ISSN 1733-8670

ZESZYTY NAUKOWE NR 10(82)
AKADEMII MORSKIEJ
W SZCZECINIE

IV MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA
EXPLO-SHIP 2006

А. Г. Валишин, А. П. Пимошенко

Разработка и исследование присадки нового типа

Ключевые слова: концентрация, коррозионно-эрозионное разрушение, магнитно-стрикционный вибратор, присадка к охлаждающей жидкости, химическое никелирование, цилиндровая втулка дизеля

Рассмотрены вопросы создания присадки для охлаждающей воды судовых дизелей на основе солей никеля. Защитные функции присадки реализуются в виде химического безтокового никелирования охлаждаемых поверхностей. В статье приведены результаты испытания присадки на стенде, оснащенном магнитно-стрикционным вибратором.

Development and Testing of a New Kind of Additive

Key words: concentration, corrosion-erosion destruction, cooling water additive, chemical nickeling, cylinder liner

The article considers the question of obtaining a new additive on the base of nickel salts for ship's diesel engine cooling water. The protective property of this additive results from chemical nickeling of surfaces to be cooled without using any power source. The article describes the results of testing the additive on a test rig equipped with a magnetostriction vibrator.

Введение

Анализ эффективности используемых в системах охлаждения дизелей присадок показал, все используемые в настоящее время присадки в полной мере не отвечают требованиям защиты охлаждаемых поверхностей. Присадки эмульгирующего типа, создавая относительно прочные поверхностные пленки, оказывают разрушающее воздействие на резиново-технические изделия. Ингибирующие присадки, оставаясь пассивными ко всем элементам системы охлаждения, не создают на защищаемых поверхностях прочных оксидных пленок. Таким образом, для комплексной защиты охлаждаемых поверхностей дизелей от коррозионно-эрозионного разрушения требуется создание новой присадки, сочетающей все положительные и исключающей отрицательные свойства используемых присадок. Важной характеристикой разрабатываемой присадки должна быть способность коагулирования растворенных в охлаждающей среде зародышей кавитации, с последующей дегазацией пузырьков воздуха и седиментацией твердых микрочастиц.

В связи с этим возникает необходимость создания такой присадки, которая, обладая высокими противокоррозионными свойствами, защищала бы металл от кавитационной эрозии, то есть осуществляла бы комплексную защиту теплообменных поверхностей систем охлаждения судовых дизелей.

Для достижения указанной цели, из целого ряда проанализированных методов, был выбран метод химического никелирования защищаемых поверхностей.

Исследование и разработка присадки нового типа

Никель широко применяется в качестве защитного покрытия и характеризуется хорошими механическими свойствами и стойкостью ко многим агрессивным средам. В электрохимическом ряду он занимает промежуточное положение: $\varphi_{Ni^{2+}|Ni} = -0{,}25$ В, поэтому он более благороден чем железо. На рисунке 1 представлена упрощенная форма диаграммы Пурбэ для никеля, из которой видно, что никель термодинамически устойчив в нейтральных и умеренно щелочных растворах и способен к пассивации путем формирования поверхностного слоя NiO или $Ni(OH)_2$. Причем особенно ценным качеством этой пассивной пленки является ее способность сохраняться в хорошем состоянии в сильно турбулентных и эрозионных условиях.

Большинство покрытий никеля для технических целей наносятся электроосаждением и служат для обеспечения сопротивления коррозии, эрозии и фреттингу. Механические свойства таких покрытий зависят от состава электролита, pH, плотности тока и температуры раствора. При промышленном применении эти параметры специально варьируются для того, чтобы получить определенное качество покрытий: твердость, прочность, пластичность и внутренние напряжения.

