

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)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2017

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель:

Кузьмин Юрий Львович доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Трусов Валерий Иванович доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный морской технический университет», заведующий кафедрой химии

Соминская Элеонора Владимировна кандидат технических наук, АО «Центральный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт морского флота», заведующая сектором защиты судов от коррозии

Ведущая организация: ФГУП «Крыловский государственный научный центр»

Защита диссертации состоится «7» июня 2017 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д411.006.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте:

<http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=15>

Автореферат разослан « » 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д411.006.01
Заслуженный деятель науки РФ
д.т.н., профессор



В.А. Малышевский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Активное развитие деятельности России в Арктической зоне определяет необходимость строительства нового поколения атомных ледоколов, судов ледового класса и стационарных ледостойких нефтегазодобывающих сооружений с длительным сроком эксплуатации в суровых природно-климатических условиях.

Специфические условия эксплуатации морских сооружений в условиях Арктики, когда на наружную обшивку одновременно воздействует морская вода и трущиеся мощные льды, приводят к возникновению интенсивных коррозионных и коррозионно-эрозионных разрушений, в связи с чем резко увеличивается шероховатость корпусов этих металлоконструкций. Негативным последствием этого является падение ледопроеходимости ледоколов на 30% и более, увеличение расхода топлива, возрастание давления движущегося ледового поля на стационарные ледостойкие платформы, а также увеличение объема доковых ремонтных работ и продолжительности докований.

Применение традиционных средств защиты от коррозии таких, как лакокрасочное покрытие или протекторная защита, в условиях истирающего и ударного воздействия льдов является малоэффективным. Единственно возможным способом долговременной антикоррозионной защиты подводной части корпусов арктической морской техники является электрохимическая катодная защита с внешним источником тока и специальными ледостойкими анодами.

Из ранее разработанных ледостойких анодов наибольшей надежностью обладает конструкция анода типа АКК-М-4, позволяющая обеспечить работоспособность систем катодной защиты от коррозии в ледовых условиях эксплуатации на срок до 10-12 лет.

В настоящее время требования заказчиков арктических сооружений к эксплуатационной надежности корпусных элементов и, в том числе, к анодам катодной защиты, значительно возросли. Новые ледоколы и суда ледового класса должны больше времени находиться в работе по прямому назначению и меньше простаивать в ремонтных доках. Строящиеся ледостойкие стационарные нефтегазодобывающие платформы рассчитываются на срок службы 25 и более лет, в течение которого их транспортировка и

постановка в док невозможна, а проведение ремонтных работ в ледовых условиях крайне затруднительно.

В связи с этим, актуальной задачей является разработка новых ледостойких анодов для систем катодной защиты со сроком службы в условиях Арктики не менее 25 лет.

Целью 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 решались следующие **задачи**:

1. Обобщение результатов натурных измерений и доковых обследований систем катодной защиты атомных ледоколов «Советский Союз», «Ямал», «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 разработка технологии их изготовления. Исследование скорости растворения при анодной поляризации в морской воде и физико-механических характеристик платинового покрытия, получаемого 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

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 структурированной 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 платино-ниобиевый анодный материал и технология получения магнетронным способом платинового покрытия с требуемой ориентацией граней кристаллов.

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

1 Разработаны ледостойкие платино-ниобиевые аноды типа 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 (*ТИ13-3-131-2013, СТО-07516250-153-2013*);

- технологию горячего прессования изоляционных основ (*РД5.УЕИА.3488-2009*).

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

- технические условия (*ТУ5.394-11653-97, ТУ5.394-11980-2010*);

- сборочные чертежи (*1869.04.64.00СБ, 1869.04.70.00СБ, 1869.04.81.00СБ, 1869.04.76.00СБ*);

- монтажные инструкции (*ТИ 13-3-113-2010, ТУ13-3-140-2015, РД5.АЕИШ.3669-2016*).

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.

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

Достоверность основных результатов, положений и выводов диссертации подтверждена:

- 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» (Санкт-Петербург, 2008г., 2009г., 2013г., 2016г.);

- Международная научно-техническая молодежная конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России», ФГУП «ВИАМ» (Москва, 2012 г.);

- 4-я и 5-я межотраслевые конференции «Антикоррозионная защита» (Москва, 2013 г., 2014 г).

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

Публикации

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 и стеклопластика марки СТЭТ-1 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;

- созданы конструкции новых ледостойких анодов и технологии 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».

