

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ

(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением
и родственные процессы»
(наименование)

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
(код и наименование направления подготовки)

«Сварка и пайка новых металлических и неметаллических
неорганических материалов»
(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему «Исследование и разработка технологического процесса
формирования антикоррозионного покрытия корпусов реакторов»

Студент

А.С. Каргин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

к. т. н., О.В. Шашкин

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Содержание:

Введение.....	4
1 Анализ антикоррозионных покрытий.....	11
1.1 Анализ физических и механических свойств основного металла и конструкции элемента корпуса реактора – устройства локализации расплава, эксплуатируемого в коррозионных средах	11
1.2 Назначение антикоррозионных покрытий и их классификация.....	15
1.3 Способы нанесения антикоррозионных покрытий и материалы, применяемые в качестве защитных	17
1.3.1. Разновидности способов нанесения антикоррозионных покрытий	17
1.3.2. Разновидности материалов антикоррозионных покрытий.....	46
2 Методика исследований процессов и свойств электродуговой металлизации антикоррозионных покрытий хромоникелевыми материалами корпуса реактора.....	74
2.1 Методика проведения исследования процессов электродуговой металлизации антикоррозионного покрытия корпуса реактора	74
2.2 Методика исследования химического состава напыленных антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом	81
2.3 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств напыленных антикоррозионных покрытий.....	83
2.3.1 Методика исследования механических свойств напыленных антикоррозионных покрытий	83
2.3.2 Методика исследования эксплуатационных свойств напыленных ..	84
антикоррозионных покрытий	84
3 Результаты проведенных исследований электродуговой металлизации антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом.....	89
3.1 Геометрические параметры напыленных покрытий	89
3.2 Химический состав напыленных антикоррозионных покрытий	91
3.3 Результаты исследования механических и эксплуатационных свойств напыленных антикоррозионных покрытий.....	92

3.3.1 Результаты исследования механических свойств антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом	92
3.3.2 Результаты исследования эксплуатационных свойств антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом	95
Заключение	102
Список используемой литературы	104

Введение

Внедрение процесса антикоррозионной защиты позволяет рационально использовать металл и снижает расходы на его изготовление.

Меры антикоррозионной защиты, при изготовлении оборудования, должны содержать требования к выбору материалов, способу защиты металлов от коррозии. На сегодняшний день коррозию металлов способны вызвать: повышенная влажность, свойства грунта, атмосферные условия (воздух), агрессивная среда (воздействие высоких температур, химических веществ или жидкостей, результат механического взаимодействия элементов оборудования).

В современном виде противокоррозионная защита представляет собой мероприятие, организованное тремя наиболее распространенными методами:

- ввод легирующих элементов в металлы (например добавление в углеродистую сталь 18 % хрома и 8 % никеля, что способствует получению нержавеющей стали). Данная процедура позволяет увеличить износостойкость материала. Этот сплав обладает достаточными антикоррозионными свойствами в различных атмосферных условиях и агрессивных средах. Недостатком применения этого способа является его высокая стоимость, низкая пластичность коррозионностойких материалов, как правило изделия производят из материалов, обладающих невысокой стоимостью с дальнейшей их противокоррозионной обработкой;

- уменьшение влияния коррозионной среды на материал. В данном случае антикоррозионные свойства возникают путем уменьшения концентрации элемента агрессивной среды, либо вводом в коррозионную среду компонентов, уменьшающих скорость коррозии. Такие вещества называются ингибиторами коррозии. Недостаток этого способа защиты от коррозии отражается в возможности его применения только при сравнительно небольшом объеме коррозионной среды;

- использование антикоррозионных покрытий. Этот способ широко применяется и является самым известным и многофункциональным. Суть его заключается в организации сплошного ограждения между основным материалом и коррозионной средой в виде различных противокоррозионных покрытий. [14].

При защите металлов от коррозии могут применяться различные типы антикоррозионных покрытий. Данные покрытия можно разделить на две большие группы:

- металлические (горячие, диффузионные, металлизационные, плакировочные, гальванические покрытия);
- неметаллические (оксидные и фосфатные защитные пленки, эмалевые, лакокрасочные, полимерные, резиновые покрытия и т.п.).

Качественные характеристики и области применения указанных покрытий свидетельствуют о способности формирования данными покрытиями различных антикоррозионных свойств металлов изделий, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях и агрессивных средах, а именно:

- *металлические покрытия:*

- способ горячего нанесения металлических покрытий заключается в погружении детали в расплавленный металл. Для получения покрытий данным методом необходимы основные условия: металл покрытия должен образовывать химическое соединение или твердый раствор с основным металлом, металл покрытия должен иметь более низкую температуру плавления, чем температура плавления основного металла.
- диффузионные покрытия получают путем совместного нагревания защищаемых изделий и металла покрытия при определенной температуре. Насыщение можно проводить в порошкообразных смесях, в расплавленных средах и в газовой фазе. [15];

- металлизационные покрытия получают путем нанесения на защищаемую поверхность

расплавленного металла с помощью сжатого воздуха или инертного газа. Данные покрытия могут иметь слои любой толщины и высокий уровень сцепляемости с основным металлом. [16];

- плакировочные покрытия применяются для защиты коррозионно-нестойких металлов

металлами, обладающими повышенной коррозионной стойкостью в данной среде. Суть метода заключается в том, что на одну или обе стороны металла наносится коррозионностойкий слой металла (в виде пакета), который затем подвергают горячей прокатке, прессованию;

- гальванические покрытия применяются для придания металлам защитных функций в

различных эксплуатационных условиях, а также для восстановления деталей при малых износах, значительную роль, в этом случае, играют химические и электрохимические процессы нанесения покрытий. Наличие основы под покрытием затрудняет определение некоторых механических свойств самого покрытия. Поэтому значения физико-механических свойств основного металла отличается от свойств осаждаемого металла;

- *неметаллические покрытия* производят для формирования на поверхности изделий, деталей противокоррозионных пленок. Данные покрытия не электропроводны и их разрушение связано с воздействием химических и механических факторов. [15].

В рассматриваемой работе предлагается к внедрению в производство стойкого, к возникновению коррозии металла, покрытия наиболее оптимальным способом антикоррозионной защиты металлической поверхности элемента корпуса реактора устройства локализации расплава (УЛР) для атомной электростанции (АЭС). Данное изделие эксплуатируется в коррозионной среде, соответственно материал корпуса должен обладать

коррозионно-стойкими свойствами, т.е. способностью противостоять агрессивным средам и природным условиям эксплуатации изделия.

Материалом корпуса УЛР является конструкционная углеродистая сталь 22К, которая не обладает коррозионностойкими качествами. Поэтому основной проблемой является формирование антикоррозионной защиты поверхности изделия. Учитывая, что основные, рассмотренные выше металлические и неметаллические покрытия, обладают рядом недостатков, а именно:

- *металлические:*

- способ горячего нанесения – неравномерность толщины покрытия, отсутствие

возможности нанесения покрытий на крупногабаритные изделия, ввиду отсутствия соответствующих по размеру ванн, применение только в пищевой, медицинской или химической промышленности;

- диффузионные покрытия – высокий уровень загрязнений в материале покрытий; объем

камеры ограничивает размеры изделия; высокая дороговизна процесса;

- лакировочные покрытия – дороговизна, быстрая коррозия в зоне сварных швов,

ограниченность применения, используется при изготовлении и ремонте элементов деталей, подверженных воздействию только агрессивных сред (грязи, шлаков, пара);

- гальванические покрытия – невысокая износостойкость и долговечность, высокая

вероятность возникновения наводораживания основного материала, что приводит к снижению механических свойств изделий, длительность изготовления, воздействие вредных химических факторов, ограниченность размеров обрабатываемых изделий;

- металлизационные покрытия – высокая пористость, значительные потери металла при распылении, трудоемкость подготовительных операций, возможность окисления напыляемых металлов;

- *неметаллические* – низкая термостойкость, низкая механическая прочность, недостаточная влагостойкость, невысокая износостойкость, хрупкость [15, 16], то необходимо, для придания важнейших коррозионностойких свойств металлу применять металлизационные покрытия, которые не смотря на незначительные недостатки, отличаются качеством и характеризуются:

- долговечностью,
- высокой антикоррозионной стойкостью,
- адгезионной прочностью,
- возможностью применения и выдержки при разных внешних температурах,
- возможностью применения для защиты крупногабаритных и имеющих большую

площадь поверхностей, находящихся в собранном виде. [16].

Металлизационные покрытия можно изготавливать следующими способами:

- *плазменным напылением, газопламенным напылением*. Основные особенности:

- в качестве материалов используют порошки, проволоки и прутки;
- характерна высокая скорость и равномерность плазменной струи (при плазменном напылении);

- при плазменном напылении применяется в основном инертный газ аргон, а при газопламенном горючие газы, в основном – ацетилен;

- материал (порошки, проволоки, прутки) вводится в плазменную струю плазмотрона или

пламя газовой горелки, в которых он расплавляется, напыляется и наносится на поверхность металла.

Недостатки:

- риск свертывания напыленного покрытия из-за разности температур плазменной струи и

поверхности детали (при плазменном напылении);

- процесс трудноконтролируемый и напыление ведется вручную, что требует высокой

квалификации сварщика и его визуального контроля (при газопламенном напылении);

- высокая трудоемкость;
- дороговизна порошковых материалов;
- из-за неравномерности нагрева не применяется для напыления крупногабаритных деталей.

- *Электродуговой металлизацией*. Основные особенности:

- простота в обслуживании, универсальность: можно использовать сварочные и

наплавочные проволоки;

- электрическая дуга создается при соприкосновении двух изолированных, находящихся

под напряжением проволок;

- покрытия наносятся на детали любой формы и габаритов;
- высокая производительность.

Недостатки:

- повышенное окисление металла;
- выгорание легирующих элементов (применение для напыления проволок с избытком

легирующих элементов, например Св-07Х25Н13, компенсирует их потери при выгорании). [17].

Исходя из вышеизложенных особенностей и недостатков различных способов изготовления металлизационных покрытий существенным преимуществом обладает применение электродуговой металлизации.

В качестве напыления предлагается применить сварочную проволоку Св-07Х25Н13 Ø 1,6 мм, которая обладает антикоррозионными свойствами и надежно защищает поверхность изделия, выполненного из конструкционной углеродистой стали 22К.

Исходя из вышеизложенного, целью диссертационной работы является повышение коррозионной стойкости элементов корпуса реактора, путем исследования процессов и разработки технологии формирования антикоррозионных покрытий.

1 Анализ антикоррозионных покрытий

1.1 Анализ физических и механических свойств основного металла и конструкции элемента корпуса реактора – устройства локализации расплава, эксплуатируемого в коррозионных средах

Учитывая, что данной работой предлагается формирование и исследование надежной антикоррозионной защиты поверхности элемента корпуса реактора – устройства локализации расплава (УЛР), то возникает необходимость подробнее ознакомиться с данным изделием.

Устройство локализации расплава (УЛР) (рис. 1.1) предназначено для повышения безопасности энергоблока в процессе протекания тяжелой аварии, связанной с разрушением активной зоны и выходом расплава за пределы корпуса реактора.

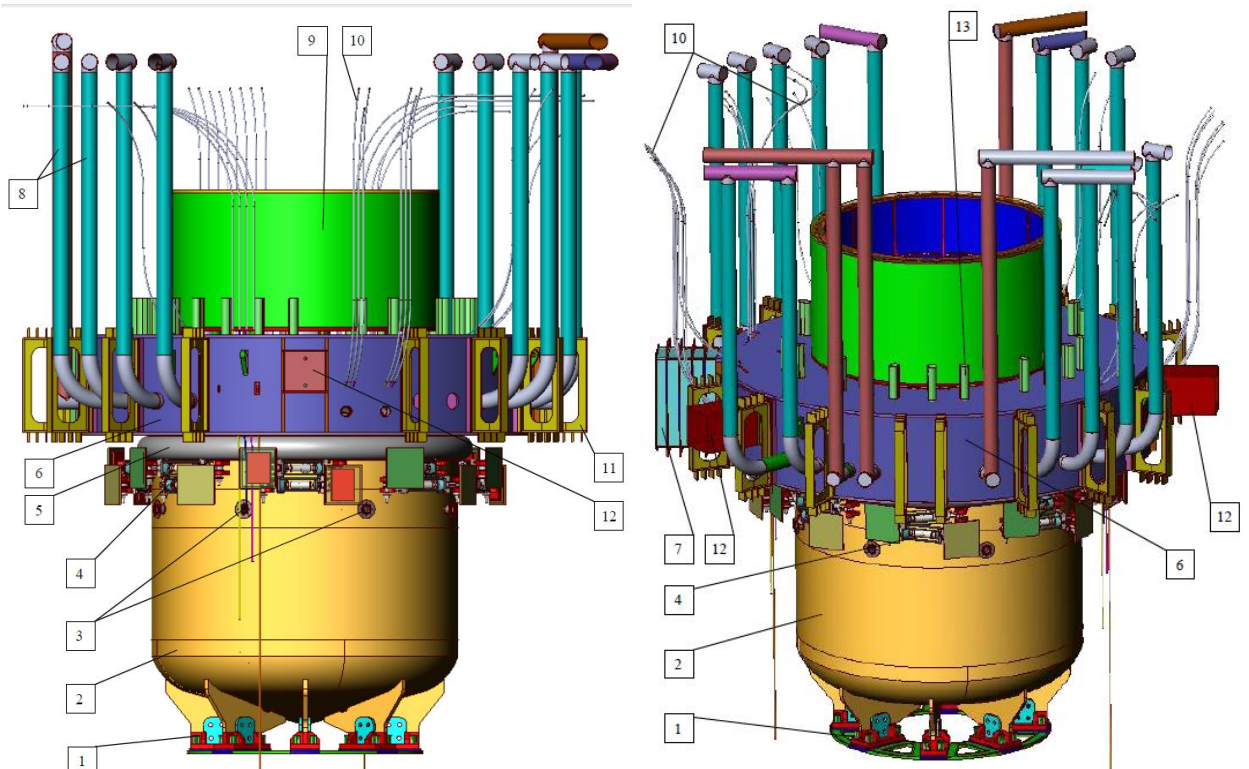


Рисунок 1.1 - Устройство локализации расплава корпуса реактора в сборе

1 – опора нижняя; 2 – корпус, 3 – клапан подачи воды; 4 – опора верхняя; 5 – мембрана; 6 – ферма-консоль, 7 – технологический коридор; 8 – трубопровод сброса пара, 9 – направляющая плита; 10 - труба-чехол датчика контрольно-измерительных приборов; 11 – лапа-опора; 12 – патрубок подачи воздуха в воздушный коллектор; 13 – патрубок подвода воздуха для охлаждения сухой защиты. [36]

Повышение безопасности достигается за счет исключения выхода жидких и твердых радиоактивных материалов за пределы УЛР, чем обеспечивается исключение повреждения системы герметичного ограждения зоны локализации аварий.

