

СИНЕБРЮХОВ СЕРГЕЙ ЛЕОНИДОВИЧ – д-р хим. наук, заместитель директора по научной работе, sls@ich.dvo.ru

ГНЕДЕНКОВ СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ – член-корреспондент РАН, директор, svg21@hotmail.com

Институт химии

Дальневосточное отделение Российской академии наук

Владивосток, Россия

Термическая стабильность защитного ПЭО-покрытия для судовых теплообменных аппаратов

Аннотация. Работа посвящена исследованию устойчивости к циклическим термическим воздействиям защитного покрытия, формируемого методом плазменного электролитического оксидирования и предназначенного для защиты судовых теплообменных аппаратов от коррозии. Проведено исследование изменений, происходящих в фазовом составе, морфологической структуре, электрохимических и механических свойствах покрытия, подвергнутого термоциклированию.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, ПЭО, рентгенофазовый анализ, РФА, электрохимия, температурные исследования, твердость

Для цитирования: Изотов Н.В., Номеровский А.Д., Вялый И.Е., Минаев А.Н., Харченко У.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Термическая стабильность защитного ПЭО-покрытия для судовых теплообменных аппаратов // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2022. № 2(51). С. 55–61.

Введение

Алюминий и его сплавы находят все более широкое применение как в морской технике для строительства корпусов судов, так и в судовой энергетике для изготовления различного судового оборудования, теплообменников, опреснительных установок, трубопроводов и других устройств. Благодаря способности образовывать в нормальных условиях прочную, химически инертную оксидную плёнку алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и во многих агрессивных средах. В нейтральных растворах солей коррозия алюминия зависит от природы аниона. В деталях и узлах теплообменников и контактных аппаратов алюминий используется как конструкционный материал наряду со сталями,

© Изотов Н.В., Номеровский А.Д., Вялый И.Е., Минаев А.Н., Харченко У.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., 2022

Статья поступила: 18.05.2022; рецензия: 23.05.2022, финансирование: исследование проведено при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-29-13020.

титановыми и медными сплавами. Наиболее широко алюминий и его сплавы применяются в пластинчато-ребристых теплообменниках.

Металлическое оборудование защищают различными методами, например: покрытие поверхности металла фосфатными и оксидными пленками (для алюминия применяют метод пассивирования [1] и анодирования); нанесение гальванических покрытий (комбинируют с неорганическими покрытиями); метод нанесения жаростойких защитных покрытий (плакирование дюралюминов [3], лакокрасочные покрытия); электрохимические методы противокоррозионной защиты (снижение агрессивности коррозионной среды, применение ингибиторов коррозии [2] (спирты, особенно многоосновные – этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, полифосфаты, поликарбоксильные аминокислоты), которые надежно защищают охлаждающие системы на нефтегазоперерабатывающих заводах, состоящие из различных стальных, медных, алюминиевых и других сплавов).

Метод плазменного электролитического оксидирования позволяет формировать на поверхности вентильных металлов и их сплавов многофункциональные защитные покрытия, обладающие повышенной коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью [4-6]. Покрытия, формируемые данным методом, могут быть перспективными для защиты от коррозии теплообменных аппаратов из сплавов алюминия. Поскольку элементы теплообменных аппаратов испытывают тепловые деформации, то предлагаемые для практической реализации покрытия необходимо исследовать на устойчивость к подобному типу воздействия. В работе приведены результаты исследования, направленного на установление термической устойчивости ПЭО-покрытия, формируемого в фосфатно-боратном электролите, на магнийсодержащем сплаве алюминия. Оценены морфологические изменения, электрохимические параметры, установлен механизм, обуславливающий снижение защитных свойств.

Материалы и методы

Для проведения плазменного электролитического оксидирования в качестве обрабатываемого материала был выбран алюминиевый сплав АМгЗ (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав алюминиевого сплава АМгЗ в % масс. [1]

Сплав	Химический состав								
	Al	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Cu	Cr
АМгЗ	94,85	3,10	0,40	0,40	0,50	0,20	0,15	0,10	0,30

Плазменное электролитическое оксидирование проводили в водном растворе электролита, содержащем 20 г/л Na_2SiO_3 , 10 г/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 2 г/л KOH , 2 г/л NaF .