Статьи и доклады по результатам исследований подготовлены автором диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы (120 наименований) и 2 приложений, изложенных на 201 странице машинописного текста, включая 61 рисунок и 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность разработки новых ледостойких анодов, обеспечивающих долговременную работу систем катодной защиты в ледовых условиях Арктики. Сформулированы цель диссертационной работы и решаемые задачи. Приведены основные положения, выносимые автором на защиту, представлена научная новизна полученных результатов и их практическая значимость.

В **первой главе** представлены результаты анализа доковых осмотров ледостойких анодов систем катодной защиты от коррозии атомных ледоколов «Советский Союз», «Ямал», «50 лет Победы и зарубежного опыта эксплуатации анодов ледового исполнения. На основе этого установлено, что конструкция отечественных анодов типа АКК-М-4 с защитным титановым листом в наибольшей степени отвечает требованиям надежности и эффективности в условиях воздействия мощных льдов, а для увеличения их срока службы до 25 лет 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.

Анализ электрохимических характеристик анодных материалов, используемых в судостроении и методов их изготовления показал, что для долговременной работы

ледостойких анодов следует применять платино-ниобиевые рабочие электроды, получаемые способом магнетронного напыления платины на ниобиевую подложку.

В части химической стойкости изоляционных основ установлено, что полимерные материалы, стойкие к хлору, имеют низкие прочностные характеристики и, наоборот, материалы, обладающие высокими прочностными свойствами, недостаточно хлоростойки. Поэтому, возможным путем создания высокопрочных и химически стойких изоляционных основ ледостойких анодов является использование стеклопластика марки СТЭТ-1, применяемого при изготовлении анодов катодной защиты для обычных условий эксплуатации судов и широко используемого в морском приборостроении. А принципиальное повышение его химической стойкости может быть достигнуто созданием плакирующего слоя полимеров, стойких к продуктам электролиза морской воды. По химической стойкости и требуемой технологичности, наиболее перспективными для использования в этом качестве были определены эластомеры, а именно, резины специального назначения.

Предотвращение при высоких токовых нагрузках анода электрокоррозии защитных листов из титана марки ВТ1-0 возможно путем повышения потенциала пробоя окисной пленки титановой поверхности. Для этого необходимо использование марок титана, содержащих меньшее количество примесных элементов по сравнению с титаном марки ВТ1-0, или модификация его поверхности.

Исходя из предложенных решений увеличения надежности и эффективности основных элементов ледостойкого анода сформулированы задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** приведены использованные в диссертационной работе методы исследований, включающие:

- определение физико-механических и электрохимических характеристик платино-ниобиевых рабочих электродов анодов, изготавливаемых способом магнетронного напыления платины на установке типа «Краудион Н5-09» (оптическая металлография, атомно-эмиссионный спектральный анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, гравиметрический анализ и EBSD анализ, склерометрия,

гальваностатический способ снятия поляризационных кривых, вдавливание алмазной пирамидки);

- изучение химической стойкости резин и разрабатываемого высокопрочного хлоростойкого композиционного материала на основе стеклопластика марки СТЭТ-1 для изоляционных основ анодов (изменение массы, механических свойств полимерных материалов и прочности связи резин в соединениях с металлами и стеклопластиком после воздействия хлора);

- определение поведения защитного титанового листа при его нахождении в электрическом поле анода, а также пробойного напряжения титана при анодной поляризации и наводораживания его катодных участков (снятие зависимостей $i-t$ при постоянном потенциале, способ вакуум-нагрева, импульсно-спектральный метод, вдавливание стального шарика и алмазной пирамидки).

В **третьей главе** приведены результаты исследований электрохимических и физико-механических характеристик платино-ниобиевых рабочих электродов, изготавливаемых методом магнетронного напыления на установке «Краудион Н5-09». Для сравнения характеристик использовались платино-ниобиевые рабочие электроды, получаемые применявшимся в последнее время методом тепловой прокатки платиновой фольги в среде аргона.

Установлено, что при магнетронном нанесении платиновое покрытие имеет в 3-4 раза меньшую скорость растворения при анодной поляризации в морской воде по сравнению с методом тепловой прокатки платиновой фольги (Рисунок 1). Полученные скорости анодного расхода платины в диапазоне рабочих токовых нагрузок ледостойкого анода позволили определить требуемую для 25 лет работы систем катодной защиты толщину платинового покрытия при магнетронном напылении, которая составила порядка 30 мкм.

Поляризуемость платинового покрытия, наносимого магнетронным способом, в морской воде интенсивно возрастает с увеличением анодной плотности тока до 500 A/m^2 , при которой потенциал платины устанавливается на уровне 2,1 В, после чего происходит монотонное возрастание потенциала с ростом тока. За 960 часов анодной

поляризации платино-ниобиевых образцов при плотности тока анода 5000 A/m^2 , соответствующей максимальной токовой нагрузке ледостойкого анода, величина потенциала платинового покрытия возрастала не более, чем до 2,5 В (Рисунок 2).