УЛР по своим функциям является одним из технических средств (мер), специально предусмотренных на АЭС для управления аварией и образующих четвертый уровень глубоко эшелонированной защиты.

УЛР выполняет следующие основные функции:

- обеспечивает прием и размещение в своем объеме жидких и твердых компонентов кориума (продукт распада активной зоны реактора), фрагментов активной зоны и конструкционных материалов реактора;
- обеспечивает отсутствие кипения расплава активной зоны;
- обеспечивает устойчивое охлаждение жидких и твердых компонентов кориума в корпусе УЛР;
- обеспечивает удержание днища корпуса реактора с кориумом при его отрыве или пластическом деформировании;
- предотвращает выход кориума за установленные границы зоны локализации;
- обеспечивает снижение и прекращение выхода радиоактивных продуктов деления в газовой фазе и в форме аэрозолей;
- обеспечивает отвод образующегося пара из зоны теплообмена (от наружной поверхности корпуса УЛР и от зеркала расплава внутри корпуса УЛР) без повышения давления в шахте реактора;
- обеспечивает снижение и прекращение выхода водорода со стороны зеркала расплава.
- обеспечивает ограничение максимальных допустимых напряжений в строительных конструкциях, воспринимающих нагрузки от УЛР;
- обеспечивает температурное состояние бетона строительных конструкций шахты реактора: при длительном прогреве – не более 60 °С, при кратковременном прогреве – не более 90 °С в локальных зонах;

- на стадии длительного охлаждения кориума обеспечивает защиту опорных конструкций реактора и сухой защиты от воздействия теплового излучения со стороны зеркала расплава. [36]

Представляющий интерес конструкционный материал УЛР должен соответствовать ряду основных свойств:

- физико-механические характеристики;
- технологичность;
- способность сохранять свои характеристики в условиях рабочей среды при возникновении аварии;
- способность предотвращать или снижать влияние негативных элементов окружающей среды. [36].

Конструкция корпуса УЛР выполнена из углеродистой стали 22К. Как известно, углеродистые стали очень широко применяются практически во всех сферах производства и подразделяются на конструкционные и инструментальные. Они почти не содержат легирующих элементов (рис. 1.2). Их отличие от других металлов заключается в том, что они в своем составе содержат значительно меньшее количество таких базовых примесей, как марганец, магний и кремний. Основной элемент – углерод – в этих сталях может варьироваться в различных пределах. Высокоуглеродистая сталь содержит 0,6–2% углерода, среднеуглеродистые – 0,3–0,6%, низкоуглеродистые – до 0,25%. [37]



Рисунок 1.2 - Содержание химических элементов в углеродистых сталях. [37]

Представляющая интерес сталь 22К является конструкционной качественной углеродистой, применяемой для изделий, работающих в условиях воздействия давления в интервале температур от – 40 до +450 °С – днища, сборочные конструкции, котлы и т.п. изделия. Данная сталь имеет соответствующий химический состав (табл. 1.1).

Таблица 1.1 - Химический состав стали 22К. [37]

Массовая доля элементов не более, %							
Si	Mn	Cu	Ni	S	C	P	Cr
0,17–0,4	0,7–1	0,3	0,3	0,035	0,19–0,26	0,04	0,3

Механические свойства стали зависят от содержания в ней углерода, который обозначает показатель твердости стали, чем он больше – тем прочее конструкция. Вместе с тем важно учесть, что одновременно значительно увеличивается хрупкость. Исходя из данных таблицы 1.1, по содержанию углерода, можно с уверенностью сообщить, что сталь 22К является низкоуглеродистой и отличается неплохой пластичностью, легко деформируется в холодном состоянии или и под влиянием повышенных температур.

Наряду с механическими следует обозначить и основные физические свойства стали 22К (табл. 1.2).

Таблица 1.2 - Показатели физических свойств стали 22К, при воздействии на нее различных температур. [37]

Температура, Град	Удельное сопротивление, Ом·м	Упругость, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·град)	Коэффициент линейного расширения, 1/Град	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж/(кг·град)
20	173	2.11	51.7	-	7859	-
100	219	2.08	51	11.75	7834	470
200	292	2.05	48.5	12.2	7803	483
300	381	2	44.4	12.8	7770	-
400	487	1.91	42.7	13.2	7736	525
500	601	1.8	39.3	13.5	7699	571
600	758	1.65	35.6	13.85	7659	-

Температура, Град	Удельное сопротивление, Ом·м	Упругость, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·град)	Коэффициент линейного расширения, 1/Град	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж/(кг·град)
700	925	-	31.9	14.6	7617	-
800	1094	-	25.9	12.7	7624	-
900	1135	-	26.4	12.4	7600	-
1000	1167	-	27.7	13.4	7548	-
1100	1194	-	28.5	14.2	7496	-
1200	1219	-	29.8	14.8	-	-

Как видно из таблицы 1.2, при возрастании температуры, практически все показатели физических свойств данной стали снижаются, за исключением величин удельного сопротивления. [37]

Отсутствие коррозионной стойкости материала конструкции УЛР может неблагоприятно сказаться на механических и эксплуатационных характеристиках работы изделия, поэтому крайне важно обеспечить низколегированной конструкционной качественной стали 22К надежную антикоррозионную защиту.

1.2 Назначение антикоррозионных покрытий и их классификация

Применение антикоррозионных покрытий сводится, в основном, к защите поверхностей металла от негативного воздействия внешней среды, т.е. к предотвращению разрушительной деятельности микроэлементов на поверхности металлов. Антикоррозионные покрытия предназначены и для противодействия влиянию атмосферы, грунта, жидким средам (вода, кислоты), высоких температур, износу (возникает при постоянном контакте трущихся поверхностей). Антикоррозионные покрытия имеют и специальное назначение, например, в качестве защиты поверхностей металлов от цементации или азотирования. [18]

Данные покрытия подразделяются по следующим критериям:

- толщина: от 1 мкм до 8 и более мм;

- прочность связи покрытия с основанием: характеризуется прочностью сцепления;
- по материалам покрытий: неметаллические (сформированные на основе масел, смол, лакокрасочных веществ, полимеров и других подобных веществ), металлические (сформированные на основе чистых металлов, их сплавов и смеси, окислов карбидов, боридов и других подобных материалов);
- по применению: зависит от среды влияния на поверхность металла (воздействие атмосферы, жидкой среды, почв, высоких температур, механического взаимодействия);
- по способу нанесения покрытий (наиболее распространенные): горячее покрытие металлами (формируется путем погружения изделия в ванну с расплавленным металлом на короткое время), диффузионный (основан на внедрение атомов защитного вещества в металл в твердой, жидкой или газообразной фазах путем воздействия высоких температур), термомеханический (основан на плакировании защищаемого и защитного металла путем прокатки, протяжки иликовки при нагреве), наплавочный (основан на получение покрытий методами сварки, применяется в основном для восстановления изношенных поверхностей), газотермический (основан на получение покрытий методами напыления, путем распыления сжатым газом частиц защитного металла на поверхность защищаемого металла, активно применяется при защите металла от коррозии), гальванический (покрытия получают электрокристаллизацией путем осаждения металлов на защищаемую поверхность), эмалевый, полимерный, гуммировочный, конверсионный, керамический (основаны на нанесении на поверхность металла неметаллических порошков, полимерных материалов под влиянием повышенных температур, предназначен для предотвращения влияния жидких химических веществ, воды, различных коррозионных сред), лакокрасочный (покрытия образуются путем нанесения на поверхность металла нескольких слоев лака или краски, применимы для защиты от коррозии и придания декоративного вида поверхности), вакуумно-плазменный (покрытия

получают путем парофазного осаждения в специализированных камерах, широко используются в легкой промышленности, медицине).

Антикоррозионные свойства покрытий должны обеспечивать хорошую адгезию с основным металлом (сцепление), защищать его от проникновения элементов природной и агрессивной среды, иметь одинаковую толщину по всей защищаемой поверхности, т.е. иметь значительные физические (равномерность, пористость, сцепляемость) и механические свойства (твердость, прочность), а также обладать необходимыми декоративными качествами (внешний вид, цвет, отражательная способность). [16]

1.3 Способы нанесения антикоррозионных покрытий и материалы, применяемые в качестве защитных

1.3.1. Разновидности способов нанесения антикоррозионных покрытий

Способы формирования необходимых антикоррозионных покрытий должны быть не только коррозионноустойчивыми к негативному воздействию внешней среды, но и отвечать требованиям производительности, экономичности и удобства применения.

К рассмотрению предлагаются наиболее распространенные в промышленности способы формирования антикоррозионных металлических и неметаллических покрытий.

Способы неметаллических покрытий.

Полимерные покрытия: различают покрытия на основе термопластичных и терморезистивных полимеров. Термопластичные при нагреве размягчаются, при охлаждении затвердевают, при этом сохраняя свои первоначальные свойства. Терморезистивные при нагреве меняют свои свойства и переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. Применяются:

- полиэтилен (один из самых распространенных и освоенных промышленностью полимеров, на поверхность металла полиэтилен наносится в виде порошков, дисперсий в водноорганических средах, пленок и

листов. Порошкообразный полиэтилен наносится на защищаемые поверхности методами плазменного, газопламенного, струйного, вихревого, вибрационного и электростатического напыления;

- полиизобутилен (применяют в виде листов и пленок. Применяется в химической промышленности для защиты от коррозии оборудования и сооружений);

- полипропилен (используется в виде листов, пленок, порошков и волокон для армированных покрытий. Листовой полипропилен толщиной 1 – 2,5 мм применяется для облицовки емкостей с агрессивными жидкостями. Пленки применяют гидро-, паро- и газоизоляции оборудования и сооружений при положительных температурах. Порошковые применяют для защиты от коррозии деталей, работающих при высоких температурах);

- поливинилхлорид (бывает двух типов: жесткий (винипласт) и мягкий (пластикат). Винипласт наносят на металлическую поверхность методами сварки. Пластикат наносят в виде пленки, паст и порошка. В настоящее время имеется неплохой опыт защиты поливинилхлоридом трубопроводов, металлических и железобетонных резервуаров, очистных сооружений. В химической промышленности из металлопластов изготавливают сосуды и емкости для хранения реагентов, вытяжные зонты, воздухопроводы вентиляции, трубопроводы большого диаметра);

- фторопласты (изготавливаются методами вальцевания или прессования при температуре около 400 °С в виде порошка, пленки, листов. Применяются для защиты от коррозии в химической промышленности при нанесении на поверхности стальных труб, контейнеров, внутренних и наружных стен зданий и сооружений).

Полимерные покрытия отличаются рядом недостатков:

- подвержены старению под действием солнечных лучей;
- невысокая стойкость к процессу горения;
- деформируется под длительным воздействием нагрузок;
- высокая вероятность появления трещин;

- невысокая адгезия (сцепляемость) покрытий.

Гуммировочные защитные покрытия наносятся путем обкладки поверхностей. Гуммировочные материалы включают твердые и жидкие каучуки.

Гуммировочные покрытия обладают рядом недостатков:

- дороговизна в применении;
- наносят на конструкции определенной формы (с радиусом округления поверхностей не менее 5 мм);
- высокие требования к подготовке поверхности;
- применимы, как правило, для покрытия поверхностей негабаритных изделий;
- учитывая, что основным материалом покрытия является каучук, то, следовательно, покрытие имеет слабую стойкость против атмосферной коррозии, становится хрупким при воздействии повышенных температур.

Конверсионные покрытия: формируются в воде из труднорастворимых солей и окислов, получаемых в результате контакта растворов и основного металла. Подразделяется на фосфатные, хроматные, анодированные покрытия. Фосфатные применяются для подготовки стальных изделий перед окраской и осуществляется методом окунания в раствор. Хроматные покрытия наносят на поверхности цинковых, кадмированных, магниевых, алюминиевых деталей и осуществляется в растворе. Оксидирование применяется для защиты деталей из алюминия и его сплавов и формируется посредством электролитического образования на поверхности оксидного покрытия.

Существует несколько основных недостатков конверсионных покрытий:

- не применимы при работе с крупногабаритными сборными конструкциями;
- имеют невысокую адгезию при повышении температуры поверхности;
- обладают высокой степенью токсичности;

- зачастую не применяются в качестве самостоятельных, а служат, в основном, в виде подготовительного слоя перед нанесением других покрытий, например лакокрасочных.

Керамические покрытия: изготавливаются из металлов, а также окислов и карбидов, образованные путем применения плазменного напыления. Применяются для приобретения поверхностями жаростойких и износостойких свойств. Недостатки керамических покрытий:

- высокое содержание пор в покрытии;
- слабая адгезия;
- нестойкость структуры материала против перемены температуры. [19]

Эмалевые покрытия: нанесение данных покрытий осуществляется двумя способами – мокрым (порядок: наносят первый слой эмали распылением или обливом, сушат покрытие, обжигают в печах, охлаждают изделие, наносят покровную эмаль и снова обжигают в печах), сухим пудровым (грунтовочный материал в виде пудры многократно наносят на поверхность раскаленного изделия с последующим обжигом каждого слоя). [18]

Эмалевые покрытия наносятся на стальные и чугунные изделия. Данные покрытия устойчивы при влиянии различных кислот. Толщина эмалевых покрытий может достигать 1,5 – 2 мм.