ПЭО-покрытия формировали с использованием компьютеризированной установки с тиристорным источником питания ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4, подающей на обрабатываемое изделие поляризующий сигнал с частотой 300 Гц.

Исследование на циклическое воздействие смены температуры проводили со скоростью нагрева образцов 100 °С/мин, а охлаждения – 80 °С/мин. В диапазоне температур 25–300 °С изменений характеристик не отмечено, поэтому представлены результаты исследований, полученные для диапазона от 300 до 400 °С с шагом 25 °С. Количество циклов равно 20.

Морфологию ПЭО-покрытий исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Germany). СЭМ-изображения поверхности и поперечных шлифов ПЭО-покрытий получали при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15417$ нм) в фокусной геометрии Брэгга–Брентано. Сканирование проводили при 30 мА и 30 кВ в диапазоне 2θ от 10° до 90° со скоростью 0,02 °/с и временем экспозиции 10 с. Дифрактограммы анализировали с помощью программного обеспечения EVA в соответствии с базой эталонных данных PDF-2.

Электрохимические свойства образцов исследовали с применением электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Измерения проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3 %-ном растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода использовали платинированную ниобиевую сетку. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Исследуемая площадь поверхности образцов составляла 1 см².

Значения адгезионных характеристик покрытий на алюминиевых сплавах измеряли с помощью установки Revetest-RST. В результате тестирования определяли критическую нагрузку L_{c3} , при которой происходит полное истирание покрытия до подложки. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Данная методика соответствует международному стандарту ISO DIS 20502. Нагрузку увеличивали от 1 до 30 Н (0,5 Н/с) при постоянной скорости перемещения индентора типа Роквелла (алмазный наконечник конической формы с радиусом закругления 200 мкм), равной 2,5 мм/мин. Длина трека составляла 5 мм.

Значения твёрдости определяли по методу Бринелля (индентор-шар) на установке Revetest-RST при нагрузке 100 Н.

Результаты и обсуждение

Проведённое до и после циклического воздействия смены температуры измерение массы и толщины образцов не выявило изменений, что свидетельствует об отсутствии процесса доокисления материала покрытия в исследуемом диапазоне температур.

Микроскопические исследования морфологической структуры поперечных шлифов образцов с покрытиями позволили выявить характер изменений, происходящих с увеличением температуры (рис. 1). Циклическое воздействие температуры до 300 °С не влияет на сформированное ПЭО-покрытие – целостность покрытия осталась неизменной. Повышение температуры до 325 °С привело к появлению микротрещин в приповерхностной области и увеличению количества пор на границе раздела покрытие/подложка. Дальнейшее увеличение до 350–375 °С привело к появлению трещин сквозь все покрытие, росту числа пор на границе раздела покрытие/подложка и возникновению микротрещин между ними. При 400 °С ПЭО-покрытие начало отслаиваться от подложки.

При анализе данных, полученных в ходе исследования покрытий на адгезионную прочность, было выявлено, что образцы от исходного до образца, подвергнутого циклическому воздействию температуры, равной 325 °С, отличаются на 1–3 % по значениям критической нагрузки. Начиная с образца, обработанного при температуре, равной 350 °С, зафиксированы резкие изменения нагрузки L_{c3} (рис. 2).

По результатам тестирования наблюдается уменьшение нагрузки L_{c3} с 28 Н (у исходного образца – рис. 2а) до 9 Н (образец с ПЭО-покрытием, подвергнутый циклическому воздействию температуры, равной 350 °С – рис. 2б). При этом разрушения материала покрытия вдоль трека износа имеют когезионный характер.