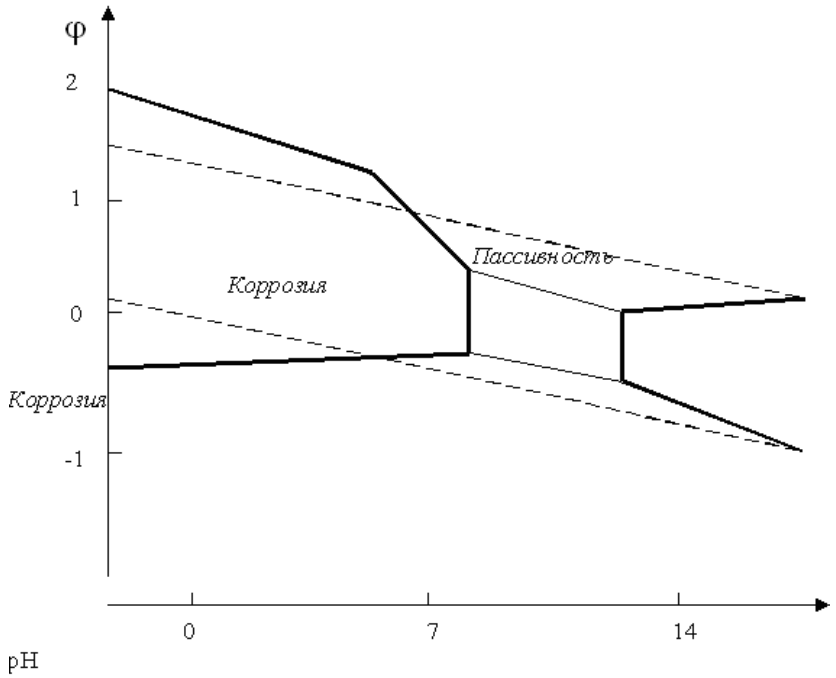

Рис. 1. Упрощённая форма Пурбэ для никеля
Fig. 1. Simplified form

Однако, в процессе эксплуатации двигателя нанесение гальванического покрытия невозможно, а осаждение никеля восстановлением из раствора присадки к охлаждающей жидкости представляется вполне реальным. В отличии от гальванического покрытия, в этом случае никель осаждается на защищаемую поверхность без применения внешнего электрического поля. Покрытие образуется путем восстановления ионов никеля из растворов при действии на них определенных реагентов. В качестве восстановителя может быть использован гидразин, гипофосфит натрия или борогидрид натрия. Главное преимущество данного метода состоит в том, что осаждение никеля идет при почти постоянной скорости по всей сложной форме поверхности деталей системы охлаждения. Тонкие

слои никеля имеют тенденцию к воспроизведению топографии основной поверхности, а более толстые проявляют эффект выравнивания (сглаживания) рельефа поверхности. Этот факт весьма важен для защиты поверхностей охлаждения дизелей, имеющих сложный профиль, а также местные эрозионные и коррозионные разрушения. Покрытия, полученные без наложения электрического тока, характеризуются хорошей адгезией, пластичностью, мелкокристаллической структурой, а также имеют преимущество по коррозионной стойкости и механическим свойствам перед другими методами защиты.

Учитывая, что кислые среды являются более агрессивными по отношению к черным металлам, для создания защитной присадки был разработан и запатентован щелочной состав ПВТУ-2002 (Присадка к воде теплоэнергетических установок.). Полученный патент на изобретение (№ 2192505 от 10.11.02 г.) определил состав присадки, в который вошли следующие компоненты: сульфат никеля, гипофосфит натрия, цитрат натрия, карбонат натрия, а также полиакриламид, в качестве поверхностно-активной добавки.

Цитрат натрия является катализатором реакции химического никелирования, одновременно, не допускающий выпадения в осадок основного компонента (сульфата никеля) при реагировании его с карбонатом натрия. Карбонат натрия введен в состав присадки для поддержания уровня pH среды в интервале 9 – 12, что обуславливает работу присадки в диапазоне пассивности железа. Функция полиакриламида заключается в том, что он, являясь гидрофобным поверхностно-активным веществом, повышает смачивание поверхностей и амортизирует гидравлические удары, возникающие в результате замыкания кавитационных пузырьков. Кроме того, он способствует их коагуляции и соответственно частичной дегазации охлаждающей среды, а также замыканию кавитационных пузырьков не на поверхности металла, а на некотором расстоянии от нее, что значительно снижает величину гидравлического давления на испытуемый образец. Введение органических поверхностно-активных добавок также позволяет значительно снизить пористость никелевого покрытия и улучшить его антикоррозионные свойства.