Основными недостатками эмалевых покрытий являются:

- хрупкость;
- растрескивание при резких изменениях температуры;
- токсичность;
- большой объем расхода материала;
- неправильное нанесение покрытий может привести к нарушению целостности покрытия;
- требуется идеальная подготовка поверхности. [19]

Лакокрасочные покрытия: наносят на защищаемую поверхность методами:

- пневматическим распылением (применяют специализированные установки, распыляющие материал при помощи воздуха);
- распылением под высоким давлением (безвоздушное распыление) (применяют специальный насос, который подает краску к распыляющему устройству, может проводиться как с подогревом, так и без подогрева);
- аэрозольным распылением (применяют при необходимости срочной ремонтной работы. В качестве устройств применяют лакокрасочные аэрозольные баллончики, содержащие ЛКМ и пропеллент (смесь фреонов), обеспечивающий давление в баллончике 0,15 – 0,35 МПа);

Большое значение имеет сушка лакокрасочных покрытий. Бывает холодная сушка (на открытом воздухе или в помещении) и горячая сушка (под воздействием высоких температур).

Основные недостатки лакокрасочных покрытий:

- невысокая стойкость к жидким средам;
- длительный срок высыхания;
- небольшая толщина однослойного покрытия;
- необходимость тщательной подготовки поверхностей;
- слабая сопротивляемость солнечному свету;
- жесткие условия к климатическим условиям нанесения и эксплуатации покрытий;
- токсичность;
- высокая стоимость;
- сложность ремонта. [20]

Способы металлических покрытий.

Горячий способ покрытия металлами является весьма простым и распространенным в промышленности. При этом способе покрываемое изделие находится в ванне с расплавленным металлом непродолжительное время (рис. 1.3). Основными условиями для покрытия металла горячим способом является:

- способность расплавленного металла равномерно покрывать поверхность защищаемого изделия;
- взаимное сплавление основного металла и покрытия;
- низкая температура плавления металла покрытия.

Защитные покрытия, получаемые данным способом характеризуются наличием нескольких слоев, отличающихся между собой по составу и физическим свойствам. Каждый такой слой представляет сплав, например железа с металлом покрытия: внутренний слой наиболее богат железом, внешний слой железа почти не содержит, а промежуточные слои, чем ближе расположены к внешнему слою, тем менее содержат железа. На толщину покрытия оказывают влияние: свойства расплавленного металла, температура ванны, время выдержки изделия в ванне. Данный способ имеет ряд недостатков:

- отсутствие равномерности по толщине покрытий;
- неприменимость при нанесении расплавленного металла на резьбовые детали и изделия с узкими отверстиями. Этим способом формируют на сталях цинковые, свинцовые покрытия и лужение. [18]

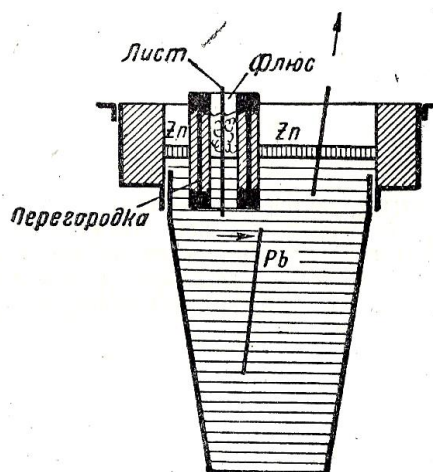


Рисунок 1.3 - Пример схемы метода горячего покрытия: разрез ванны с расплавленным цинком. [18]

Диффузионный способ нанесения покрытия представляет собой процесс изменения химического состава поверхностного слоя путем

проникновения в него металлов или химических элементов, обеспечивающие вместе с основой, коррозионную защиту (рис. 1.4).

Для нанесения диффузионных покрытий используют следующие основные методы:

- электроосаждение металла покрытия и дальнейшее прогревание до необходимо температуры;
- цементация, при ней покрытие получают путем нагрева металлического порошка;
- диффузия твердых материалов. В данном случае деталь сначала помещают во вращающуюся печь, в которой находится нагретый порошок, выдерживают в течение нескольких часов, а затем охлаждают.
- газовая диффузия. В данном случае над поверхностью металла основы, нагретой до температуры свыше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, пропускают пары металла покрытия.

Диффузионные покрытия отличаются хорошей сцепляемостью с основным металлом, большой плотностью и небольшим содержанием примесей.

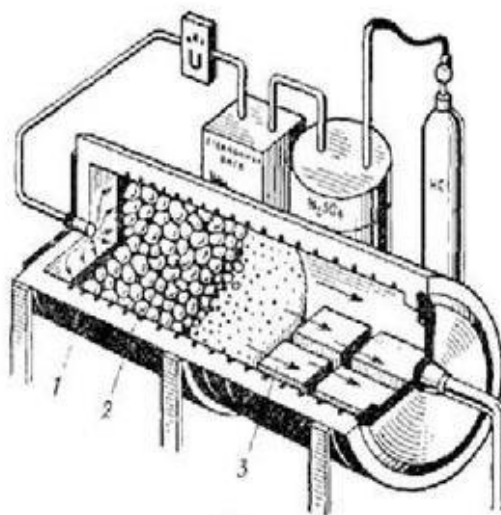


Рисунок 1.4 - Пример схемы процесса диффузионного покрытия: принцип нанесения диффузионного покрытия методом газовой хромирования:

1 – печь, 2 – феррохром, 3 – детали. [20]

Основные недостатки диффузионных покрытий:

- невозможность изготовления диффузионных слоев из металлов на основе железа и его сплавах;

- высокая стоимость процесса формирования покрытий;
- длительность формирования диффузионных покрытий. [20]

Другим способом изготовления покрытий является плакирование. Данный метод также называют производством биметаллов. Работоспособность биметаллов определяет прочность соединения слоев, механические свойства биметалла и характеристики плакирующего слоя (например, в случае применения в агрессивных средах — его коррозионная стойкость). В данном случае основным металлом выступает, как правило, листовая конструкция из углеродистой или низколегированной стали, а плакирующий слой выполняют из листа коррозионностойкой стали.

Основные промышленные методы получения следующие (рис. 1.5):

- совместная пластическая деформация: литое плакирование, пакетная сварка прокаткой, автовакуумная сварка давлением;
- электродуговые методы наплавки;
- соединение металлов взрывом.

Существенными недостатками способа нанесения покрытий методами плакирования являются:

- дороговизна и трудоемкость процесса;
- возможность возникновения коррозии в местах соединения листов;
- непостоянство состава и толщины плакирующего слоя;
- необходимость правки поверхности. [20]

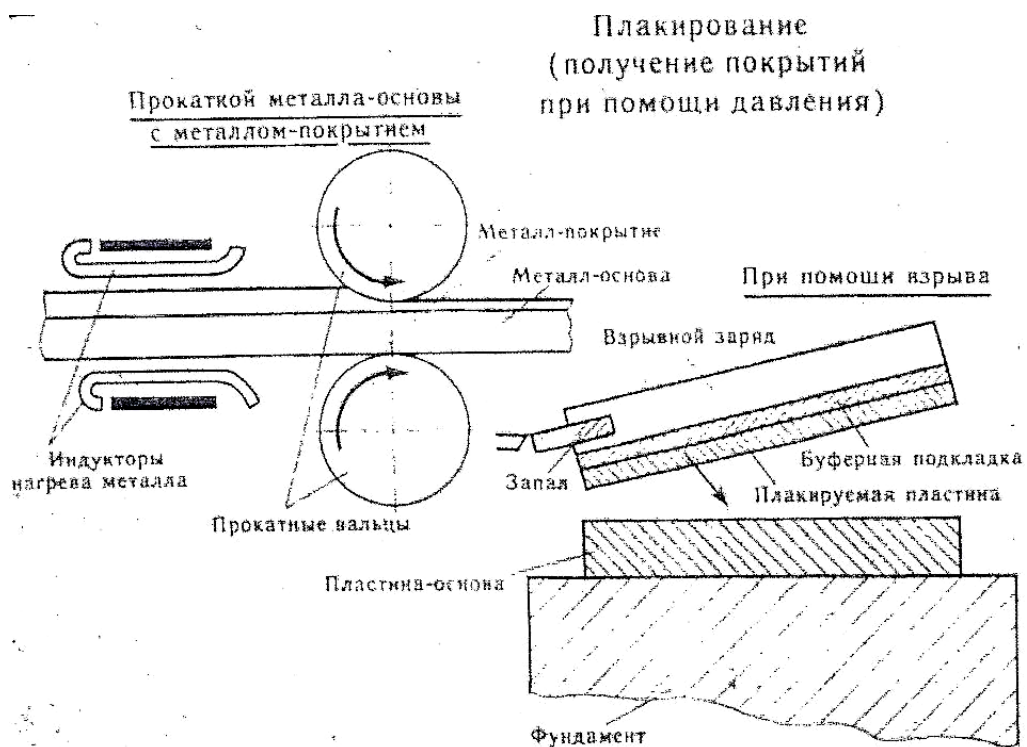


Рисунок 1.5 - Примеры схемы процесса плакирования покрытий: принцип плакирования методами пластической деформации и взрывом. [20]

Другим способом нанесения металлических покрытий является наплавка.

В производстве, как правило, применяется несколько основных методов наплавки:

- под слоем флюса (рис. 1.6): данным методом возможно получение слоев толщиной до 10 мм, с необходимыми механическими свойствами. Недостатки: перегрев изделия и высокое смешивание основного и сварочного материалов; трудность наплавки на изделия небольшим диаметром. Этот метод примени для восстановления деталей с износом более 0,6 мм; [17]

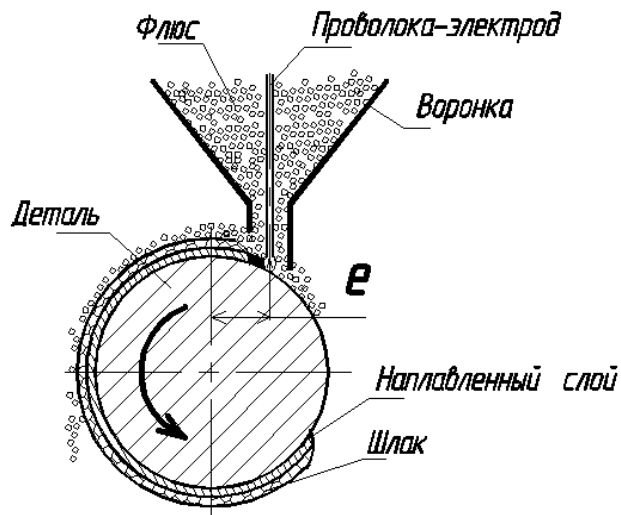


Рисунок 1.6 Принцип наплавки под слоем флюса. [17]

- наплавка порошковыми проволоками: применяется для восстановления деталей с износом более 0,6 мм;
- вибродуговая наплавка (рис. 1.7): данный метод используется на ремонтных предприятиях, это связано с наличием наплавочных установок, простотой их освоения и эксплуатации, нанесения слоев толщиной до 3 мм на поверхности металлических деталей диаметром до 80 мм. Этот метод имеет некоторые недостатки: высокая пористость покрытий, с неравномерной твердостью и неоднородной структурой; [16].

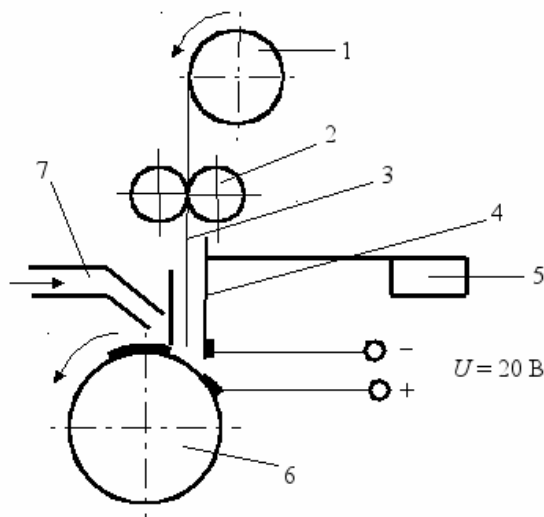


Рисунок 1.7 - Принцип вибродуговой наплавки:

- 1 – кассета с проволокой, 2 – механизм подачи проволоки, 3 – проволока электродная, 4 – мундштук вибродуговой наплавки, 5 – электромагнитный вибратор, 6 – деталь, 7 – патрубок с охлаждающей жидкостью. [16]

- наплавка в среде защитных газов (рис. 1.8): наибольшее применение имеет наплавка плавящимся электродом в среде углекислого газа. Обозначенный тип наплавки имеет ряд существенных недостатков: высокая стоимость аргона, низкая производительность для восстановления стальных деталей (применяется в основном для ремонта алюминиевых деталей), значительное разбрызгивание металла (до 15%); [17]



Рисунок 1.8 - Принцип наплавки в среде защитных газов. [17]

- плазменная наплавка: используется как метод восстановления изношенных поверхностей деталей, выделяют несколько видов плазменной наплавки, различающихся типом наплавочного материала, методом подачи его на восстанавливаемую поверхность и способом подключения к источнику питания. Плазменную наплавку возможно проводить единичными валиками и путем использования колебательных движений.