Измерением твёрдости по Бринеллю [3] было выявлено, что твердость подложки (АМг3) соответствует паспортной – 450 МПа. Твердость исходного ПЭО-покрытия составила 692 ± 51 МПа. После циклического воздействия температуры 325 °С твердость ПЭО-покрытий незначительно увеличилась до 705 ± 57 МПа. Для образцов, подвергнутых воздействию температур от 350 °С до 400 °С, получить итоговое значение твердости данным методом невозможно в силу того, что происходит хрупкое разрушение поверхностного слоя ПЭО-покрытия с отслаиванием от подложки.

Данные по тестированию методом царапины и твердости по Бринеллю находятся в полном соответствии с выводами, сделанными на основании анализа СЭМ-изображений.

Дифрактограммы исходного ПЭО-покрытия и подвергнутого циклическому воздействию температуры 350 °С и 400 °С представлены на рис. 3.

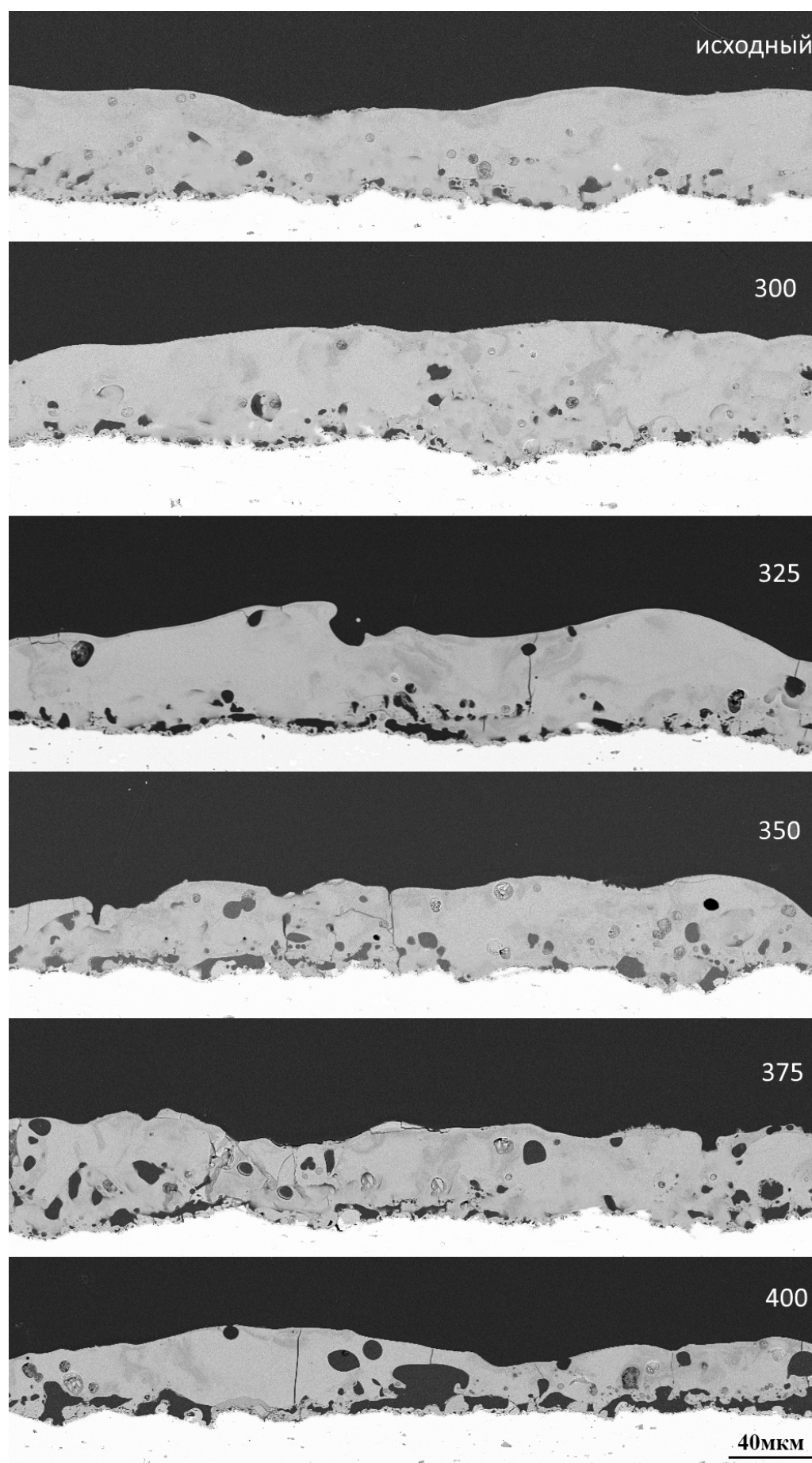


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных шлифов исследуемых образцов