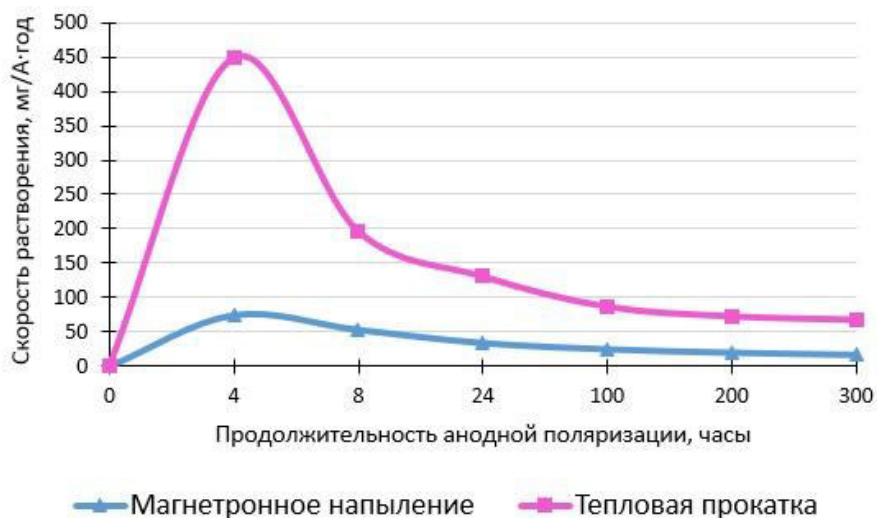


Рисунок 1 Влияние технологии нанесения платинового покрытия на скорость анодного растворения

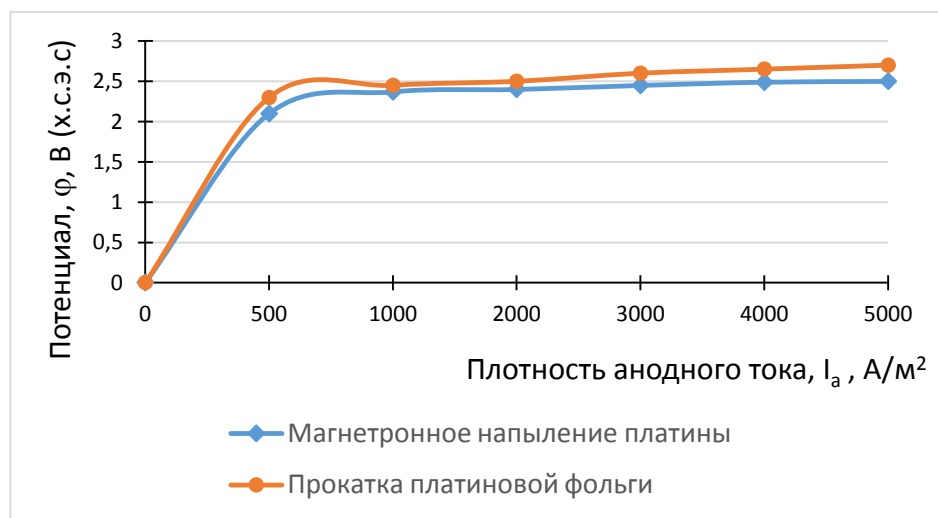


Рисунок 2 Поляризационные кривые образцов платинового покрытия

Исследования микроструктуры показали, что магнетронная установка «Краудион Н5-09» обеспечивает нанесение плотного и однородного платинового покрытия, состоящего только из одной фазы – кристаллов платины (при прокатке платиновой фольги образовывались интерметаллиды платины с материалом подложки). При этом формируется слой структурированной платины с преимущественно ориентированными гранями кристаллов с кристаллографическим индексом (111) (Рисунок 3). На

границе раздела платина-ниобий образуется малоструктурированный подслои платины толщиной 2-3 мкм без граничных дефектов, а при удалении от него более 3 мкм происходит четкая структуризация кристаллов платины столбчатого характера (Рисунок 4).

