

УДК 620.193.27

М.В. Козлов, В.В. Андреев

СОЗДАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПЛАСТИН ДЛЯ РАЗБОРНЫХ ПЛАСТИНЧАТЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Показан способ повышения коррозионной стойкости теплообменных пластин пластинчатых теплообменников путем нанесения стойких металлических покрытий методом вакуумного напыления. Слои покрытий наносятся на промышленно изготавливаемые теплообменные пластины, выполненные из широко применяемых нержавеющей сталей марок AISI 304 и AISI 316. Проведены эксперименты по исследованию коррозионной стойкости пластин с защитными покрытиями в лабораторных и полевых условиях.

Ключевые слова: пластинчатый теплообменник, пластина, локальная коррозия, коррозионная стойкость, вакуумное напыление, защитный слой.

Введение

Разборные пластинчатые теплообменники имеют теплообменные пластины, изготавливаемые из широкого спектра металлических материалов. В табл. 1 приведен химический состав ряда материалов, применяемых для производства теплообменных пластин зарубежными производителями [1].

Таблица 1

**Химический состав некоторых материалов, используемых
для изготовления теплообменных пластин**

Материал пластин	Содержание химического элемента в материале, %										
	C	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	O	Ti
AISI 304	0,08		18-20		Осн				8-10		
AISI 316	0,08		16-18		Осн		2-3		10-14		
2205	0,02		22		Осн		3	0,2	6		
904L	<0,02		20	1,5	Осн		4,2		25		
254 SMO	<0,02		20		Осн		6,2		18		
C-276	<0,02	<2,5	14-16		4-7	<1	15-17		Осн		
Титан ASTM B265 Gr.1	<0,05				<0,1			<0,03		<0,1	Осн

Осн – основной элемент в материале

По экономическим соображениям наиболее часто используемыми материалами для изготовления теплообменных пластин являются нержавеющие стали AISI 304 и AISI 316. Нержавеющая сталь обладает хорошей пластичностью при ее формовке и достаточной стойкостью к коррозии для многих вариантов применений пластинчатых теплообменников. Но в ряде случаев, воздействие водных сред с повышенным содержанием хлорид-ионов приводит к коррозии нержавеющей сталей.

Основным типом коррозии нержавеющей сталей в водных средах при наличии хлорид-ионов для пластинчатых теплообменников является локальная коррозия. Она представ-

ляет собой образование язв на протяженных поверхностях и образование трещин в узких щелевых каналах.

Для водных сред с повышенным содержанием хлорид-ионов рекомендуется использовать для изготовления теплообменных пластин материалы с более высокой коррозионной стойкостью. Такими материалами являются нержавеющие стали с повышенным содержанием молибдена (904L, 254SMO), дуплексные нержавеющие стали (2205) и титан. В табл. 2 приведены предельные концентрации хлорид-ионов в воде, при которых локальная коррозия не возникает в зависимости от температуры водной среды для различных материалов теплообменных пластин.

Таблица. 2

Величины предельной концентрации хлорид-ионов для различных материалов пластин пластинчатых теплообменников

Температура °С	Материал пластин					
	AISI304	AISI316	2205	904L	254SMO	Титан
	Предельная концентрация Cl ⁻ в воде, мг/л					
30	350	900	12000	20000	35000	-
50	200	450	7500	11000	19000	55000
70	150	280	4800	5200	12000	18000
90	80	200	3100	4300	7700	10000

Указанные величины концентрации приведены для изделий, изготовленных из материалов толщиной от 3 мм и выше. При производстве теплообменных пластин пластинчатых теплообменников данные величины концентраций следует снизить в 3-5 раз для нержавеющих сталей по рекомендациям [1, 2] для предотвращения возникновения локальной коррозии. Это обусловлено тем, что типовые толщины теплообменных пластин большинства производителей лежат в диапазоне 0,5-0,7 мм. Также особенностью пластинчатого теплообменника является наличие большого количества узлов уплотнений резина/металл по периметру пластины. При усыхании уплотнительных прокладок происходит просачивание водной среды в подпрокладочное пространство. При испарении части жидкости в атмосферу в подпрокладочном пространстве образуется рассол с более высокой степенью концентрации хлорид-ионов. Что ведет к коррозионному растрескиванию под нагрузкой этого узла выполненного из нержавеющей стали.