Наиболее распространенный способ плазменной наплавки — наплавка с вдуванием порошка в дугу. В данном случае порошок плавится и направляется на поверхность детали, под непосредственным влиянием дуги (рис. 1.9); [17]

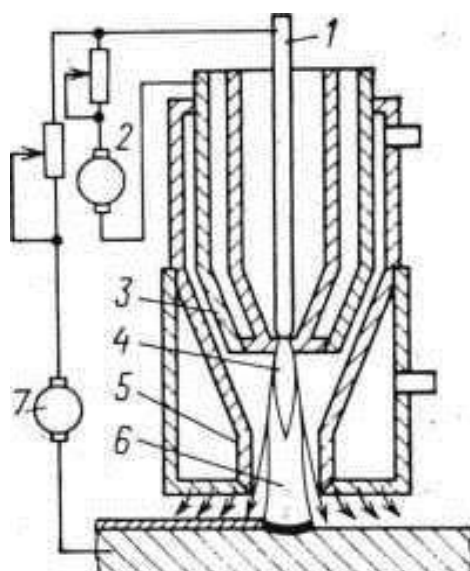


Рисунок 1.9 - Схема плазменной наплавки с вдуванием порошка в дугу:

1 – вольфрамовый электрод, 2 – источник питания сжатой дуги косвенного действия (плазменной струи), 3 – плазмообразующее сопло, 4 – плазменная струя, 5 – защитное сопло, 6 – сжатая дуга прямого действия, 7 – источник питания сжатой дуги прямого действия. [17]

- другим методом наплавки является наплавка проволокой, особенностью которой является то, что дуга применяется в основном для плавления проволоки, а не подогрева основного металла (рис. 1.10); [15]

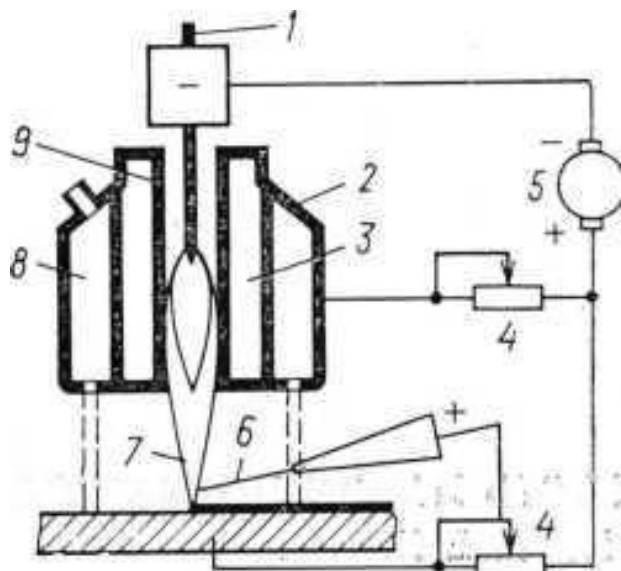


Рисунок 1.10 - Схема плазменной наплавки с присадочной проволокой:

1 – вольфрамовый электрод, 2 – плазмообразующее сопло, 3 – вода, 4 – балластные реостаты, 5 – источник питания, 6 – токоведущая проволока (пруток), 7 – плазменная струя, 8 – защитный газ, 9 – плазмообразующий газ. [15]

- следующим способом является плазменная наплавка с двумя плавящимися проволоками, подключенными последовательно к источнику переменного тока, с помощью которого они подогреваются и переносятся в хвостовую часть сварочной ванны, сформированной сжатой дугой прямого действия, питаемой от источника постоянного тока. Разогретый расплавленный металл предохраняют плазмообразующим газом и защитным газом, проводимым через специальное сопло. Производительность этого способа достигает 30 кг/ч (рис. 1.11). [15]

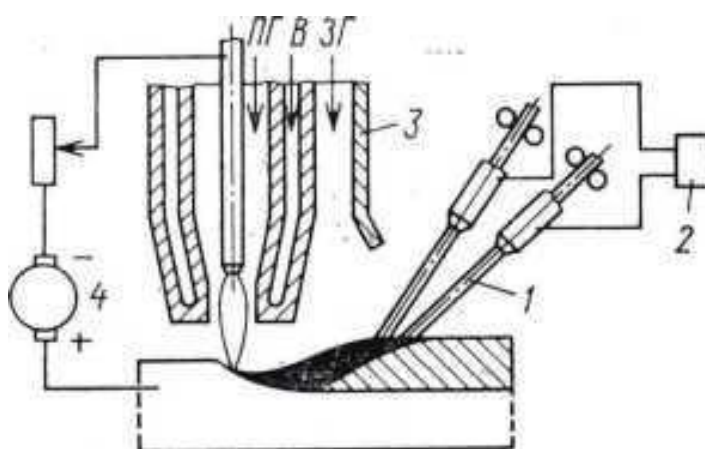


Рисунок 1.11 - Схема плазменной наплавки с подачей в ванну двух плавящихся проволок:

1 – электродные токоведущие проволоки, 2 – источник переменного тока, 3 – защитное сопло, 4 – источник постоянного тока, ПГ – плазмообразующий газ, В – вода, ЗГ – защитный газ. [15]

Способы плазменной наплавки широко применяются в промышленности, например наплавка порошками используется при нанесении покрытий на арматуры типа седел, задвижек, режущего инструмента, валов, лемехов, а наплавка проволоками может применяться в упрочнении поверхностей запорной арматуры, стальных поршней диаметром 60 – 100 мм, судовых трубопроводов.

Преимуществами плазменной наплавки являются:

- автоматизация процесса, что позволяет повысить производительность, качество, уменьшить потери наплавочных материалов;
- широкая возможность легирования слоев наплавки;

- возможность применения любых наплавочных металлов.

Недостатки:

- дороговизна и сложность конструкции оборудования, плазмотрона;
- низкая надежность работы оборудования;
- значительный расход газа;
- высокие требования к квалификации персонала;
- необходимость качественного охлаждения из-за высоких температурных потерь. [17]

Другим важным способом нанесения металлических покрытий является нанесение гальванических покрытий (рис. 1.12). Металлическую подложку после обработки отправляют во влажном состоянии в гальваническую ванну. Металлы, на которые обычно наносят гальванические покрытия должны иметь контакт с электролитом и слабое коррозионное воздействие промывочной воды, защищающей от появления окисной пленки. Правильный баланс коррозионных процессов на стадиях электроосаждения – необходимое требование формирования качественных покрытий. [21]

Большим достоинством гальванического метода по сравнению со всеми горячими методами является легкая управляемость процессом — возможность варьировать толщины и свойства металлического осадка. Существенным преимуществом является отсутствие нагрева, а следовательно и изменений структуры металла изделия и коробления в процессе получения покрытия.

Обычно процесс гальванического осаждения требует постоянного тока низкого напряжения. В качестве электролитов применяют самые разные составы: кислые, щелочные, почти нейтральные.

Многие гальванические процессы ведутся при комнатной температуре. Однако температура – важный фактор при катодном осаждении металлов и зачастую приходится им пользоваться. Различную твердость осадков хрома можно получить изменением температуры ванны. Плотность тока значительно варьирует в разных процессах.

Время пребывания изделия в ванне тоже сильно колеблется для различных процессов и разных толщин осадков.

Гальваническое покрытие не имеет переходного слоя, оно плотнее, нежели металлизационное. Однако плотность его все же не меньше, чем горячего покрытия.

Сцепление гальванопокрытия зависит во многом от чистоты поверхности и тщательности выполнения операций, т. е. соблюдения оптимальных технологических условий.

В настоящее время при помощи гальванического метода осуществляется покрытие железа и стали следующими металлами: Zn – цинкование, Cd – кадмирование, Al - алюминирование (алитирование), Sn – лужение, Pb – свинцевание, Ni – никелирование, Cr – хромирование, Co – кобальтирование, W – вольфрамирование, Cu – меднение, Ag – серебрение, Au – золочение.

В ряде случаев приходится прибегать к многослойным покрытиям, потому что они более качественные, особенно в плане сцепления, пористости и коррозионной стойкости. Примером могут служить декоративные и антикоррозионные покрытия хромом по железу и стали. Покрытие хрома по железу оказывается очень пористым и мало эффективным. Лучшие результаты получаются с применением трехслойного покрытия: деталь сначала омедняется, затем никелируется и, потом, хромируется.

Гальванические покрытия, как и многие другие, имеют существенные недостатки:

- пористость;
- низкая износостойкость;
- низкая долговечность;
- ухудшение механических свойств крепежных изделий из легированных сталей, вследствие наводораживания основного материала;
- продолжительный процесс нанесения покрытий;
- высокая токсичность и сложный процесс утилизации отходов. [22]

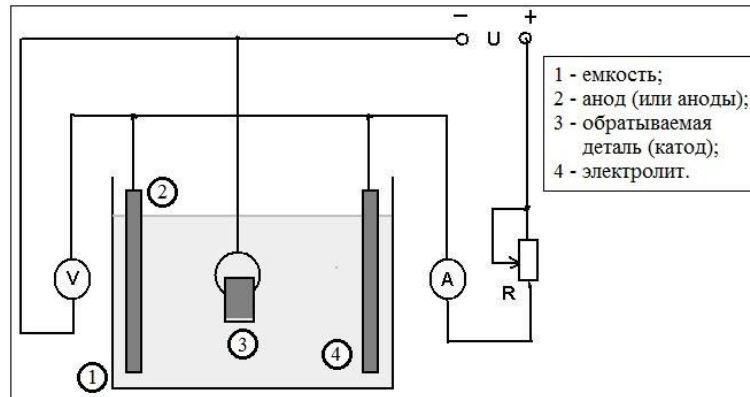


Рисунок 1.12 - Принцип нанесения гальванических покрытий. [22]

Газотермические способы нанесения покрытий: в настоящее время газотермические покрытия формируются несколькими основными методами.

Плазменное напыление (рис. 1.13): применяют порошки, проволоки или прутки. Наиболее распространено напыление порошками. Принцип плазменного напыления состоит в следующем (на примере нанесения порошковых материалов): по окончании запуска воды, активации вентиляции и источника тока из баллона через пульт управления в плазмотрон подается плазмообразующий газ. Далее кнопкой «пуск» пульта управления запускают осциллятор и блок поджига, и между вольфрамовым стержнем-катодом и медным анодом плазмотрона образуется струя плазмы, предназначенную для расплавления порошка на поверхности основы, подающегося из питателя под воздействием газа. Важным фактором, определяющим прочность сцепления покрытия с основой, является температура поверхности основы изделия.

Для повышения уровня сцепления напыленных покрытий применяют метод оплавления напыленных покрытий (рис. 1.14). Для оплавления напыляемое покрытие следует доводить до такой температуры, при которой оплавливаемые участки приобретают блестящую поверхность. Наиболее важным критерием, влияющим на оплавление, является одинаковый прогрев основы изделия и материала покрытия. [13]

Одной из разновидностей плазменного способа нанесения покрытий является, разработанный зарубежными специалистами, метод микроплазменного напыления покрытий с использованием проволочных материалов.

Установка микроплазменного напыления включает источник питания с панелью управления, плазмотрон и специальное устройство для подачи порошка. Существует несколько особенностей данного типа напыления:

- уменьшение размера пятна напыления до 1...5 мм;
- возможность нанесения покрытий на изделия малых размеров и с тонкими стенками без локального перегрева и коробления (низкая тепловая мощность микроплазменной струи позволяет снизить нагрев основы);
- низкий уровень звука ламинарной плазменной струи (30...50 дБ).

Разработанный за рубежом тип микроплазменной установки позволяет реализовать преимущества проволочного способа газотермического напыления в условиях микроплазменной струи. С этой целью создана специализированная приставка к плазмотрону, входящая в состав установки для микроплазменного напыления (рис. 1.15). Приставка представляет собой компактный механизм подачи проволоки в межэлектродный участок плазменной струи. Подающий механизм имеет возможность регулировки скорости подачи проволоки путем изменения количества оборотов на валу электродвигателя. Приставка имеет малую массу и крепится на место порошкового дозатора. Конструктивной особенностью плазмотрона является выносной анод. Для стабилизации плазменной струи и защиты анода осуществляется подача защитного газа – аргона. Наличие защитной атмосферы в зоне плавления проволоки позволяет снизить степень окисления напыляемого материала, что особенно важно при напылении активных металлов таких, как вольфрам, молибден, титан, цинк, латунь.

Установлено, что при распылении проволоки в процессе микроплазменного напыления благоприятные условия создаются в

результате сочетания следующих факторов: высокой удельной мощности (высокой энтальпии плазменной струи), высокой температуры плазменной струи, высокой скорости плазменной струи, использования проволок малого диаметра (0,3 мм).

Основными факторами, оказывающими влияние на процесс микроплазменного напыления с использованием проволочных материалов, являются: сила тока, расход плазмообразующего газа, диаметр проволоки и скорость ее подачи. Необходимым условием является использование проволок малого диаметра (0,2...0,4 мм) и применение повышенных скоростей подачи проволоки (5...10 м/мин). Расход плазмообразующего газа (аргона) связан с диаметром проволоки и поверхностным натяжением расплава металла. Анализ микроструктуры покрытий показал, что микроплазменное покрытие, полученное распылением проволоки, имеет плотную структуру (с толщиной lamелей 5...30 мкм) при невысокой степени окисления материала, что связано с применением защитного газа. [23]

Методы плазменного напыления в целом, не смотря на существенные преимущества, обладают несколькими значительными недостатками:

- высокая вероятность свертывания оплавленного покрытия из-за быстрого нагрева поверхности покрытия при недостаточном нагреве поверхности детали;
- имеет место частое нарушение слоя покрытия в результате высокой скорости истечения плазменной струи и значительного давления на напыляемую поверхность;
- применяется только для малогабаритных деталей диаметром не более 50 мм, а напыление крупногабаритных деталей, из-за неравномерности нагрева отдельных частей, не позволяет получать качественных покрытий: образуются трещины, отслоения;
- высокая трудоемкость;
- низкая производительность процесса;
- требует применения дорогостоящих напыляемых материалов. [17]

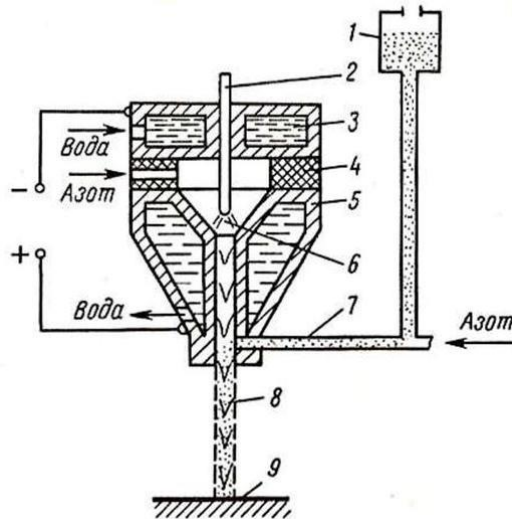


Рисунок 1.13 - Схема плазменного напыления (на примере порошковых материалов):
 1 – порошокый дозатор, 2 – катод, 3 – рубашка охлаждения, 4 – изоляционная прокладка,
 5 – сопло (анод), 6 – дуга, 7 – трубка подачи порошка, 8 – металлоплазменная струя,
 9 – напыляемая поверхность. [17]