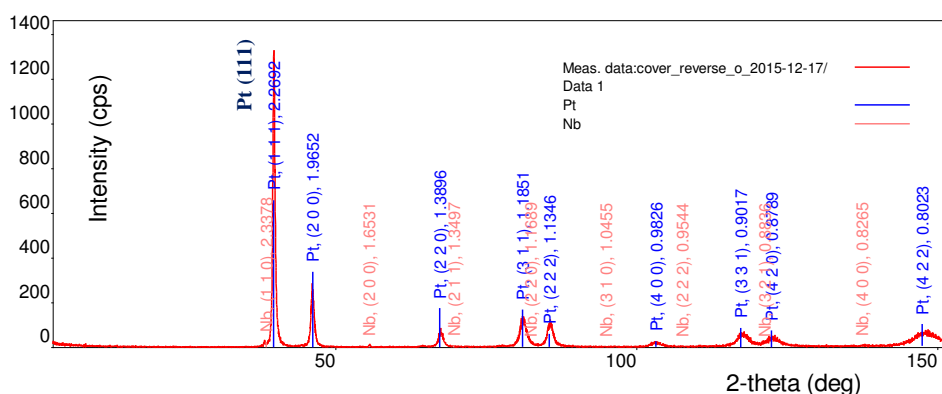


Рисунок 3 Полный дифракционный спектр при рентгеноструктурном анализе платинового покрытия, наносимого магнетронным способом

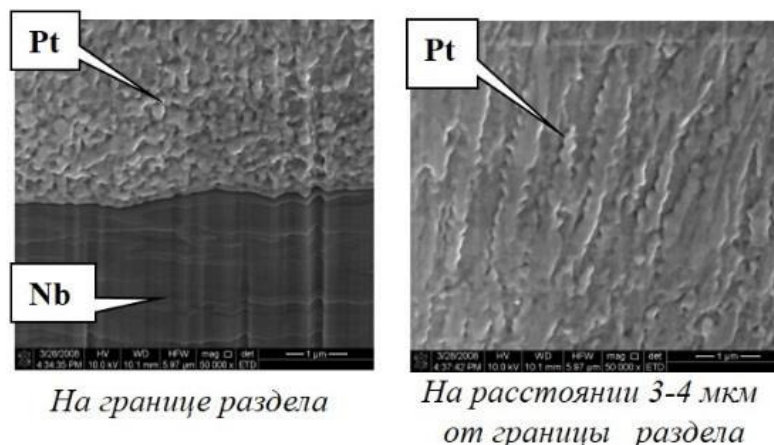


Рисунок 4 Микроструктура платинового покрытия при магнетронном напылении

Кристаллическая структура платинового слоя – мелкодисперсная со средним размером зерна 200 нм (размер зерна при прокатке платиновой фольги составлял более 20 мкм). Около 16 % от общего объема покрытия составляет минимальная структурная составляющая размером 90 нм, а количество самых крупных кристаллитов размером порядка 700 нм – не более 0,3 %. Характер границ между кристаллитами платинового покрытия следующий: около 9 % - малоугловые границы, а 33 % границы с углами разориентировок более 50°.

Более 60 % кристаллитов платины распределяются перпендикулярно ниобиевой подложке и имеют угол направления большой полуоси к внешней поверхности покрытия от 70° до 110°, а пик распределения приходится на угол 102°.

Форма зерен платины в среднем представляет собой значение отношения малой оси кристаллита к большой - $1/2$, а максимальное количество близких по форме зерен (более 23 %) имеют соотношение $3/5$.

Сравнительные исследования показали, что при магнетронном напылении платины микротвердость платинового покрытия в 2 раза выше, чем при тепловой прокатке платиновой фольги.

По данным склерометрических исследований установлено, что сила сцепления платинового слоя, наносимого на магнетронной установке - высокая, характер разрушения когезионный. При царапании покрытие истирается, но не отслаивается. Разрушение 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.

В процессе опытно-технологических работ применительно к магнетронной установке «Краудион Н5-09» разработана технология нанесения платинового покрытия толщиной 30 мкм и более, изготовлены рабочие платино-ниобиевые электроды и проведены их испытания при анодной плотности тока 5000 А/м^2 , соответствующей максимальной токовой нагрузке анодов ледового исполнения. По результатам испытаний установлено, что технология магнетронного нанесения платины позволяет изготавливать платино-ниобиевые рабочие электроды, обеспечивающие требуемые высокие эксплуатационные характеристики ледостойких анодов систем катодной защиты от коррозии.

В четвертой главе представлены результаты работ по созданию высокопрочного хлоростойкого электроизоляционного материала для изоляционных основ ледостойких анодов на основе эпоксидного стеклопластика марки СТЭТ-1.

Для увеличения химической стойкости стеклопластика марки СТЭТ-1 путем формирования хлоростойкого полимерного слоя, были проведены исследования по определению наиболее стойкого к продуктам электролиза морской воды типа резины. В качестве образцов были выбраны резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного

(СКН-40), этиленпропиленового (СКЭПТ), силоксанового (СКТВ), бутил (БК) - и фторкаучуков (СКФ-26), а также комбинации нитрильного с хлоропреновым каучуком и поливинилхлоридом.