Из всех приведенных материалов титан слабее всего подвержен таким типам коррозии и снижению концентрации хлорид-ионов для него производить не требуется.

Сравнивая стоимостные характеристики указанных ранее материалов, следует отметить, что в таблице они расположены по степени возрастания их цены. На сегодня соотношение стоимости титана к стоимости нержавеющей стали AISI 304 достигает десяти раз. Кроме того, для изготовления теплообменных пластин применяется титан особого качества Grade 1. Использование титана низкого качества типа Grade 2 или ниже ведет к увеличению количества брака при производстве теплообменных пластин до 15-30%. Такие высокие требования к качеству титана также увеличивают его дефицитность.

Недостатком же титана по отношению к нержавеющей стали является его худшие механические свойства. Применительно к теплообменной пластине это означает, что для ее изготовления потребуется исходный титановый лист большей толщины, чем лист из нержавеющей стали. В табл. 3 приведены величины максимального рабочего давления для некоторых теплообменных пластин, выпускаемых датской компанией «APV». Давления приведены в зависимости от типа материала пластины и ее толщины.

Таблица. 3

Величины максимального рабочего давления для некоторых теплообменных пластин

Тип пластины	Размеры пластины, мм	Толщина пластины, мм			
		0,5		0,6	
		AISI 304	Титан	AISI 304	Титан
Максимальное рабочее давление, МПа					
H17	268x918	1,15	0,86	1,71	1,13
N35	368x1200	1,15	0,81	1,51	1,13
A085	594x1747	1,90	0,98	2,38	1,46

Видно, что увеличение толщины титановой пластины должно происходить на 0,1-0,2 мм для достижения таких же прочностных свойств, как и для нержавеющей пластины. Таким образом, стоимости теплообменных пластин, выполненных из нержавеющей стали AISI 304 и титана и рассчитанных на одно и то же рабочее давление, могут отличаться друг от друга до 15 раз.

Однако для ряда случаев применений пластинчатых теплообменников, особенно в энергетике, желательно получить недорогую теплообменную пластину с высокой коррозионной стойкостью титана и механическими свойствами нержавеющей стали.

Основная часть

В настоящее время активно применяются различные способы нанесения защитных покрытий на металлические подложки методом вакуумного напыления [3-7]. Основным и наиболее изученным является метод дугового ионного напыления. При таком методе в вакуумной установке зажигается электрическая дуга и за счет этого с материала источника защитного покрытия выбиваются ионы металла. Под воздействием электрического поля поток ионов направляется к покрываемому изделию и внедряется в его поверхность. Первичная стадия процесса заключается во взрывлении поверхностного слоя, затем происходит насыщение поверхностного слоя металлом источника. При введении в процесс нанесения покрытия из защитного металла таких газов, как азот или углекислый газ будет образован слой содержащий нитриды или карбиды металла источника. Такие слои покрытия помимо коррозионной стойкости обладают еще и повышенной прочностью. Толщины наносимых слоев составляют 1-20 мкм, причем возможно нанесение многослойных покрытий с различными физико-химическими свойствами.



Рис. 1. Установка вакуумная напылительная УВН-4ЭД электродуговая

Таким образом, один из вариантов по решению задачи создания недорогой теплообменной пластины, стойкой к коррозии на уровне титана и обладающей хорошими механическими свойствами нержавеющей стали, заключается в нанесении защитного титанового или иного стойкого покрытия на пластину, изготовленную из нержавеющей стали AISI 304 или AISI 316.

Для проведения эксперимента по созданию теплообменной пластины с нанесенным защитным слоем были использованы пластины компании «Sondex» типа S14, изготовленные из нержавеющей стали AISI 316. Габаритные размеры пластины составляют 228x798 мм, толщина пластины 0,5 мм.