Реакция химического никелирования осуществляется при температуре жидкости 60 – 90°С, что практически совпадает с температурой охлаждающей жидкости в системах охлаждения дизелей при их работе.

Исследования разработанной присадки ПВТУ-2002 проводились на гидравлической установке, оборудованной магнитострикционным вибратором (МСВ). С помощью МСВ имитировались процессы кавитационных разрушений в гидросистеме при изменении различных параметров в соответствии с требованиями ГОСТ 30480-97 «Обеспечение износо-

стойкости изделий. Методы испытаний на износостойкость. Общие требования»

Лабораторный стенд для проведения ускоренных модельных испытаний, изображенный на рис. 2, включал генератор ультразвуковых колебаний УЗДН-1 (*1*), магнитострикционный вибратор МСВ-2 (*2*), испытательную камеру (*3*), расходомер жидкости LT-2-33 (*4*), расширительный бак (*5*), циркулярный насос UPS 25-40 (*6*), байпасный клапан (*7*) и нагревательный элемент (*8*).

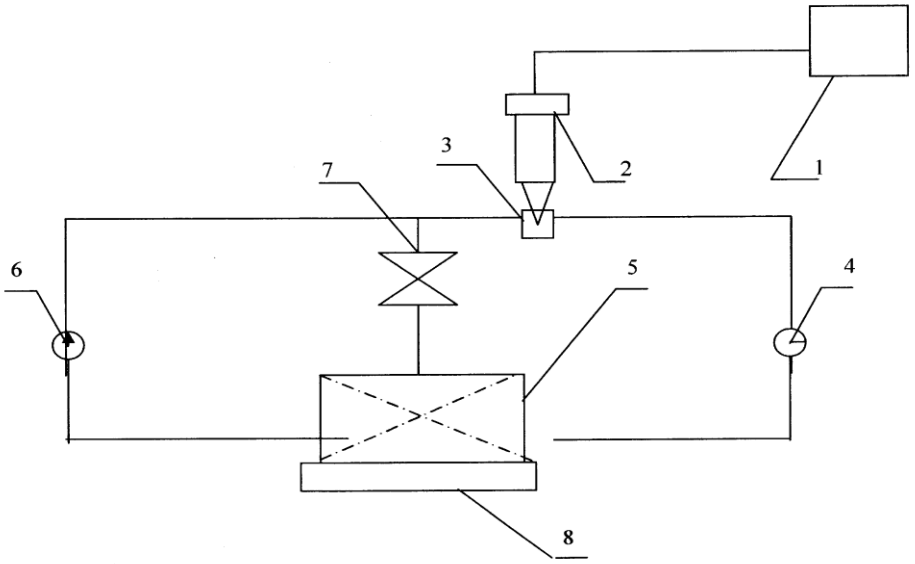

Рис. 2. Схема лабораторной установки
Fig. 2. Laboratory stand diagram

Лабораторные испытания проводились на образцах, изготовленных из серого чугуна СЧ-24, предварительно отшлифованных и обезжиренных.

Моделирование условий процессов изнашивания в системах охлаждения осуществлялось в испытательной камере, в которую помещались два испытуемых образца: «пассивный» и «активный». Активный образец посредствам резьбового соединения жестко закреплялся на концентраторе магнитострикционного вибратора, совершающего продольные колебания с частотой 22 кГц. Зазор между пассивным и активным образцами составлял 20 мм, что соответствовало величине зарубашечного пространства дизеля 4Ч 8,5/11, и рассчитывался по критерию подобия Рейнольдса:

$$\mathrm{Re} = (\upsilon \cdot d_{\text{экв}})/\nu,$$

где v – скорость потока охлаждающей жидкости; $d_{экв}$ – эквивалентный диаметр; υ – кинематическая вязкость). Таким образом, активный образец имитировал втулку цилиндра, а пассивный – стенку блока. Расход воды в контуре регулировался изменением частоты вращения насоса и контролировался расходомером жидкости.