Химическая стойкость резин определялась по изменению массы, изменению упругопрочностных свойств при растяжении и изменению прочности связи с металлом и стеклопластиком после выдержки в течение 3000 часов в хлорированной морской воде.

По результатам исследований лучшие показатели по сохранению внешнего вида и первоначальных характеристик после воздействия хлора были у образцов резин на основе силоксанового каучука. Изменение их массы не превысило +0,07 % (Рисунок 5а), падение прочности при растяжении составило не более 20 % от исходных значений (Рисунок 5б). Относительное удлинение при растяжении возрастало до 10%, а остаточное удлинение увеличивалось не более, чем на 30% от первоначальных характеристик (Рисунок 5в,г). Показатель остаточной адгезионной прочности силоксанового каучука в соединении с титаном составил 0,5.

После анализа отечественной химической промышленности для использования в качестве материала хлоростойкого покрытия изоляционных основ анодов была выбрана силоксановая резина Пентасил 1513 и проведены исследования ее химической стойкости. За 3000 часов выдержки в хлорированной морской воде набухание образцов резин не превысило 0,09 %. Показатель остаточных упругопрочностных свойств составил не менее 0,89, а остаточная адгезионная прочность крепления с титаном была на уровне 0,6.

У образцов стеклопластика марки СТЭТ-1 с формированным на поверхности плакирующим слоем силоксановой резины Пентасил 1513 после воздействия хлора изменение массы составило не более +0,49 %, в то время, как у контрольного образца СТЭТ-1 масса уменьшилась на 2,83 % и наблюдалось его расслоение по кромкам. Показатель остаточной адгезионной прочности резины Пентасил 1513 со стеклопластиком СТЭТ-1 составил не менее 0,75.