Нанесение защитного слоя производилось в выпускаемой серийно вакуумной установке УВН-4ЭД (см. рис. 1).

Выбор такой установки был основан на ее доступности для проведения эксперимента, возможности загрузки в нее плоских изделий большой протяженности и возможности использования в качестве источника нанесения защитного слоя разнообразных металлов. Технические характеристики установки приведены в табл. 4.

Таблица. 4

Технические характеристики установки УВН-4ЭД

Производительность установки	м ² /цикл	1,7
Длительность цикла	ч	1,5
Наибольшие размеры напыляемого изделия	мм	1200x700
Рабочее давление в камере перед напылением	Па	$6,7 \times 10^{-3}$
Потребляемая мощность	кВт	26
Расход охлаждающей воды	л/ч	1300
Габаритные размеры	мм	3350x4400x2080
Масса установки	кг	3500

Такая установка предназначена для нанесения покрытий на металлические и стеклянные листы только с одной стороны. Для обеспечения возможности нанесения покрытия на обе стороны теплообменной пластины в установке было размещено устройство, вращающее пластину вокруг своей оси. Вращение пластины также обеспечило равномерность наносимого слоя защитного металла.

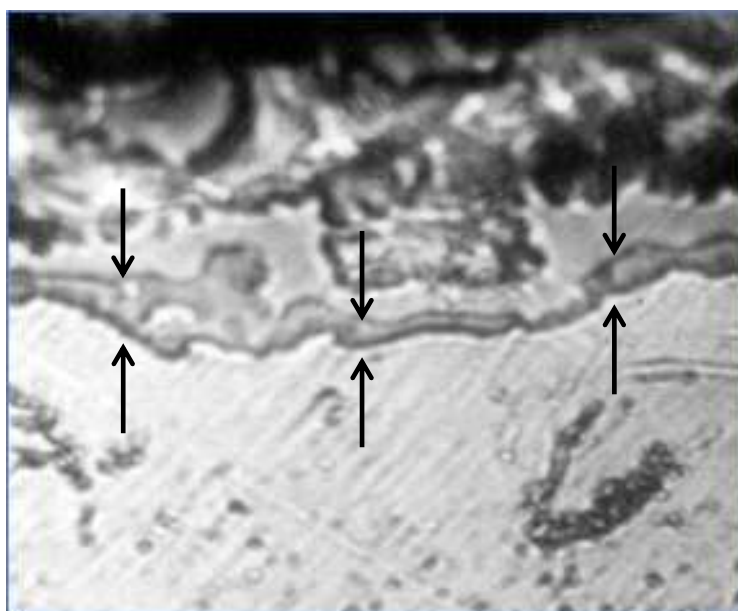


Рис. 2. Фотография микрошлифа образца с покрытием титан

В качестве металлов источника защитного слоя были выбраны титан и хром.

Защитные покрытия были нанесены на десять пластин – по пять штук каждого покрытия. Каждое покрытие было нанесено в течение одного штатного цикла работы установки. На первой группе пластин из пяти штук был сформирован один защитный слой титана толщиной 3-6 мкм. На второй группе пластин из пяти штук был сформирован один защитный слой хрома толщиной 4-8 мкм.

Измерение толщины покрытия производилось следующим образом. Из покрытых теплообменных пластин были вырезаны образцы для исследований. Они заливались в эпоксидную смолу, и делался косой шлиф под углом 45° . После чего проводилось электрохимическое травление для выявления границы покрытия и основного металла. Затем используя микроскоп с увеличением 500 крат, проводилось фотографирование границы и само измерение толщины покрытия. На рис. 2 приведена фотография микрошлифа одного из образцов с защитным покрытием – титан, более темная часть – эпоксидная смола, черными стрелками показана граница покрытия.

Созданное качество слоев защитных покрытий – титан и хром оценивается как высокое. Отсутствуют такие дефекты, как отслоения и поры. Сцепление покрытия с металлом образца оценивается как хорошее. Покрытие равномерное.