Испытания образцов проводились при варьировании параметров охлаждающих сред. Диапазон варьируемых факторов приведен в таблице 1.

Оценкой эффективности использования присадки в эксперименте служила потеря массы образца за время одного опыта. Продолжительность опыта составляла 4 часа. Каждый опыт повторялся три раза.

Таблица 1

Варьирование независимых факторов в эксперименте
Independent factors in the experiment

Наименование независимого фактора	Обозначение	Уровень варьирования фактора	
		Нижний (–)	Верхний (+)
Концентрация присадки в растворе, % ПВТУ-2002	X_1	2	4
Расход охлаждающей жидкости, куб дм/ч	X_2	154	282
Температура охлаждающей жидкости, °С	X_3	60	80

Изменение массы образца при изнашивании регистрировалось путем взвешивания на аналитических весах ВЛР-200 г-М с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Зависимость скорости изнашивания активных образцов от концентрации исследуемых присадок при температуре 60 и 80°С и расходе охлаждающей жидкости 154 и 282 куб дм/ч отображена на графиках (рис. 3, 4).

Сравнение результатов эксперимента показало, что при концентрации присадки ПВТУ-2002 в интервале от 2 до 4% наблюдалось увеличение массы образцов в среднем на 83 мкг. Поверхность активных и пассивных образцов оставалась блестящей, следов коррозионно-эрозионных разрушений не наблюдалось. Этот эффект объясняется образованием на поверхности образцов равномерного никелевого покрытия.

Анализ кривых на рис 3, 4 показал, что введение присадки резко снижает скорости изнашивания активных образцов. Оптимальной концентрацией для присадки ПВТУ-2002 является 2,5 – 3%. Дальнейшее повышение концентраций не влияло на скорость изнашивания.

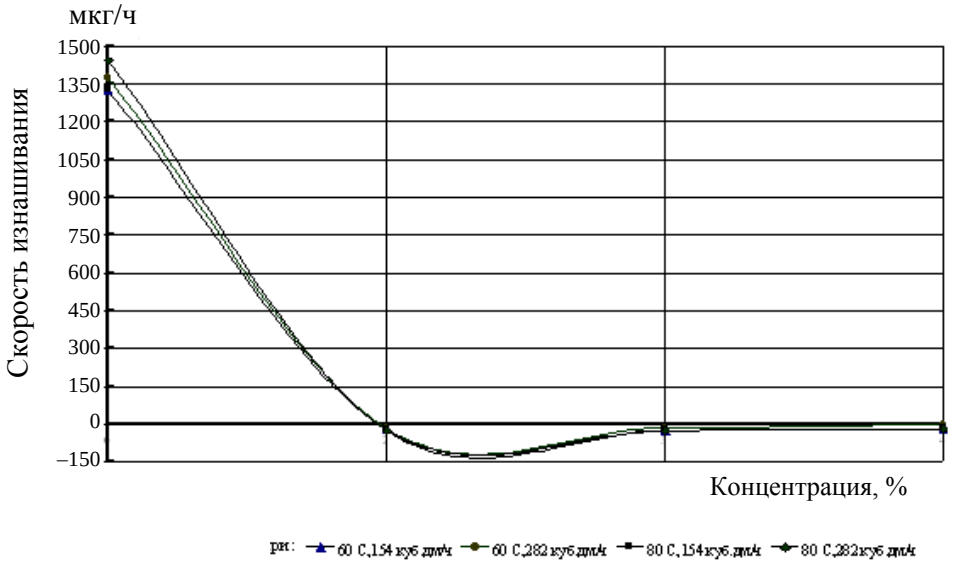

Рис. 3. Зависимость скорости изнашивания активного образца от концентрации присадки ПВТУ-2002