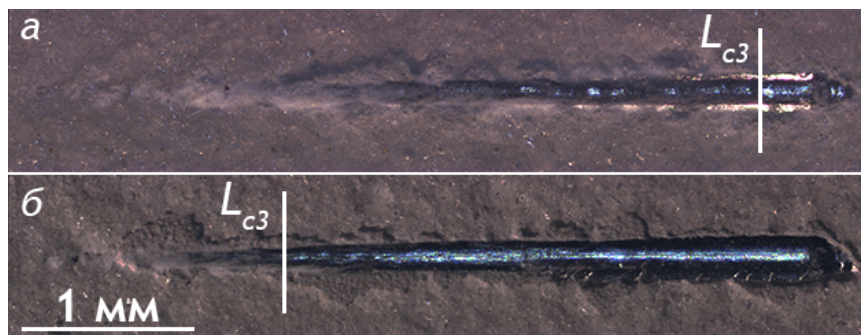


Рис. 2. Результат тестирования методом царапины:
а – исходный образец с ПЗО-покрытием; б – образец с ПЗО-покрытием, подвергнутый циклическому воздействию температуры 350 °С

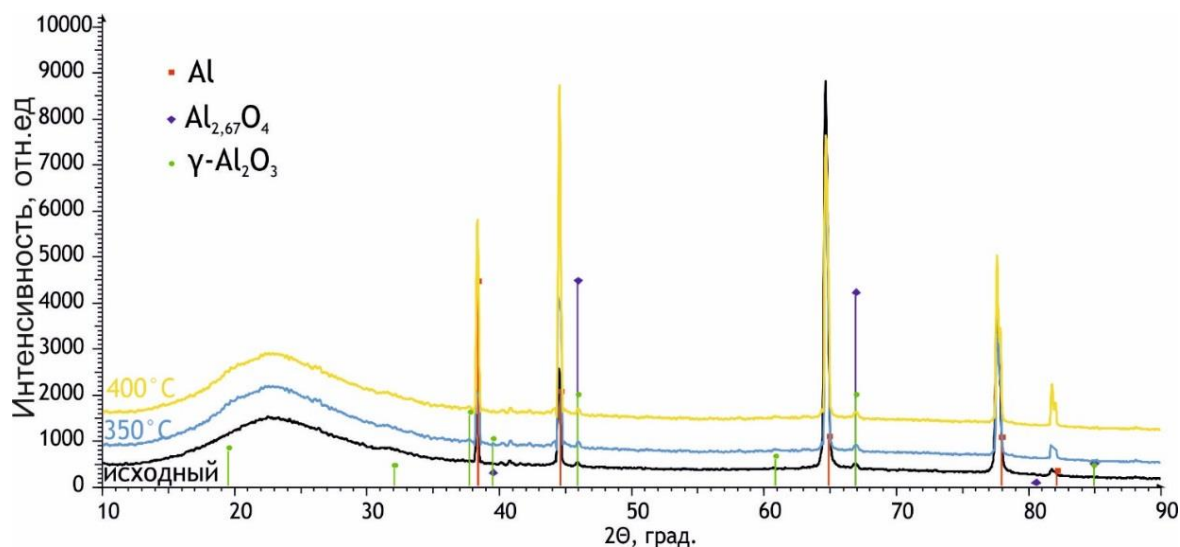


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, подвергнутых термоциклированию при различных температурах