Для проведения лабораторных коррозионных испытаний были приготовлены три раствора кислых сред на основе дистиллированной воды:

среда 1 – водный раствор H_2SO_4 150 г/л (13,9% масс) с добавлением $NaCl$ 1,64 г/л;

среда 2 – водный раствор H_2SO_4 150 г/л (13,9% масс);

среда 3 – водный раствор $NaCl$ 30 г/л.

В каждую из сред было помещено по три образца с покрытиями титан, хром и без покрытий. Испытания проведены при температуре испытательных сред $80^\circ C$.

Образцы пластин были выдержаны в испытательных средах в течение 602 часов, один раз в течение этого периода (через 265 часов) образцы были вынуты и осмотрены, также выемка и осмотр были произведены по окончании испытаний. Каждый раз при выемке образцы промывались дистиллированной водой, затем были высушены при температуре $100^\circ C$.

Результаты осмотра образцов теплообменных пластин через 265 часов выдержки в испытательных средах сведены в табл. 5.

Таблица. 5

Результаты осмотров образцов теплообменных пластин
через 265 часов коррозионных испытаний

Среда	Результат осмотра
Среда 1 $H_2SO_4+NaCl+H_2O$	Образцы без покрытия имеют потускневшую поверхность, на ней обнаружены многочисленные коррозионные поражения в виде темных пятен. Образцы с покрытиями титан и хром сохранили металлический блеск поверхности. На поверхности образцов с покрытием хром обнаружено несколько коррозионных повреждений в виде темных пятен.
Среда 2 $H_2SO_4+H_2O$	Все образцы имеют поверхности с металлическим блеском, зачатков коррозионных повреждений не обнаружено.
Среда 3 $NaCl+H_2O$	Образцы без покрытия потускнели и имеют многочисленные места несквозных повреждений, заполненные отложениями продуктов коррозии. Образцы с покрытием хром сохранили металлический блеск, на поверхности обнаружены несколько пятен потемнения поверхности. Образцы с покрытием титан сохранили металлический блеск, на поверхности обнаружены локальные области, не имеющие металлического блеска (матовые области).

Результаты осмотра образцов теплообменных пластин через 602 часа выдержки в испытательных средах сведены в табл. 6.

Таблица 6

**Результаты осмотров образцов теплообменных пластин
через 602 часа коррозионных испытаний**

Среда	Результат осмотра
Среда 1 H ₂ SO ₄ +NaCl+H ₂ O	Образцы без покрытия имеют многочисленные сквозные и несквозные локальные коррозионные повреждения. Образцы с покрытием хром имеют многочисленные потемнения поверхности. Образцы с покрытием титан имеют несколько потемнений поверхности.
Среда 2 H ₂ SO ₄ +H ₂ O	Образцы без покрытий приобрели поверхность матового оттенка. Образцы с покрытиями хром и титан сохранили металлический блеск поверхности.
Среда 3 NaCl+H ₂ O	Образцы без покрытия имеют многочисленные сквозные и несквозные локальные коррозионные повреждения. Несквозные повреждения заполнены продуктами коррозии. Образцы с покрытием хром сохранили металлический блеск, на поверхности имеются многочисленные темные пятна. Образцы с покрытием титан сохранили металлический блеск, на поверхности обнаружены многочисленные локальные области, не имеющие металлического блеска (матовые области).

Выявление степени коррозионного воздействия осуществлялось путем осмотра образцов через микроскоп с 24 кратным увеличением. Что позволило также определить наличие или отсутствие локального коррозионного повреждения начальных стадий развития.

Для проведения опытно-промышленных испытаний теплообменных пластин было изготовлено пятьдесят пластин типа S14 с защитным покрытием титан. Из указанных пластин был собран пластинчатый теплообменник. В качестве уплотнительной резины использовался материал EPDM – этиле пропилен диеновый мономер. Теплообменник был штатно испытан в процессе сборки на плотность и герметичность испытательным давлением 16 кгс/см² по каждому контуру. Теплообменник был установлен на объекте в качестве подогревателя артезианской минеральной воды для заполнения лечебного бассейна. Подогрев минеральной воды осуществлялся с 2 до 38°С, водой из системы теплоснабжения с температурным графиком 95/70°С. Содержание хлорид-ионов в минеральной воде составило 1400 мг/л.