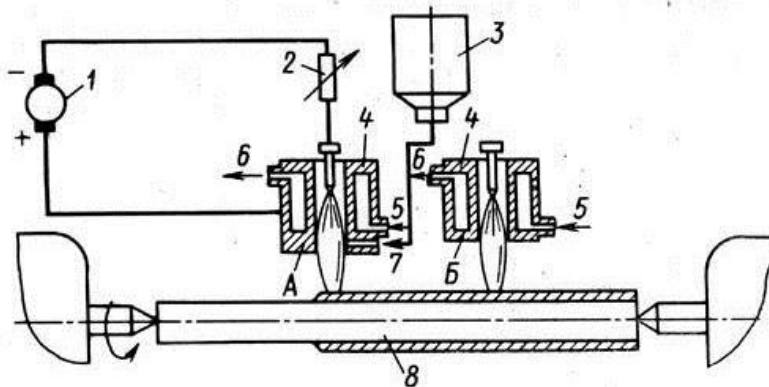


Рисунок 1.14 - Схема плазменного напыления с последующим оплавлением:
 1 – источник питания, 2 – балластный реостат, 3 – питатель для подачи порошка,
 4 – плазменная горелка, 5, 6 – ввод и вывод охлаждающей воды, 7 – трубопровод,
 8 – рекомендуемая деталь, А – головка для напыления, Б – головка для оплавления.
 [17]

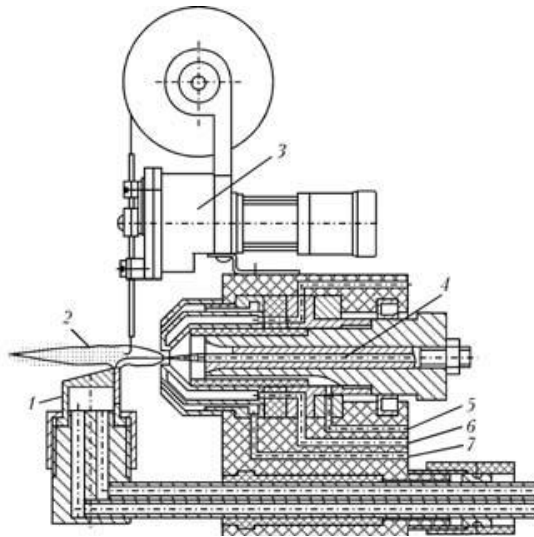


Рисунок 1.15 - Схема плазмотрона для микроплазменного напыления проволочными материалами:

1 – анод, 2 – плазменная струя, 3 - механизм подачи проволоки, 4 – катод, 5 – 7 - каналы подачи соответственно плазмообразующего газа, воды и защитного газа. [23]

Газопламенное напыление (рис. 1.16). Данный метод основан на получении необходимой теплоты путем горения горючих газов под влиянием кислорода. В качестве наиболее распространенного горючего газа применяют ацетилен. Исходя из используемых материалов, данным способ классифицируется на два типа: наплавление проволоки, прутка и наплавление порошков. Для напыления изделие нагревают до температуры не более 100 °С.

Данный метод отмечен существенными недостатками:

- процесс является трудноконтролируемым, поэтому его ведут, как правило, вручную;
- особые требования к квалификации сварщика;
- применим только для деталей небольших размеров;
- имеет место частое свертывания оплавляемого покрытия из-за разности температур поверхностей покрытия и деталей;
- высокая трудоемкость;
- низкая производительность;
- высокая стоимость напыляемых материалов. [13]

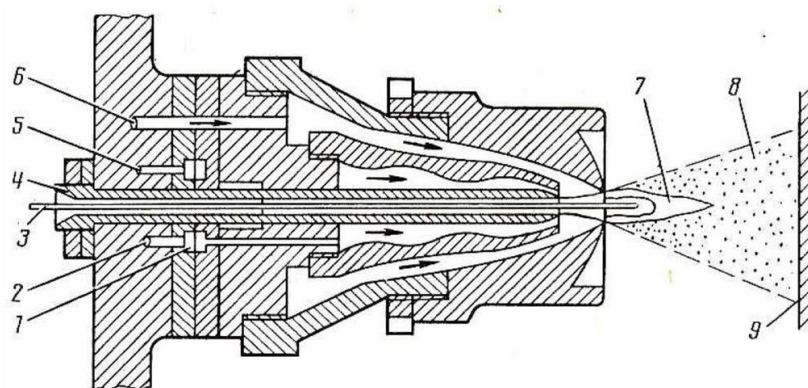


Рисунок 1.16 Схема газопламенного напыления:

1 – смесительная камера, 2 – канал подачи кислорода, 3 – проволока, 4 – направляющая втулка, 5 – канал подачи ацетилена, 6 – канал подачи сжатого воздуха, 7 – ацетилено-кислородное пламя, 8 – газометаллическая струя, 9 – напыляемая поверхность. [13]

Представляет интерес применения способа детонационного нанесения покрытий. Так, иностранные специалисты предлагают, при детонационном напылении, использовать многокамерные детонационные установки (МКДУ). [24]

Данные установки были призваны решить ряд важных проблем:

- повышение эффективности взаимодействия струи продуктов сгорания и частиц порошка;
- автоматизация дозирования и увеличение точности дозирования;
- увеличение скорости и давления продуктов сгорания и, соответственно, скорости порошковой струи;
- обеспечение полной автоматизации работы устройства и высокие показатели его надежности и ремонтпригодности.

В этом устройстве (рис. 1.17) реализуется режим детонационного горения газовой смеси в специально спрофилированных камерах. Концентрация энергии сгорания от двух камер в цилиндрическом стволе обеспечивает формирование высокоскоростной струи продуктов сгорания, которая ускоряет и нагревает напыляемый порошок. Устройство имеет три камеры: форкамера для инициирования процесса детонации, основная цилиндрическая камера, где происходит развитие детонационного режима

сгорания, кольцевая камера со щелевым выходом в цилиндрический ствол. Кольцевая камера используется для сжатия продуктов сгорания и создания дополнительной струи, которая «подпирает» в цилиндрическом стволе продукты детонации от основной камеры. Для ускорения и нагрева в ствол подается доза порошка. Ствол может иметь внутренний диаметр 16...20 мм и длину 300...520 мм и выбирается в зависимости от свойств материала напыляемого порошка. Сужение рабочего объема цилиндрической камеры диаметром 24 мм до диаметра ствола 16 мм обеспечивает пересжатие режима детонационного горения. Последующее поджатие продуктов сгорания происходит за счет кольцевой камеры. Газодинамический процесс инициирования детонации в кольцевой камере обеспечивает схлопывание продуктов сгорания по оси ствола, что существенно повышает их скорость, давление и плотность. Перед фронтом высокоскоростных продуктов сгорания подается доза порошкового материала. Эта доза подается через кольцевую щель специального газодинамического узла подачи. Инициирование детонационного режима сгорания горючей смеси осуществляется автомобильной свечой зажигания. Измерение давления в продуктах детонации и скорости волны детонации проводится с использованием пьезоэлектрических датчиков давления которые калибровались на ударной трубе. Первый датчик закрепляли на расстоянии примерно 60 мм от выхода кольцевой камеры, непосредственно на входе в ствол. Второй датчик закрепляли на выходе из ствола (длина ствола – 500 мм, диаметр – 16 мм). Расстояние между осями датчиков 525 мм. В качестве горючей смеси можно применять пропан и кислород.

Данное устройство является высокочастотным (более 20 Гц) бесклапанным, что позволяет генерировать импульсные струи продуктов сгорания, имеющие два максимума давления (3,5 и 2,0 МПа) за счет кумуляции энергии от цилиндрической и кольцевой камер сгорания. Использование двухкамерной конструкции обеспечивает повышение скорости продуктов детонационного сгорания на 35...40 %, что,

соответственно, увеличивает скорости порошкового материала. Применяемый газодинамический дозатор порошков, обеспечивает точную выдачу порции порошка перед инициированием детонации. Подтверждена высокая эффективность процесса напыления с использованием МКДУ: покрытия плотные (пористость менее 1 %), имеют высокую адгезию к основе (более 80 МПа), на формирование 1 кг материала покрытия (на примерах кермета и керамики) затрачивалось 1,0 и 2,3 м³ пропана соответственно, что в 2 раза меньше, чем в известных детонационных устройствах.

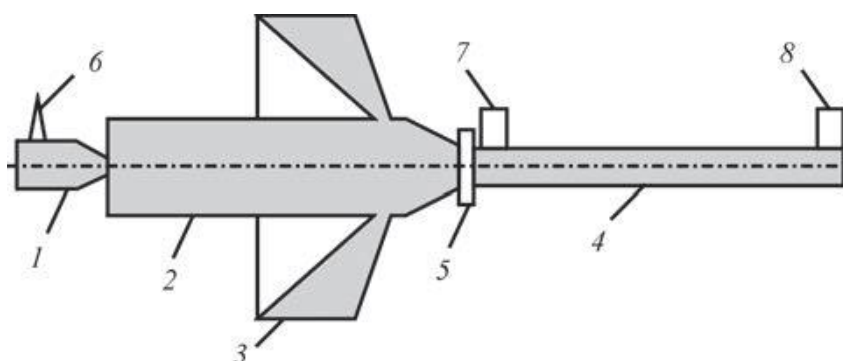


Рисунок 1.17 - Схема многокамерного детонационного устройства:

1 – форкамера для инициирования процесса детонации, 2 — основная цилиндрическая камера, где происходит развитие детонационного режима сгорания, 3 — кольцевая камера со щелевым выходом в цилиндрический ствол 4, 5 – специальный газодинамический узел подачи дозы порошкового материала, 6 – автомобильная свеча зажигания, 7 – первый датчик, 8 – второй датчик. [24]

Несмотря на достаточное количество положительных факторов применения, процесс применения детонационного напыления сопряжен с несколькими недостатками:

- покрытия наносятся только на материалы, не имеющие остаточных деформаций при действии взрывной волны;
- наибольшая прочность сцепления покрытия ограничивается толщиной не более 0,4 мм;
- высокий уровень шума оборудования (до 140дБ);
- более низкая производительность по сравнению с другими газотермическими способами;

- громоздкость оборудования;
- высокая стоимость оборудования;
- не применяется для напыления больших площадей поверхностей. [17]

Электродуговая металлизация (рис. 1.18). Сущность метода в том, что подающим механизмом одновременно из двух катушек подаются в горелку проволоки, находящиеся под напряжением, при касании которых возникает дуга. Сварочный материал расплавляется в дуге под воздействием сжатого воздуха, подающегося через сопло под давлением не менее 0,5 МПа, и при высокой скорости направляется и распыляется по напыляемой поверхности. Этот способ напыления не прихотлив в эксплуатации, характеризуется мобильностью, немалым объемом выработки. Сварочными материалами могут быть проволоки из различных углеродистых, коррозионностойких, износостойких и цветных металлов.

Электродуговой металлизацией возможно изготавливать покрытия, обладающие различными свойствами: антикоррозионными, износостойкими, жаростойкими. Высота напыленных слоев может достигать значений в несколько миллиметров. Этим методом можно наносить слои на поверхности крупногабаритных сборочных конструкций, изготовленных из различных черных и цветных металлов. [17]

Для повышения эффективности использования и ресурсов технологии, материалов имеет место применение сверхзвукового электродугового напыления, рассмотренного иностранными специалистами. [25]

Для реализации технологии сверхзвукового электродугового напыления применяется сверхзвуковой электродуговой металлизатор, содержащий горелку с камерой сгорания, работающую под избыточным давлением (рис. 1.19). В основу такого сверхзвукового металлизатора заложен процесс, в котором обдув стабилизированной электрической дуги осуществляется горячими продуктами сгорания природного газа со сверхзвуковой скоростью.

Данная технология является гибридной, в которой сочетается электродуговое напыление со сверхзвуковым газопламенным напылением, формированием единого сверхзвукового высокотемпературного потока газа и расплавленных частиц напыляемого материала проволок. Электрическая дуга ориентирована вдоль высокотемпературного газового потока и горит между двумя плавящимися проволоками. Такая система обеспечивает высокий уровень стабильности горения дуги, вследствие ее ориентации вдоль газового потока и, таким образом, процесса передачи тепла в электроды: интенсивный разгон и измельчение частиц расплавленного металла, их защиту от окисления в полете, снижение количества испаряемого материала (благодаря формированию двухфазового потока высокоскоростной струей продуктов сгорания). Для распыления проволок, которые плавятся электрической дугой, в указанном сверхзвуковом электродуговом металлизаторе, используется сверхзвуковая струя горячих продуктов сгорания углеводородного газа с воздухом, вытекающая из звукового сопла.

Как известно, одним из существенных недостатков покрытий, получаемых электродуговой металлизацией, является высокая степень их окисления. Этот факт чаще всего расценивается как отрицательный. Покрытия, которые формируются окисленными частицами, характеризуются также высокой пористостью и низкой прочностью сцепления покрытия с основой. Основной причиной окисления материала является его взаимодействие с кислородом в зоне электрической дуги, горящей между электродными проволоками. Способом уменьшения влияния кислорода на расплавленный металл служит «связывание» его углеводородными газами (чаще всего метаном). Для этого в распыляемый воздух подмешивают горючие газы. Перспективность применения таких газоздушных смесей в качестве распыляющего газа можно оценить, проанализировав окисляемость материала в зоне его диспергирования. В этой зоне из-за высоких температур (6000...10000 К) происходит наиболее активное взаимодействие металла с

газами. Исследования показали, что при распылении газовой смеси, в которой соотношение «природный газ/воздух» = 1/8, окисляемость частиц отсутствует. Дальнейшее увеличение доли метана в распыляемом потоке нецелесообразно с экономической точки зрения. Другой причиной, определяющей уменьшение окисленности напыляемого материала в сверхзвуковом потоке, является снижение времени контакта расплавленных частиц с атмосферой, за счет их более высокой скорости.

Экспериментальные исследования процесса сверхзвукового напыления подтвердили существенное повышение скорости и уменьшение размера частиц напыляемого материала проволок, уменьшение размера пятна напыления, а также значительное понижение окисления напыляемого материала. Для проведения исследования электродуговой металлизатор оснастили специальными соплами для формирования воздушного потока, который обеспечивает сжатие распыляемой струи, повышение ее скорости и уменьшение окисления материала.