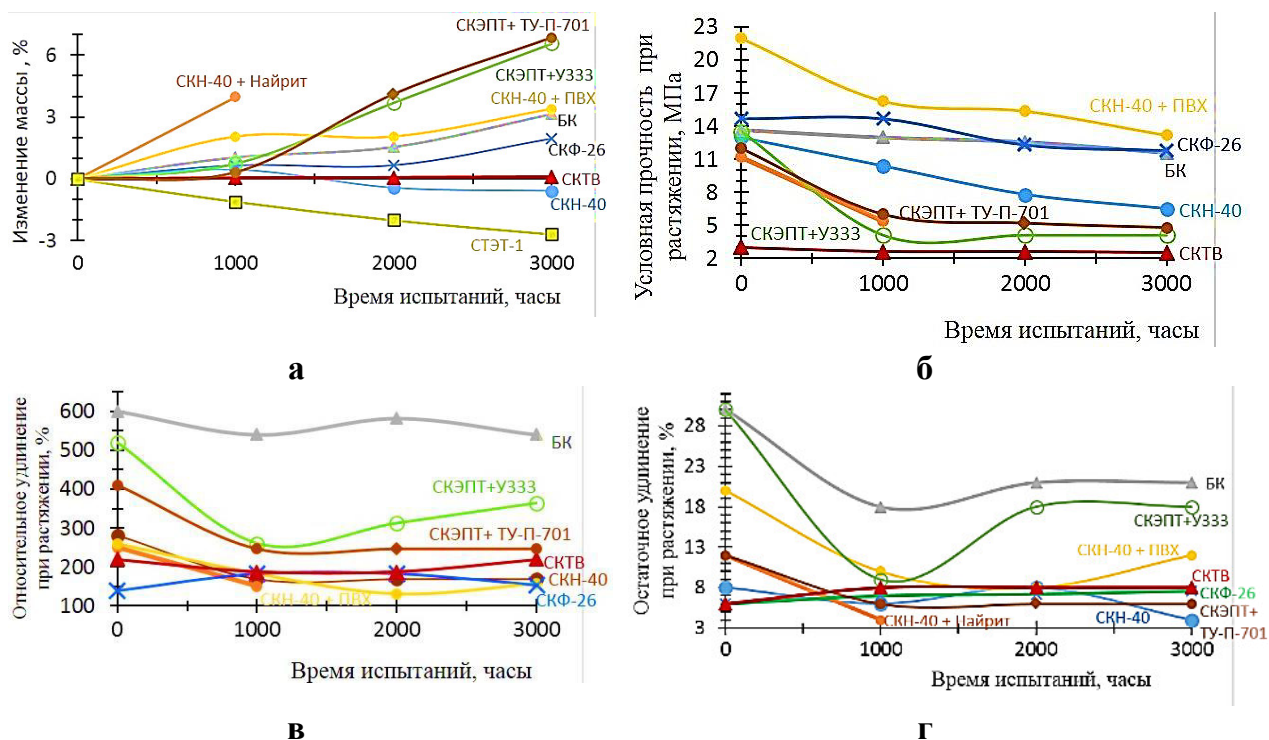


Рисунок 5 Изменение свойств резин после выдержки в хлорированной морской воде
 а - изменение массы; б - изменение условной прочности при растяжении;
 в - изменение относительного удлинения при растяжении;
 г - изменение остаточного удлинения при растяжении.

Определение механических свойств стеклопластика марки СТЭТ-1 показали следующее. Применение стеклоткани марки Т-11-92 на аминосилановом замазливателе, взамен стеклоткани марки ТР-07 на парафиновом замазливателе, использовавшейся при изготовлении изоляционных основ ледостойких анодов АКК-М-4, позволяет на 40 % повысить прочность стеклопластика, а также улучшить его химическую стойкость. После 3000 часов воздействия хлора показатель остаточной прочности стеклопластика марки СТЭТ-1 из стеклоткани марки ТР-07 составлял около 0,5 от исходных характеристик, при использовании стеклоткани марки Т-11-92 порядка 0,7, а с лакирующим слоем из силиконовой резины Пентасил 1513 эти показатели были не менее 0,91 от исходных значений (Таблица 1).

При разработке технологии получения высокопрочного химически стойкого композиционного электроизоляционного материала на основе эпоксидного стеклопластика СТЭТ-1 и силиконовой резиновой смеси Пентасил 1513 одним из требований являлась

возможность формирования хлоростойкого покрытия в процессе их одновременного горячего прессования.

Т а б л и ц а 1 Изменение механической прочности стеклопластика марки СТЭТ-1 после воздействия хлора

Механические свойства	Исходные механические свойства образцов		Показатель остаточных механических свойств образцов после 3000 часов выдержки в хлорированной морской воде		
	Стеклоткань ТР-07, парафиновый замазливатель	Стеклоткань Т-11-92, аминосилановый замазливатель	Стеклоткань ТР-07	Стеклоткань Т-11-92	СТЭТ-1 + плакировка (резина 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

Разработанный технологический процесс состоял из следующих операций: приготовление пропиточного лака; пропитка стеклоткани пропиточным лаком; раскрой пресматериала; подготовка резиновой смеси; подготовка оборудования; укладка материала в прессформу; прессование; механическая обработка. Прессование осуществлялось при следующем режиме: температура 155 ± 5 °С, давление 10 ± 1 МПа, время выдержки 120 минут.

Исследования полученных по данной технологии изоляционных основ проводились на электрохимическом стенде в составе анода типа АУ-1М, то есть изделие не просто находилось в хлорированной морской воде, а подвергалось непосредственному воздействию активного хлора, выделяющегося с платино-ниобиевого рабочего электрода. Испытания проводились в морской воде соленостью 35 ‰, при максимальной для ледостойких анодов плотности анодного тока 5000 А/м² в течение 3000 часов.

Полученные результаты показали, что изоляционные основы из высокопрочного хлоростойкого полимерного материала на основе стеклопластика марки СТЭТ-1 и силоксановой резины типа Пентасил 1513 обладают высокой химической стойкостью к агрессивным продуктам электролиза морской воды и соответствуют требованиям по сохранению диэлектрических свойств.

В пятой главе показано, что при использовании титанового листа в качестве конструктивной защиты изоляционной основы от ледового воздействия, в электрическом поле анода он становится биполярным электродом с узкой катодной областью вокруг рабочего электрода и более широкой анодной областью на удалении от него. При высоких токовых нагрузках на анодных участках возможно превышение потенциала пробоя окисной пленки титана и возникновение в этих местах электрокоррозионных разрушений.

В настоящее время эта проблема решается путем подключения титанового листа анода к корпусу сооружения через специальное компенсирующее устройство. Недостатком такого способа является снижение КПД анода, а также необходимость наличия у титанового листа контактного стержня и обеспечение в корпусе судна дополнительных сальников ввода.

Как показал анализ информации предотвращение электрокоррозии титана возможно путем увеличения пробойного потенциала его окисной пленки. В связи с этим были проведены исследования потенциала пробоя различных марок титана, в том числе после модификации их поверхности путем анодирования, термического оксидирования, лазерной обработки и нанесения детонационного покрытия. По результатам исследования было установлено следующее.