В составе образцов выявлено наличие рентгеноаморфной фазы (15–30°). Аморфное гало не исчезает, в том числе и после циклирования при 400 °С. При этом зафиксированы изменения фазового состава. Для исходного образца характерно наличие фазы оксида алюминия $\text{Al}_{2,67}\text{O}_4$, которая после отжига переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данный фазовый переход сопровождается небольшим уплотнением кристаллической структуры (происходит уменьшение межплоскостных расстояний [7] (100) d_{400} и (110) d_{440} с 1,39665 Å до 1,39596 Å и с 1,97485 Å до 1,97269 Å соответственно). Это может объяснять фиксируемое увеличение значений твердости. Помимо этого, из-за данного процесса уплотнения кристаллической решетки происходят микродеформации покрытия, которые подтверждены СЭМ-изображениями. Интенсивности пиков, соответствующих алюминию (38,4°, 44,6°, 77,8° и 81,9°), увеличиваются, что косвенно указывает на разрушение защитного слоя, которое приводит к оголению части алюминиевой подложки.

Электрохимические характеристики исследуемых образцов были оценены методом потенциодинамической поляризации (рис. 4).

Значения плотности тока коррозии для исследуемых образцов, рассчитанные по потенциодинамическим поляризационным кривым, существенным образом различаются. А именно: исходное ПЗО-покрытие, так же как и образцы, термоциклируемые вплоть до температуры 300 °С, характеризуются значением плотности тока коррозии, равным $4,4 \cdot 10^{-8}$ А/см². С повышением температуры циклирования значения плотности тока коррозии последовательно растут: 325 °С – $7,4 \cdot 10^{-7}$ А/см², 350 °С и 375 °С – $8,1 \cdot 10^{-7}$ А/см², а при воздействии 400 °С – $8,9 \cdot 10^{-6}$ А/см².

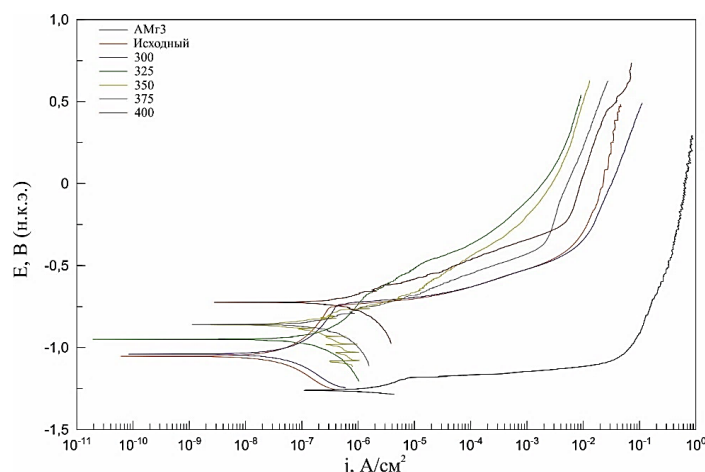


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые для исследуемых образцов, снятые в 3% NaCl

Заключение

В результате исследования установлено, что ПЭО-покрытие, формируемое в силикатно-боратном электролите, обладает стабильными прочностными и электрохимическими характеристиками вплоть до температуры 300 °С. При этом отличается повышенной коррозионной стойкостью ~20 раз относительно сплава без покрытия. А следовательно, данное ПЭО-покрытие можно рекомендовать для использования в теплообменных аппаратах в системе охлаждения, конденсации пара, а также в судовых опреснительных установках.

Следует отметить, что метод плазменного электролитического оксидирования, изменяя параметры режима оксидирования (коэффициент заполнения, плотность тока и напряжения формовки, соотношения плотностей анодного и катодного тока, а также применение так называемых «мягких режимов»), позволяет добиваться изменения химического состава и морфологической структуры ПЭО-слоя, что позволит создать в данном электролите покрытие, стабильное в температурных диапазонах, характерных для нагревающих теплообменных аппаратов.