Улучшение практически всех параметров сверхзвукового электродугового напыления объясняется уменьшением (в случае применения такой технологии) массы жидкого металла, образуемого на торце проволоки и, соответственно, уменьшения размеров частиц напыляемого материала. Повышение дисперсности частиц напыляемого материала приводит к увеличению их скорости и динамического взаимодействия с основой, уменьшению пористости покрытия, уменьшению размеров напыленных ламелей и, соответственно, увеличению скорости охлаждения расплавленных частиц на основе и увеличению количества быстрозакаленных метастабильных структур в покрытии.

Повышение температуры распыляемых частиц и увеличение их дисперсности очень важно именно при напылении со сверхзвуковыми скоростями истечения струи, так как в этом случае существенно снижается время пребывания расплавленной капли на торце проволоки в высокотемпературной зоне электродугового участка. Также при этом

достигается создание прочных металлургических связей между напыляемыми частицами и металлической основой.

Не смотря на ряд важных положительных характеристик в целом, все же, необходимо указать на несколько общих основных недостатков процесса электродуговой металлизации:

- повышенное окисление металла;
- выгорание легирующих элементов (хотя если применять для напыления проволоки с избытком легирующих элементов, например Св-07Х25Н13, то происходит компенсация их потери при выгорании). [17]

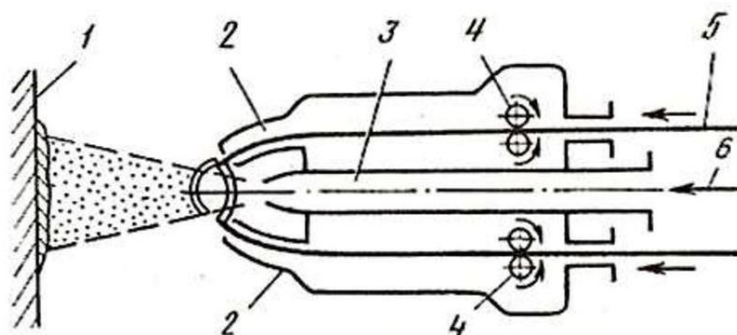


Рисунок 1.18 - Схема нанесения покрытий электродуговой металлизацией:

1 – напыляемая поверхность, 2 – направляющие наконечники, 3 – воздушное сопло, 4 – механизм подачи проволоки, 5 – проволока, 6 – сжатый воздух. [17]

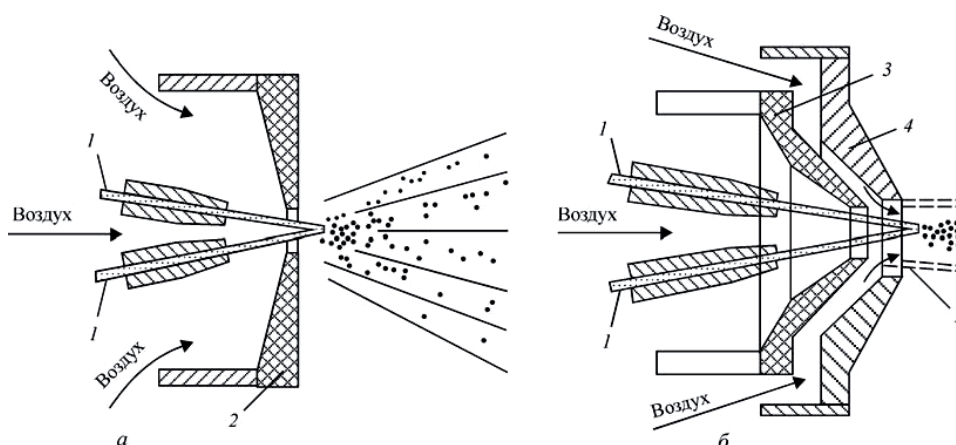


Рисунок 1.19 - Схемы стандартного (а) и модернизированного (б) электродуговых металлизаторов:

1 — порошковая проволока, 2 — стандартное сопло, 3 — профилированное керамическое сопло, 4 — дополнительное сопло для формирования спутного воздушного потока, 5 — спутный воздушный поток. [25]

Некоторые зарубежные источники сообщают о широком применении способа нанесения покрытий методом лазерного холодного напыления. [11] Он имеет несколько существенных преимуществ: позволяет наносить твердотельные плотные, однородные и беспористые покрытия на различные основы, а также обладает высокой скоростью формирования покрытий при небольших эксплуатационных нагрузках без использования дорогостоящего нагрева и технологических инертных газов. Процесс лазерного холодного распыления (LACS) - это относительно новое направление в области лазерной обработки материалов, которое используется для модификации поверхности и нанесения покрытий с целью повышения их функциональности. Он также может представлять собой гибридный метод нанесения покрытий, который сочетает в себе преимущества, как холодного напыления (CS), так и лазерного размягчения.

Метод лазерного холодного распыления (LACS) позволяет применять широкий спектр материалов, которые могут быть нанесены с использованием азота, и устранить необходимость в газовом нагреве. Данный метод расширяет и дополняет спектр применения способов термического распыления.

Лазер позволяет нагревать как частицы, так и основу до температуры плавления частиц, тем самым значительно снижая прочность частиц (на 30...80%), и позволяя частицам деформироваться и формировать покрытие с необходимой скоростью.

На основе расположения лазерного луча, пистолета холодного распыления и времени, в течение которого лазерное излучение наносится, на нанесенные холодным распылением покрытия, определяются три варианта применения LACS (рис. 1.20), как:

- метод предварительной обработки лазерным лучом поверхности основы, в течение долей секунды, до появления струи при холодном распылении, что позволяет размягчать место осаждения и, таким образом, распыленные

частицы плотно прижимаются к основе, образуя крепкое сцепление покрытия;

- связь процесса холодного распыления с лазерным лучом для обработки как основы, так и газодинамических частиц, т.е. происходит уменьшение прочности частицы и размягчение места осаждения, таким образом, позволяя частицам деформироваться и формировать покрытие с необходимой скоростью удара частиц;

- конечная обработка лазером, для устранения микромасштабной пористости внутри осадка покрытия, путем поверхностного переплава (так называемое глазурирование покрытия).

В качестве материалов данного покрытия, как правило, применяются алюминий, никель, хром, титан, кобальт, а также их сплавы и композиты. Наиболее широко применение данного метода в химической, нефтехимической, энергетической и медицинской промышленности.

Согласно проведенного анализа некоторых зарубежных специалистов, существенными недостатками данного метода нанесения покрытий являются:

- высокая вероятность появления пор в покрытии, при последующей обработке лазером (за счет повышения внутреннего напряжения в местах упрочнения покрытия), а также в виду присутствия остаточных неметаллических включений и остаточной влажности наплавочного порошка;

- дороговизна процесса;

- требуется тщательная предварительная обработка поверхности;

- сцепляемость покрытия с основой значительно уступает другим, более простым в эксплуатации методам нанесения покрытий, например электродуговой металлизации;

- весьма распространено наличие несплошностей в покрытиях (микропористость);

- применяется, главным образом, в основном для нанесения тонких слоев;

- не применим для нанесения защитных покрытий на крупногабаритные, например сборочные поверхности. [26]

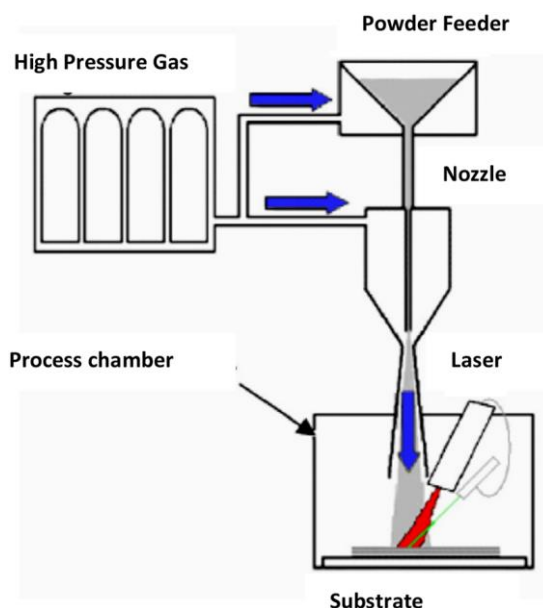


Рисунок 1.20. Схема лазерного холодного распыления (LACS). [11]

Проведенный анализ, наиболее широко применяемых способов антикоррозионных покрытий, определил в качестве максимально приемлемого метода антикоррозионной защиты крупногабаритных металлических поверхностей элемента корпуса реактора – устройства локализации расплава (УЛР) для атомной электростанции (АЭС) газотермический способ нанесения покрытий методом электродуговой металлизации с применением сварочной проволоки, так как этот процесс является наименее трудоемким, обладает высокой производительностью, максимальной универсальностью при эксплуатации и экономически целесообразен.

1.3.2. Разновидности материалов антикоррозионных покрытий

При выборе материалов покрытий необходимо учитывать их коррозионную стойкость в конкретных условиях эксплуатации изделий, технологические свойства, экономическую эффективность.

Предлагается к рассмотрению, наиболее часто применяемые в промышленности, антикоррозионные неметаллические и металлические материалы.

Неметаллические материалы.

Лакокрасочные материалы.

Лакокрасочные материалы делят на группы (табл. 1.3), их также классифицируют по назначению (табл. 1.4).

Лакокрасочные материалы маркируются следующим образом. В конце слов «эмаль», «лак», «грунтовка» и т.п. проставляются две буквы, обозначающее пленкообразующее вещество (табл. 1.3).

Также применяются маркировка, обозначающая тип ЛКМ: «П – краска порошковая, В – краска водоразбавляемая, Э – краска вододисперсионная, Б – лак, не содержащий активного растворителя». [27]

Таблица 1.3 - Классификация лакокрасочных материалов. [27]

Группа	Условное обозначение	Группа	Условное обозначение
Глифталевые	ГФ	Сополимерно-акриловые	АС
Пентафталевые	ПФ	Нитроцеллюлозные	НЦ
Меламинные	МЛ	Этилцеллюлозные	ЭЦ
Мочевинные	МЛ	Перхлорвиниловые	ХВ
Фенольные	ФЛ	Фторопластовые	ФП
Фенолоалкидные	ФА	Поливинилацетатные	ВА
Эпоксидные	ЭП	Кремнийорганические	КО
Эпоксифирные	ЭФ	Дивинилацетиленовые	ВН
Сополимерно-винилхлоридные	ХС	Каучуковые	КЧ
Алкидно- и масляно-стирольные	МС	Полиамидные	АД
Полиэфирные ненасыщенные	ПЭ	Поливинилацетальные	ВЛ
Полиуретановые	УР	Битумные	БТ
Полиакриловые	АК	Канифольные	КФ
		Масляные	МА

После буквенного обозначения через черточку проставляется цифровой индекс. Первая цифра обозначает применение лакокрасочного материала

(табл. 1.4). Далее проставляется цифра или число, относящееся к тому или иному ЛКМ. [27]

Таблица 1.4 Обозначения групп лакокрасочных материалов. [27]

Группа лакокрасочных материалов	Обозначение	Условия эксплуатации
Атмосферостойкие	1	Стойкие к атмосферным воздействиям в различных климатических условиях, эксплуатируются на открытых площадках
Ограниченно атмосферостойкие	2	Стойкие при эксплуатации под навесом и внутри помещений
Водостойкие	4	Стойкие к воздействию пресной и морской воды
Специальные	5	Стойкие к рентгеновским излучениям, светящиеся, терморегулирующие, используются для пропитки тканей, окраски кожи, резины, пластмасс
Маслобензостойкие	6	Стойкие к воздействию минеральных масел, керосина, бензина
Химически стойкие	7	Стойкие к воздействию кислот, щелочей и др. жидких химических веществ и их паров
Термостойкие	8	Стойкие к воздействию повышенных температур (от 60 до 500 °С)
Электроизоляционные	9	Эксплуатируются в условиях воздействия электрических напряжений, электрической дуги и поверхностных разрядов
Грунтовки	0	Применяются при подготовке поверхности для нанесения лака или краски
Шпатлевки	00	Предназначены для устранения дефектов поверхности, в том числе неровностей, трещин и т.п.

Основные свойства лакокрасочных материалов следующие:

- алкидные (глифталевые и пентафталевые): отличаются неплохим декоративным видом и адгезией; стойки к воздействию нефтепродуктов; применяют для защиты от коррозии изделий, эксплуатирующихся в атмосфере умеренного климата и поверхностей изделий, находящихся внутри помещений. В качестве материалов данной группы применяют грунтовки, шпатлевки, эмали, которые получили распространение при защите поверхностей оборудования, например, в машино- и автомобилестроении;

- алкидностирольные: отличаются хорошей адгезией с металлическими поверхностями; достаточно прочны, тверды, устойчивы к воздействию бензина, щелочи, минеральных масел; защитные свойства повышаются после сушки при повышенной температуре, а также если поверхности предварительно загрунтованы; обладают меньшей коррозионной стойкостью в атмосферных условиях по сравнению с алкидными материалами. В данную группу входят различные грунтовки, шпатлевки, эмали, применяющиеся в автомобилестроении, медицине, обрабатывающем производстве;
- меламино- и мочевиноалкидные: достаточно эластичны; обладают высокими защитными и декоративными свойствами; имеют невысокую адгезию с основным материалом, поэтому эти материалы применяют на предварительно загрунтованные поверхности. В эту группу входят, в основном, широкий выбор эмалей, которые могут быть применимы в двигателе-, приборо-, автомобилестроении;
- фенольные: обладают высокими водо- и атмосферостойкостью, механической прочностью, адгезией к металлу; отличаются высокими антикоррозионными свойствами, устойчивы к действию высоких температур и влажности воздуха, а также к кислотам, бензину и маслам. К этой группе материалов, в основном, относят грунтовки, которые используются в качестве подготовки деревянных, металлических поверхностей из черных и цветных металлов;
- водоразбавляемые: данные материалы получают из водорастворимых смол (акриловые, алкидные, эпоксидные и др.); обладают идентичными с алкидными, фенольными и меламино- и мочевиноалкидными защитными свойствами. Используют грунтовки, эмали, шпатлевки для защиты металлических поверхностей из черных и цветных металлов;
- эпоксидные и эпоксиэфирные: образуют пленки и отличаются стойкостью к воде, кислотам, щелочам, маслам; обладают хорошей адгезией и электроизоляционными свойствами; улучшение адгезии, повышение твердости, водостойкости и понижение паропроницаемости достигается