Опытная эксплуатация продолжалась в течение двух лет со вскрытием и осмотром поверхностей теплообменных пластин каждые шесть месяцев. Результаты вскрытий теплообменника показали отсутствие локальной коррозии на общей поверхности пакета пластин. Однако в точках контакта пластин металл по металлу замечены следы истирания покрытия, из-за трения пластин друг об друга в собранном теплообменнике.

Выводы

По результатам лабораторных коррозионных испытаний можно сделать вывод, что теплообменные пластины с нанесенными однослойными защитными покрытиями имеют более высокую коррозионную стойкость, чем теплообменные пластины без покрытия. Наибольшие защитные свойства к локальной коррозии в водных средах с высоким содержанием хлорид-ионов показало покрытие металлом титан. Покрытие металлом хром менее эффективно, так как на поверхности этого защитного покрытия в процессе коррозионных испытаний образовывались потемнения, по всей видимости, зачатки локальной коррозии. При увеличении сроков выдержки в испытательных средах, скорее всего, произойдет разрушение покрытия хром и возникновение локальной язвенной коррозии на основном металле.

Таким образом, наилучшим покрытием для использования в качестве защиты теплообменных пластин, изготовленных из нержавеющей стали, от локальных видов коррозии в водных средах с содержанием высокого количества хлорид-ионов, следует применять металл титан.

Опытно-промышленная эксплуатация пластинчатого теплообменника показала хорошую коррозионную стойкость теплообменных пластин с однослойным защитным покрытием титан. В процессе эксплуатации выявлен негативный фактор, которым является трение пластин металл по металлу, разрушающий защитное покрытие механическим образом.

Для увеличения коррозионной стойкости защитного покрытия теплообменных пластин следует разработать и применить метод нанесения многослойных покрытий. Покрытие должно состоять как из слоев чистого металла титан, так и слоев нитридов или карбидов титана для повышения прочностных характеристик покрытия. Новое, многослойное защитное покрытие должно обладать коррозионной стойкостью и стойкостью к истиранию как у цельного металла титан.

Библиографический список

1. **Плеш, П.** Высоковакуумная аппаратура в химических исследованиях: [пер. с англ.] / П. Плеш. – М.: МИР. 1994. – 205 с.
2. **Боровушкин, И.В.** Ионно-плазменное напыление режущего инструмента / И.В. Боровушкин. Л.М. Киселев // Труды Сыктывкарского лесного института / СЛИ. – Сыктывкар. 2002. Т. 3. С. 110–114.
3. **Минайчев, В.Е.** Нанесение пленок в вакууме / В.Е. Минайчев. – М.: Высш. шк., 1989. – 110 с.
4. **Крайнов, В.К.** Повышение ресурса работы теплотехнического оборудования ТЭС на основе применения износостойких защитных покрытий // Новое в российской электроэнергетике. 2002. № 2. С. 14–21.
5. **Береснев, В.М.** Покрытия на основе тугоплавких соединений, осаждаемых из потоков металлической плазмы вакуумной дуги / В.М. Береснев, В.Т. Толлок, В.И. Гриценко // Физическая инженерия поверхности / Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина. – Харьков. 2004. Т. 2. № 1–2. С. 109–111.

*Дата поступления
в редакцию 04.02.2011*

M.V. Kozlov, V.V. Andreev

PRODUCTION OF INOXIDIZABLE PLATES TO THE GASKETED PLATE HEAT EXCHANGERS

There is method to increase corrosion stability for heat plates of gasketed heat exchangers by vacuum sputtering of metal with high corrosion stability. The shield layers are coated on typical heat plates. The heat plates are made by stainless steel AISI 304 and AISI 316. There are some corrosion tests of coated heat plates.

Key words: plate heat exchanger, plate, local corrosion, corrosion stability, vacuum sputtering, shield layer.