Fig. 3. Relation between the rate of wear of a tested element and PVTU-2002 additive concentration

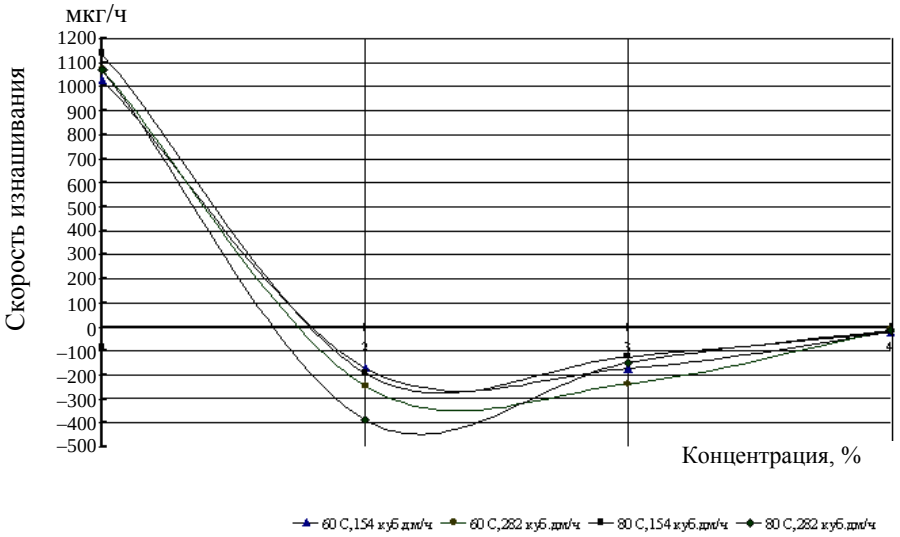

Рис. 4. Зависимость скорости изнашивания активного образца от концентрации присадки ПВТУ-2002

Fig. 4. Relation between the rate of wear of a tested element and PVTU-2002 additive concentration

Из рис. 3 видно, что повышение температуры до 80°С не повлияло на рабочие качества присадки ПВТУ-2002 при различных расходах охлаждающей жидкости. В ходе опытов также наблюдалось приращение массы образцов и отсутствие следов разрушений на их поверхности.

Кривые, характеризующие присадку ПВТУ-2002, лежат в отрицательной области графика, что соответствует приращению массы пассивных образцов. Максимальное приращение массы пассивного образца наблюдалось в 2%-ном растворе присадки при температуре 80°С и расходе охлаждающей жидкости 282 куб дм/ч. Это объясняется тем, что данные условия являются наиболее благоприятными для осуществления реакции химического никелирования. Однако, следует отметить, что при концентрациях присадки 3,5 – 4% приращение массы пассивного образца резко снижается, а дальнейшее увеличение концентрации присадки в растворе при таких условиях может привести к образованию избытка реагирующих веществ и выпадению в осадок металлического никеля.

При других сочетаниях условий проведения эксперимента приращение массы пассивных образцов было почти одинаковым, то есть осаждение никеля идет при постоянной скорости по всей поверхности образца.

Таким образом, проведенные лабораторные испытания на образцах позволили оценить высокие антиэрозионные свойства присадки ПВТУ-2002. Результаты исследований показывают высокую эффективность разработанной присадки и позволяют рекомендовать её для использования в системах охлаждения дизелей.

Wpłynęło do redakcji w lutym 2006 r.

Recenzent

dr hab. inż. Cezary Behrendt, prof. AM

Adresy Autorów

doc. dr inż. Aleksander G. Valishin
prof. dr hab. Aleksander P. Pimoshenko
Akademia Morska
ul. Malodiožnaja 6, 236029 Kaliningrad, Rosja