путем повышения температуры данных материалов до 100 – 110 °С. Применяют грунтовки, шпатлевки, эмали, в основном для покрытия металлических поверхностей из различных металлов и сплавов во всех сферах производства;

- полиуретановые: характеризуются достаточно хорошей твердостью, стойкостью в водной среде, стойкостью к воздействию кислот, бензина, керосина, атмосферы, промышленных газов, пыли, имеют высокие декоративные качества. Здесь характерно применение различных лаков, для покрытия черных и цветных металлов;

- кремнийорганические: обладают высокой термостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами в водной среде, стойкие к маслам, бензину, растворам солей, слабым кислотам и щелочам; уступают по адгезии и прочности алкидным, эпоксидным материалам. Данная группа характеризуется тем, что при защите поверхностей применяют, в основном, эмали для покрытия металла, который, в процессе эксплуатации, не будет разогреваться до температуры от 230 °С до 500 °С;

- перхлорвиниловые: обладают хорошей стойкостью против воздействия атмосферы; хорошая адгезия с основным металлом достигается путем нанесения их на грунтовки, изготовленные на основе акриловых, феноломасяных и алкидных смол. Используют грунтовки, шпатлевки, эмали в станкостроении, при производстве железнодорожного оборудования, в сельском хозяйстве;

- материалы на основе сополимеров винилхлорида: отличаются хорошей эластичностью, прочностью, лучшей, по сравнению с перхлорвиниловыми материалами, адгезией. Материалы этой группы характеризуются применением эмалей и лаков при производстве железнодорожных вагонов, мостов, цистерн и др. подобных конструкций;

- полиакриловые и алкидноакриловые: обладают хорошей стойкостью к воздействию света, атмосферы, водной среды, бензина, смазочных масел; имеют хорошую механическую прочность и блеск. Применяются грунтовки,

эмали, лаки для покрытия кузовов автомобилей, мотоциклов, приборов медицинского, спасательного оборудования, поверхностей бытовой техники, также широко применяются для защиты алюминиевых поверхностей;

- нитроцеллюлозные: отличаются хорошим блеском, твердостью, бензостойкостью, атмосферостойкостью; неплохая адгезия возникает при смешении данных материалов с твердыми смолами. К данной группе относится, в основном, применение эмалей и лаков металлических поверхностей из стали и чугуна, а также деревянных поверхностей;

- поливинилацетальные: обладают неплохой сцепляемостью с углеродистыми сталями, содержащими железо, и металлами из цветных сплавов; имеют высокую коррозионную стойкость против влияния больших и малых температур, различных видов топлива, минералов, горячей воды, пара. Характерно применение грунтовок, эмалей и лаков при производстве изделий из черных и цветных металлов, в том числе, различных емкостей для воды, бензина, керосина, масел, дизельного топлива;

- безмасляные битумные: обладают высокой стойкостью к водной среде, но нестойкие к солнечному свету; применяются для защиты металла в условиях высокой влажности; смешивание данных материалов с алюминиевой пудрой улучшает атмосферостойкость материалов. Применяется, в основном, большой выбор лаков для покрытия деталей металлических поверхностей из сталей и магниевых сплавов;

- маслянолаковые: отличаются твердостью, хорошо шлифуются; слабоустойчивые к воздействию атмосферы; применяются для отделки изделий и деталей внутри помещений. Данной группе соответствует использование лаков, как материала для покрытия металлических поверхностей из черных и цветных металлов и сплавов;

- грунтовки: значительно влияют на прочность, долговечность покрытий; бывают ингибиторные (т.е. в состав входят такие пигменты, как сажа, свинцовый и железный сурик, цинковые белила, которые вместе со связующими веществами образуют соединения, замедляющие процесс

коррозии), пассивирующие (содержат цинковый и стронциевый кроны, хромат калия, соли хромовой кислоты, которые способствуют образованию на защищаемой поверхности пассивирующей пленки, повышающей его коррозионную стойкость), фосфатирующие (содержат ортофосфорную кислоту, благодаря которой на поверхности металлов образуется тонкий слой фосфатов, который, после нанесения на него эмали или лака, защищает от атмосферной коррозии), протекторные (содержат порошки цинка, алюминия, магния, которые обладают хорошим потенциалом, например по сравнению с железом, и, под воздействием агрессивной среды будут разрушаться, защищая поверхности стальных изделий). [28]

Обзор лакокрасочных материалов показал, что они достаточно широко и разнообразно применяются в качестве защитных во многих отраслях промышленности, сельского хозяйства, производстве медицинского оборудования, строительстве, изготовлении железнодорожных конструкций и оборудования, а также с целью придания декоративных свойств. В тоже время многие авторы сходятся во мнении, что лакокрасочные материалы обладают многими недостатками:

- недостаточная адгезия по сравнению с неорганическими (металлическими) материалами;
- слабая стойкость к солнечному свету;
- снижение защитных функций при воздействии или перепаде температур;
- высокая токсичность;
- требуется предварительная подготовка поверхности (как правило, грунтованием);
- невысокая стойкость к атмосферным условиям;
- горючесть;
- сложность ремонта;
- высокие затраты.

Полимерные и гуммировочные материалы.

Различают термопластичные (термопласты) и терморезистивные (реактопласты) полимеры. Термопластичные полимеры при нагревании становятся мягкими и снова затвердевают при охлаждении, сохраняя свои первоначальные свойства. Терморезистивные полимеры при нагревании необратимо изменяют свои свойства и переходят в неплавкое и нерастворимое состояние.

Выбор полимерных материалов зависит от их химической стойкости (табл. 1.5). [29]

Таблица 1.5 - Химическая стойкость полимерных материалов в различных средах. [29]

Полимер	Вода и растворы солей	Основания		Кислоты		Окислители (исключая кислоты)	Бензин, масла, жидкое топливо	Углеводороды		Галогенуглеводороды	Кетоны	Эфиры		Спирты
		слабые	сильные	слабые	сильные			алифатические	ароматические			простые	сложные	
Термопласты														
Полиэтилен														
высокого давления	В*	В	В	В	С	С	Н	О	О	Н	Н	О	О	О
низкого давления	В	В	В	В	С	С	О-С	О	О	Н	Н	С	Н-В	Н
Полипропилен	В	В	В	В	С	В/С	О-Н	В/О	Н	Н	В	О	О	О
Полиизобутилен	В	В	В	В	С	О	Н	Н	Н	Н	В	Н	С	В
Полистирол	В	В	В	В	О-С	С	О-Н	О	Н	Н	Н	Н	Н	В
Полиметилметакрилат	В	В	О	В	О	Н	В	В	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Поливинилхлорид														
винипласт	В	В	В	В	В	С	В	В	Н	Н	Н	В	Н	О
пластикат	В	В	О	В	Н	Н	Н-Н	Н	Н	Н	Н	О	Н	В
Поливинилиденхлорид	В	В	-	В	-	-	В	В	В	-	Н	-	В	В
Политетрафторэтилен	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В	В

Полимер	Вода и растворы солей	Основания		Кислоты		Окислители (исключая кислоты)	Бензин, масла, жидкое топливо	Углеводороды		Галогенуглеводороды	Кетоны	Эфиры		Спирты
		слабые	сильные	слабые	сильные			алифатические	ароматические			простые	сложные	
Политрифторхлорэтилен	В	В	В	В	В	В	С	В-С	С	О	В	Н	Н	В
Поливинилиденфторид	В	В	В	В	В	В	-	В	В	В	С	С	С	-
Полиамиды	В-С	С	О	Н	Н	Н	В	В	В	С	В	В	В	В
Поликарбонат	В	Н	Н	В	С-О	С	В	В	Н	Н	Н	Н	Н	С
Полиформальдегид	В	В	В-С	Н	Н	С	В	В	С	В-С	О	В	Н	-
Пентапласт	В	В	В-Н	В	В	Н	В	В	В	В-О	В	В	В	-
Реактопласты														
Фенолоформальдегидные	В	С	Н	С	Н	О	В-С	В	С	С	В	С	С	-
Фаолит	В	С	Н	В	В	Н	В	В	В	В	-	-	-	-
Фурановые	В	В	В	В	В	С-Н	В	В	В	В	В	В	В	-
Кремнийорганические	В	Н	Н	В	Н	О	О	Н	Н	Н	В	Н	Н	-
Полиэфирные	В-С	Н	Н	О	О	О-Н	В	В	Н	С-О	Н	О	О	-
Полиуретановые	В	В	Н	О	Н	О-Н	В	В	В	О	Н	В	С	-
Эпоксидные	В	В	О-В	В	С	Н	В	В	В	О-С	О	В	О	-

* В – вполне стойкие, С – стойкие, О – относительно стойкие, Н – нестойкие

Полимерные материалы применяются в основном для антикоррозионной защиты металлических поверхностей, эксплуатируемых в воздушных средах сильной и средней агрессивности.

Для антикоррозионной защиты в промышленности применяются следующие основные полимерные материалы:

- полиэтилен: отличается высокой стойкостью к воздействию воды и агрессивных сред при температуре до 60 °С, кислотам, щелочам, окислителям

и растворителям; слабо воздействуют на полиэтилен жиры, масла, керосин и другие нефтяные углеводороды, а также фосфорная, соляная и фтористоводородная кислоты, но, при этом, серная и азотная кислоты разрушают его при температурах выше 60 °С; прочностные и адгезионные свойства полиэтилена повышаются при наполнении его оксидами алюминия, хрома, кварца, талька, диоксидами титана. Применяют этот материал в виде: порошков для защиты трубопроводов, вентиляторов, химической аппаратуры, арматуры, пленок для защиты стальных подземных трубопроводов, строительных конструкций и изготовления металлопласта, листов толщиной 1-6 мм для футеровки емкостей с агрессивными жидкостями; [30]

- полиизобутилен: обладает значительной химической стойкостью к кислотам, щелочам, растворам солей и воде, спиртам, эфирам, кетонам, но, при этом, не стоек к маслам, жирам и солнечным лучам в присутствии кислорода воздуха. Применяют его в виде листов (по внешнему виду напоминает резину) и пленок;

- полипропилен: имеет высокую температуру плавления (до 170 °С), стоек к старению, влиянию воды, неокислительных кислот, щелочей и растворов солей, при этом, азотная кислота разрушает его при высоких температурах; не растворяется в органических растворителях, но при температуре выше 80 °С растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Применяется в виде: листов толщиной 1-2,5 мм для облицовки емкостей с агрессивными жидкостями, пленок для гидро-, паро- и газоизоляции оборудования, порошков для противодействия влиянию коррозии, возникающей из-за высоких температур;

- поливинилхлорид: бывает двух видов – жесткий (винипласт) и мягкий (пластикат); винипласт имеет значительную стойкость к действию кислот, щелочей, спиртов, масел, бензина, а пластикат к действию воды, щелочей, но под действием минеральных масел и органических растворителей становится

хрупким. Применяется в виде пленки, а также в качестве порошков, паст для предохранения поверхностей труб и других цилиндрических изделий;

- фторопласты: характеризуются коррозионной стойкостью против влияния химических элементов, факторов атмосферных условий, тепло- и морозостойкостью; подразделяются на: политетрафторэтилен (превосходит по химической стойкости все синтетические полимеры, благородные металлы, специальные сплавы, керамику; применяются в виде порошков для защиты химической аппаратуры, стальных труб, фитингов), политрифторэтилен (обладает высокой теплостойкостью и применяется в виде порошков для защиты контейнеров хранения аккумуляторной серной кислоты), поливинилфторид (имеет значительную прочность, стойкость к атмосферным воздействиям, хорошую адгезию; применяется в виде пленки в химической промышленности для защиты стен зданий и сооружений), поливинилиденфторид (имеет высокие механические свойства; применяется для облицовки трубопроводов, вентилях, насосов, емкостей, работающих в сильноагрессивных средах); [30]

- пентапласт: обладает стойкостью к кислотам, щелочам, органическим растворителям; применяется в виде листов для футеровки труб, емкостей и аппаратуры. [12]

Гуммировочные материалы обладают повышенной защитой при влиянии различных жидких химических веществ, за исключением азотной, хромовой и серной кислот; подразделяются на синтетические каучуки (изопреновый, хлопреновый, бутадиеновый и бутадиенстирольный каучуки) и жидкие каучуки (именуются также наиритами, изготовленными на основе хлоропренового в виде смеси из 76% сольвент-нафты, 19% скипидара и 5% н-бутилового спирта). Применяются в виде листов, растворов и паст для защиты от коррозии изделий всех сфер производства, включая детали сложной конфигурации. [12].

Данный обзор о полимерных и гуммировочных материалов, представленный из различных источников информации, сообщает, что эти

вещества, применяемые в качестве защиты от воздействия коррозии, имеют немало необходимых свойств: плотность, значительные механические и гидроизоляционные свойства, высокая химическая теплостойкость, хорошие адгезионные, герметизирующие, звукоизолирующие и другие свойства. Помимо явных положительных сторон применения данных материалов в качестве защитных покрытий от коррозии, они обладают значительными недостатками:

- старение под воздействием высоких температур, продолжительного влияния агрессивных сред, что приводит к уменьшению эластичности, увеличению жесткости и хрупкости материалов;
- значительно низкая сцепляемость покрытия, по сравнению с металлическими;
- горючесть;
- токсичность;
- деформируются под воздействием нагрузок;
- значительная вероятность трещинообразования;
- невысокая стойкость к атмосферной коррозии;
- ограниченность в применении (в основном на поверхностях деталей небольших размеров);
- негативное влияние на окружающую среду.

Металлические материалы.

Выбор металлического материала для антикоррозионной защиты зависит от стоимости, механических и декоративных свойств материала.

На стоимость материала влияет технология его нанесения. Металлы, применяемые для покрытий, по стоимости можно подразделить на три класса: самой низкой стоимости – цинк (Zn), железо (Fe), свинец (Pb), промежуточная – никель (Ni), олово (Sn), кадмий (Cd), алюминий (Al), дорогостоящий металлов – серебро (Ag), палладий (Pd), золото (Au), родий (Rh).

Механические свойства имеют большое значение в случаях, если на поверхности детали оказывают влияние элементы агрессивной среды (высокие температуры, износ, химические жидкости и вещества). Наиболее механически устойчивыми являются материалы – Ni и хром (Cr), наименее – медь (Cu), Zn, Ag, относительно устойчивыми – Pb, Sn, Au, индий (In).