Заявленный вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кузуб В.С. Анодная защита металлов от коррозии. Москва: Химия, 1983. 182 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы коррозии металлов. Ленинград: Химия, 1986. 144 с.
3. Фокин М.Н., Емельянов Ю.В. Защитные покрытия в химической промышленности. Москва: Химия, 1982. 256 с.
4. Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*. 2021;5(100121). doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100121.
5. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy using microsecond current pulses. *Surface and Coatings Technology*. 2018;334:29–42. doi.org/10.1016/j.surfcoat. 2017.11.025.
6. Egorkin V.S., Medvedev I.M., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov, A.S., Nadaraia K.V., Izotov N.V., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Atmospheric and marine corrosion of PEO and composite coatings obtained on Al-Cu-Mg aluminum alloy. *Materials*. 2020;13(2739). doi: 10.3390/ma13122739.
7. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs. *Physical Review B*. 2008; 77(12):024112. doi: 10.1103/PhysRevB.77.024112

Original article

<http://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-2/55-61>

Izotov N., Nomerovsky A., Vyaly I., Minaev A., Kharchenko U., Egorkin V.,
Sinebryukhov S., Gnedenkov S.

NIKOLAY V. IZOTOV, Post-graduate Student, izotov_nv@dvfu.ru

ALEXANDER N. MINAEV, Doctor of Engineering. Sciences, Professor, minaev.an@dvfu.ru
Polytechnic Institute

Far Eastern Federal University

ALEKSEY D. NOMEROVSKY, Junior Researcher, nomerovskii.ad@outlook.com

IGOR E. VYALY, Ph.D. Chemistry Sci., Junior Researcher, igorvyal@gmail.com

ULYANA V. KHARCHENKO, Ph.D. Chemistry Sci., Researcher, ulyana-kchar@mail.ru

VLADIMIR S. EGORKIN, Ph.D. Chemistry Sci., Senior Researcher, egorkin@ich.dvo.ru

SERGEY L. SINEBRYUKHOV, Doctor of Chemistry Sci., Deputy Director for Research, sls@ich.dvo.ru

SERGEY V. GNEDENKOV, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Director,
svg21@hotmail.com

Institute of Chemistry

Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences

Vladivostok, Russia

Thermal stabilities of a protective PEO coating for ship heat exchangers

Abstract. The work is devoted to the study of resistance to cyclic thermal effects of a protective coating, which is formed by the method of plasma electrolytic oxidation to protect ship heat exchangers from corrosion. The paper studies the changes occurring in the phase composition, morphological structure, electrochemical and mechanical properties of the coating subjected to thermal cycling.

Keywords: plasma electrolytic oxidation (PEO), X-ray diffraction (XRD), electrochemistry, temperature studies, hardness

For citation: Izotov N., Nomerovsky A., Vyaly I., Minaev A., Kharchenko U., Egorkin V., Sinebryukhov S., Gnedenkov S. Thermal stabilities of a protective PEO coating for ship heat exchangers. FEFU: School of Engineering Bulletin. 2022;(2):55-61. (In Russ.).

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.

The authors declare no conflicts of interests.

REFERENCES

1. Kuzub V.C. Anode protection of metals against corrosion. Moscow, Chemistry, 1983. 182 p.
2. Reshetnikov S.M. Corrosion inhibitors of metals. Leningrad, Chemistry, 1986. 144 p.
3. Fokin M.N., Emelyanov Yu.V. Protective coatings in the chemical industry. Moscow, Chemistry, 1982. 256 p.
4. Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*. 2021;5(100121). doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100121.
5. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy using microsecond current pulses. *Surface and Coatings Technology*. 2018;334:29–42. doi.org/10.1016/j.surfcoat. 2017.11.025.
6. Egorkin V.S., Medvedev I.M., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov, A.S., Nadaraia K.V., Izo-tov N.V., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Atmospheric and marine corrosion of PEO and composite coatings obtained on Al-Cu-Mg aluminum alloy. *Materials*. 2020;13(27390). doi: 10.3390/ma13122739.
7. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs. *Physical Review B*. 2008;77(12):024112. doi: 10.1103/PhysRevB.77.024112