С увеличением чистоты титана потенциал пробоя возрастает с 4 В у титана марки ПТ-3В, содержащего 5% алюминия, до 13 В у чистого йодидного титана (Рисунок 6). Больше увеличение пробойного напряжения окисной пленки достигается при модификации титановой поверхности. При термическом оксидировании титана марки 3М, аналогичного по химическому составу титану марки ПТ-3В, потенциал пробоя увеличивается с 4 В до 11 В, а при анодировании титана марки ВТ1-0 эта величина изменяется с 9 В до 21 В. В случае детонационного напыления на титановую поверхность смеси оксидов $Al_2O_3+5\%Cr_2O_3$ пробоя окисной пленки не наступает даже при максимальном напряжении источника питания 36 В (Рисунок 7).

В связи с этим был изготовлен опытный образец ледостойкого анода с нанесенным на поверхность защитного титанового листа детонационным покрытием

из смеси оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{Cr}_2\text{O}_3$, предназначенный для испытаний в натуральных условиях при эксплуатации атомного ледокола «50 лет Победы».



Рисунок 6 Изменение потенциала пробы с увеличением чистоты титана



Рисунок 7 Изменение потенциала пробы при обработке титановой поверхности

В шестой главе показана практическая реализация результатов работы. На основе результатов диссертации созданы новые ледостойкие платино-ниобиевые аноды 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 (Таблица 2, Рисунок 8).

На базе технологического оборудования НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» организовано производство новых ледостойких платино-ниобиевых анодов для предприятий судостроительной и нефтегазодобывающей промышленности.

Т а б л и ц а 2 Технические характеристики новых ледостойких анодов

Тип	Размер и форма Pt-Nb рабочего электрода, мм	Защитный титановый лист	Ток, А*	Масса, кг	Габаритные размеры, мм
АКЛ-М	две полосы 250x15x3	нет	20	15,5	Ø500x45
АКЛ-2М	две полосы 500x15x3	нет	30	46,5	Ø900x45
АКЛ-2МУ	две полосы 500x15x3	есть	30	66	Ø900x45
АКЛ-3МУ	две полосы 750x15x3	есть	40	85	1380x800x45

* - значения номинального тока при удельной электропроводности морской воды 3,0 См/м

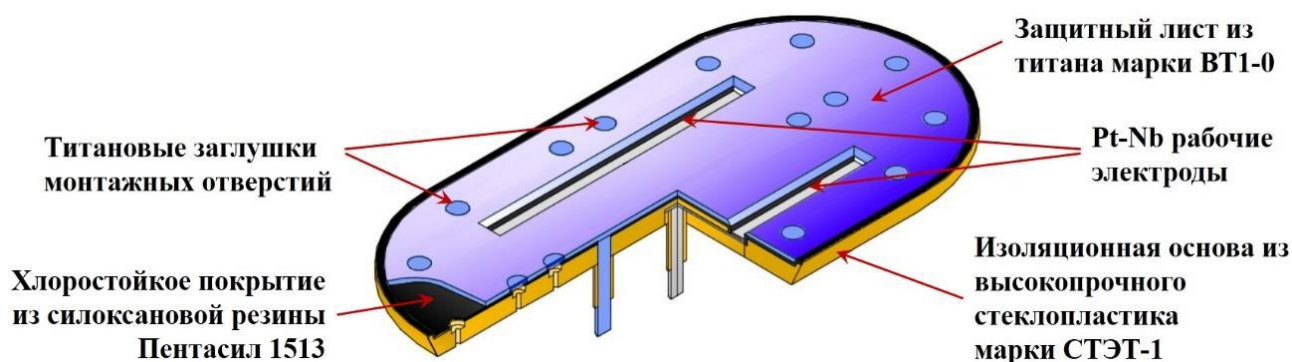


Рисунок 8 Общий вид ледостойкого анода типа АКЛ-3МУ

Осуществлено изготовление и поставка 112 анодов типа АКЛ-2МУ для системы катодной защиты от коррозии подводной части корпуса морской ледостойкой стационарной нефтедобывающей платформы «Приразломная», установленной на месте постоянного базирования в Печорском море. Система катодной защиты прошла приемо-сдаточные испытания и успешно эксплуатируется с марта 2012 года.

Для замены устаревших ледостойких анодов типа АКК-М-4, установленных в 1992 году в составе катодной защиты при постройке а/л «50 лет Победы», по договору с ФГУП «Атомфлот» осуществлена поставка 10 крупногабаритных ледостойких анодов типа АКЛ-3МУ.

Изготовлены и поставлены 12 анодов типа АКЛ-М для систем катодной защиты двух строящихся для ВМФ морских буксиров ледового класса Arc4 проекта 23470.

Осуществлено включение в проектную документацию системы катодной защиты патрульного судна усиленного ледового класса Arc 7 проекта 23550 ледостойких анодов типа АКЛ-2МУ, а также анодов типа АКЛ-2М для катодной защиты докового комплекса проекта 21490.

Разработанные в диссертационной работе анодный платино-ниобиевый и хлоростойкий электроизоляционный материалы, также применяются при изготовлении анодов катодной защиты для обычных условий эксплуатации, к которым относятся аноды типа АУ-1М, АУ-2М и АУ-3М.

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 НИЦ «Курчатовский институт» - 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, а максимальный размер структурной составляющей составляет 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 образовывались интерметаллиды материала покрытия и подложки). При этом наибольшую группу составляют ориентировки серии плоскостей (111);

- возможность получения платинового слоя без ограничения минимальной толщины (при тепловой прокатке минимальная толщина платины составляла 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 продуктам 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 его агрессивным продуктам взаимодействия с морской водой.

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 изоляцион-

ной 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 в условиях Арктики, 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.

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, 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 получены четыре патента РФ. Подтверждено соответствие разработанных типов ледостойких анодов требованиям Российского морского регистра судоходства и получено свидетельство об их типовом одобрении.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих научных трудах:

1. Ставицкий О.А., Кузьмин Ю.Л., Медяник Т.Е., Л.Д. Ротц. Катодная защита от коррозии подводной части корпуса а/л «50 лет Победы» с ледовым поясом из плакированной стали // Труды конференции молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - 2010. - С.92-96.

2. Ставицкий О.А., Кузьмин Ю.Л., Трощенко В.Н., Медяник Т.Е., Подшивалов А.В. Композиционный высокопрочный химически стойкий материал для изоляционных основ анодов систем катодной защиты судов от коррозии // **Вопросы материаловедения.** – 2012. – № 1 (69). – С.107 – 113.

3. 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.

4. Кузьмин Ю.Л., Ставицкий О.А. Система катодной защиты подводной части корпусов судов // Технадзор. – 2013. - №6 (79). - С.98–101.

5. Ставицкий О.А., Кузьмин Ю.Л. Нанотекстурированные платино-ниобиевые аноды с повышенными ресурсными характеристиками и работоспособностью для долговременной катодной защиты от коррозии корпусов судов и морских объектов нефтегазодобывающего комплекса // Сборник докладов Четвертой межотраслевой конференции «Антикоррозионная защита – 2013». - Москва. - 27.03.13. - ГК «Измайлово». - ООО «Интехэко». - С.48-52.

6. Орыщенко А.С., Кузьмин Ю.Л., Ставицкий О.А. и др. Долговременная электрохимическая защита от коррозионно-эрозионных разрушений недокуемых морских сооружений для нефтегазодобычи на шельфе Арктических морей // **Практика противокоррозионной защиты.** – 2013. - №2 (68). - С.30 – 42.

7. Ставицкий О.А. Влияние технологии изготовления на рабочие характеристики и качество платино-ниобиевых анодов систем катодной защиты от коррозии // Труды конференции молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2014. - С.87-94.

8. Кузьмин Ю.Л., Ставицкий О.А. Электрохимическая катодная защита от коррозионных и коррозионно-эрозионных разрушений корпусов атомных ледоколов и ледостойких морских платформ // Сборник докладов Пятой межотраслевой конференции «Антикоррозионная защита – 2014». – Москва. - 26.03.2014. - ГК «Измайлово». - ООО «Интехэко». - С.48-50.

9. Кузьмин Ю.Л., Подшивалов А.В., Ставицкий О.А. Параметры и опыт эксплуатации в арктических условиях систем катодной защиты от коррозионно-эрозионных разрушений корпусов атомных ледоколов // **Судостроение.** - 2015. - № 6. - С.33-38.

10. Кузьмин Ю.Л., Ставицкий О.А., Подшивалов А.В. Эффективность и параметры работы в арктических условиях системы катодной защиты от коррозионно-эрозионных разрушений корпуса а/л «50 лет Победы» с ледовым поясом из плакированной стали // **Вопросы материаловедения.** – 2016. - № 2(86). - С.127-136.

11. Ставицкий О.А., Кузьмин Ю.Л., Троценко В.Н. Новые ледостойкие платино-ниобиевые аноды для систем катодной защиты от коррозионно-эрозионных разрушений корпусов ледоколов и морских сооружений // **Вопросы материаловедения.** – 2016. - №2 (86). - С. 137-146.