Декоративными свойствами металлов являются: цвет, яркость, внешний вид. Можно получить различные цвета металлов: светло-голубой хромовый, желтый латунный, золотистый, красный бронзовый. Неплохим блеском обладают покрытия Cu, Cd, Ni, Ag, Au.

Металлические покрытия наносятся, в основном, на углеродистые стали, следовательно, защитные покрытия, наносимые на стальные поверхности, возможно разделить на два класса: анодные, имеющие отрицательный потенциал, – Cr, Zn, Al, марганец (Mn) и катодные (с более положительным потенциалом) – платина (Pt), Au, Ag, Cu, Sn, Ni, Cd.

Анодные покрытия обеспечивают протекторную защиту стали. Под воздействием элементов агрессивной среды они повреждаются, и их защитные функции уменьшаются.

Катодные покрытия механически преграждают доступ агрессивной среды к поверхности основного металла.

В качестве защитных, в промышленности наиболее распространено применение таких металлических материалов, как: Zn, Al, Cd, Cr, Ni, Cu, Sn, Pb и их сплавы. [31] Большой интерес представляет влияние на металлические материалы элементов атмосферной коррозии. В данном случае коррозия металлов усиливается из-за присутствия в атмосфере городов и промышленных зон серосодержащих соединений: сернистого и серного ангидридов и сероводорода. Помимо этого, в присутствии влаги, образуются кислоты, разрушающие имеющиеся на металлах естественные защитные пленки и ускоряют коррозию. В воздушной среде, свободной от серосодержащих соединений, ввиду влияния кислорода и углекислого газа на поверхности металла возникают основные соли и коррозия

приостанавливается. Углекислый газ в этом случае не агрессивен, а действует как защитное средство.

Металлы, по воздействию атмосферной коррозии, делятся на три группы (рис. 1.21):

- группа хрома (алюминий и сплавы, содержание хром). Здесь характерно фактически полное прекращение коррозии за короткое время;
- группа меди (медь, свинец). У данных металлов после значительной начальной коррозии возникает толстый защитный слой. Рост пленки на этих металлах подчиняется параболическому закону;
- группа цинка (цинк, магний, кадмий, никель). Защитные слои из данных металлов легко разрушаются и происходит сильная коррозия. Окисление этих металлов подчиняется линейному закону (рис. 1.22). [32]

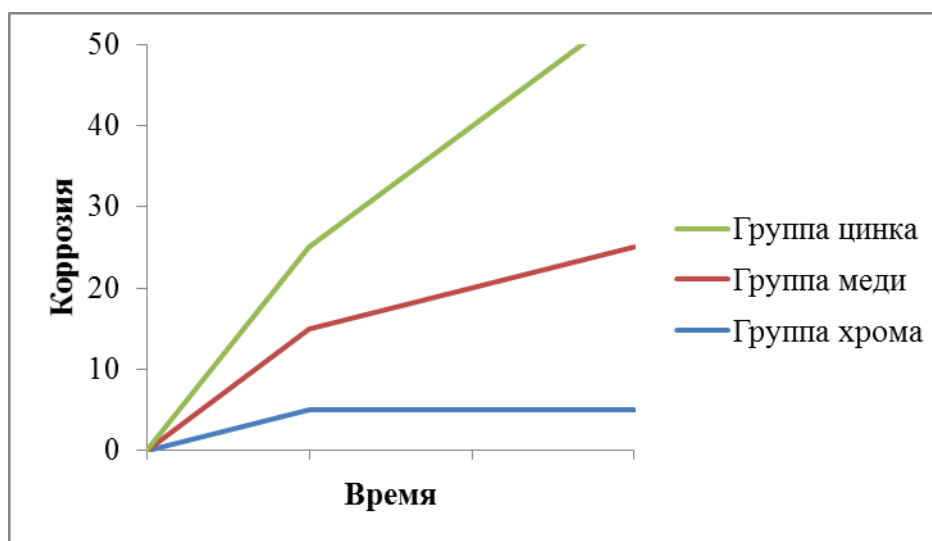


Рисунок 1.21 - Зависимость влияния времени и атмосферной коррозии различных классов металла. [32]

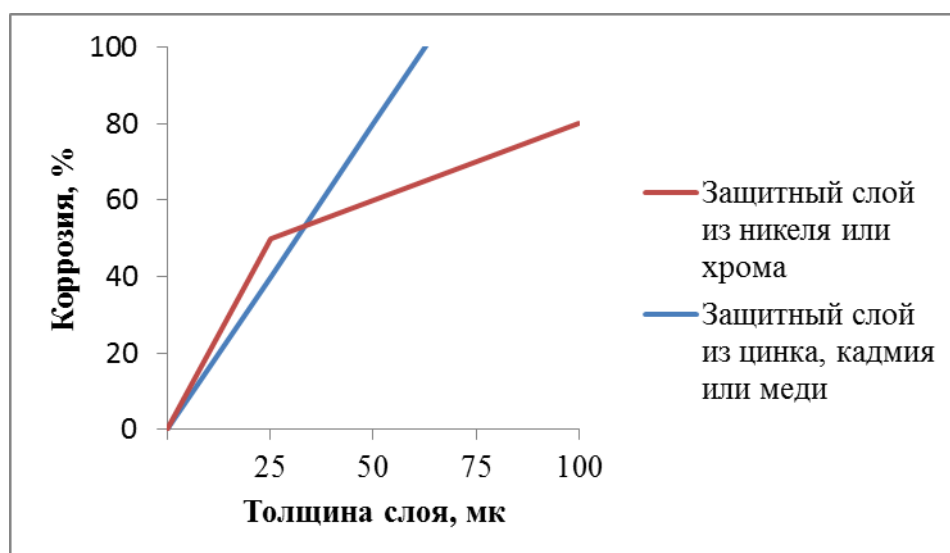


Рисунок 1.22 - Влияние толщины покрытия из цинка, кадмия, меди, никеля или хрома на уровень коррозии в течение года. [32]

Информация о коррозионной стойкости металлических материалов в среде влияния элементов атмосферных условий представлена в таблице 1.6. [32]

Таблица 1.6 - Стойкость к коррозии металлических материалов под влиянием элементов атмосферных условиях. [32]

Атмосферные условия	Скорость коррозии, мк/год						
	Fe	Zn	Pb	Cu	Ni	Mg	Al
Сельская	4 – 60	1 – 3,4	1,4	1,9	1,1	-	0,2 – 0,7
Городская	30 – 70	2,8 – 6	2	2,9	2,4	13 – 20	0,5 – 2
Промышленная	40 - 160	3,8 – 19,3	3,7	4,0	5,8	29	3 – 5,5
Морская	60 – 170	2,4 – 15,3	1,8	3,8	2,8	-	2 – 15,5
Тропическая	0,8 - 73	0,4 – 1,2	-	-	-	-	0,4 – 1

Необходимо отметить, что металлические покрытия не только защищают основной металл, но и позволяют экономить ценные металлы. Поэтому необязательно изготавливать изделие из ценного металла, достаточно, чтобы только его поверхность имела свойства ценного металла. Данные, по некоторым основным металлам, приведенные в таблице 1.7, хорошо определяют экономическую выгоду. [32]

Таблица 1.7 - Расход металла при изготовлении из него изделия и при нанесении покрытия (объем детали 8000 см³, поверхность 0,28 м²). [32]

Металл	Расход металла, кг					
	При изготовлении детали		При нанесении покрытия			
	Из металла	Из 20 %-го расплава	0,25 мм (плакирование)	0,05 мм (горячее покрытие)	0,02 мм (гальвано-покрытие)	0,0001 мм (напыление)
Zn	56	11,2	-	0,098	0,039	0,000195
Sn	71	14,2	0,62	-	0,05	0,00025
Ni	58	11,6	-	0,102	0,041	0,000205
Cr	55	11	0,48	-	0,038	0,00019
Ag	85	17	0,74	-	0,059	0,00029
Au	155	31	1,35	-	0,108	0,00054

Применение и основные характеристики коррозионных свойств, наиболее широко применяемых в промышленности металлических материалов, предлагается рассмотреть подробнее. Коррозионные качества некоторых материалов будут рассмотрены, в основном, при влиянии атмосферных сред, повышенной влажности и высоких температур, что соответствует условиям эксплуатации, рассматриваемого данной работой изделия. [19]

Цинк (Zn).

Zn используется в основном для защиты основного металла от коррозии в естественной среде. Почти 50% мирового потребления Zn связано с использованием его в качестве покрытия стальных изделий, эксплуатируемых в воздушной и водной среде.

Коррозионная стойкость Zn связана с его способностью формировать защитные слои, состоящие из оксида и гидроокиси или основных солей, в зависимости от природы среды. В результате образования защитных слоев, покрывающих всю поверхность металла, скорость коррозии снижается. В атмосферных условиях и при взаимодействии с водой защитные функции Zn связаны с образованием на поверхности окисной пленки.

Zn обладает отличной стойкостью на воздухе. Сразу же в момент формирования слоя окиси Zn, образующегося на первом этапе, коррозия останавливается. Скорость коррозии Zn растет в присутствии воды.

В производственной среде коррозия Zn также возрастает. В данном случае, при образовании значительных осадков в атмосфере в виде туманности, пленка Zn, покрывающая металл, становится кислой. В этом случае Zn растворяется, однако, в процессе коррозии, снова образуются защитные соли, обеспечивающие дальнейшую защиту металла.

Если Zn опустить в обычную питьевую воду, имеющую в составе растворенный кислород, происходит длительное образование защитной пленки из гидроокиси Zn. Пленка покрывает практически всю поверхность, но в некоторых местах металл остается незащищенным и продолжается локальное разрушение. Коррозия не распространяется на всю поверхность Zn, а концентрируется только в этих участках. Если доступ кислорода будет одинаковым ко всей поверхности, то защитная пленка гидроокиси Zn покроет всю поверхность металла.

Многие естественные воды характеризуются различным содержанием растворенных солей, которые создают на поверхности металла отложения. Поскольку такие пленки влияют на защитное действие, то коррозия металла будет меньше в жесткой воде. Соответственно, зачастую бывает так, что дистиллированная вода гораздо агрессивнее естественной.

Скорость коррозии Zn в воде сильно зависит от ее температуры. Установлено, что в интервале температур 65 – 70°C скорость коррозии достигает максимума и адгезия с основным металлом ухудшается, это связано с природой защитной пленки. При более низких температурах пленка студенистая и прочно связана с поверхностью. При этом, если температура воды выше 75°C адгезия вновь возрастает и пленка приобретает более тонкую и плотную структуру.

Помимо явных положительных сторон, применения Zn в качестве защитного материала основного металла, имеются несколько значительных недостатков:

- слабая стойкость к высокой влажности;
- применяется в качестве покрытия ограниченного числа типов сталей;
- недолговечность;
- резко возрастает скорость коррозии в интервале температур 65 – 70 °С;
- невысокие декоративные свойства;
- процесс цинкования требует специальных добавок;
- сталь, при покрытии Zn, подвергается наводороживанию;
- необходима дополнительная обработка после нанесения материала (удаление наводороживания, хроматная обработка и т.п.). [33]

Алюминий (Al) и его сплавы.

Чистый Al характеризуется высокой коррозионной стойкостью, низкой механической прочностью и большой пластичностью. Для удовлетворения разнообразных требований оборудования применяется значительное число алюминиевых сплавов.

Чистый Al (99,8 и 99,9 %) применяется на изделиях с повышенными требованиями к коррозионной стойкости и вязкости материала. Уменьшение чистоты до 99 и 99,5 % ведет к возрастанию прочности Al.

Сплав Al-Mg характеризуется хорошей коррозионной стойкостью и прочностью, что делает его отличным вариантом для изготовления конструкций, работающих в агрессивных средах. При этом, следует избегать повышенных температур, что может привести к серьезной коррозии.

Коррозионная стойкость сплава Al-Mg-Si несколько ниже, чем сплава Al-Mg, но в тех случаях, когда необходима максимальная прочность – он предпочтительнее.

Сплав материалов Al-Cu следует применять там, где основным требованием является высокая прочность и можно примириться с небольшой коррозионной стойкостью. Если условия не крайне агрессивные, то можно

рассчитывать на удовлетворительную стойкость, но при этом, следует применять анодирование или окраску.

Сплавы Al-Zn-Mg предназначаются для изделий с повышенными требованиями к прочности. Эти сплавы характеризуются суммарным содержанием Zn+Mg значительно выше 6% и применяются в специальных (например, авиационных) конструкциях. Неверный выбор состава таких материалов может увеличить опасность коррозионного растрескивания и для общего назначения эти сплавы применять нельзя.

Стойкость Al во влажных средах обеспечивает защитная окисная пленка, возникающая на поверхности металла, в результате чего скорость коррозии Al быстро уменьшается со временем. Влажная среда приводит к возрастанию толщины защитной пленки Al. Рост толщины пленки ускоряется при повышении температуры и влажности.

Следует обратить внимание, касающегося влияния легирующих элементов и примесей на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. Si оказывает негативное влияние, повышая чувствительность к межкристаллитной и общей коррозии, поэтому сплавы, содержащие Si, считаются менее коррозионностойкими. Содержание Mg до 5% повышает коррозионную стойкость алюминиевых сплавов в морской воде.

На открытом воздухе алюминиевые сплавы имеют свойство менять цвет и могут быть как серыми, так и черными. Сначала формируется небольшая питтинговая коррозия, которая со временем замедляется.

В агрессивных средах стойкость Al проявляется по-разному, в зависимости от количества и концентрации агрессивных элементов. К таким средам можно отнести атмосферу морской и промышленной среды. При этом, дождь в этих условиях, оказывает положительное влияние, а сырость или конденсация могут усилить коррозию.

В городской местности на поверхности материала могут осаждаться угольные частицы, попадающие в атмосферу в результате сгорания топлива. Это может привести к сильной питтинговой коррозии.

В помещении Al неплохо сохраняет свой внешний вид и, по прошествии длительного времени, может лишь слегка потускнеть. Наличие влаги на поверхности может ускорить разрушение поверхности, но в крайнем случае, приведет к коррозии пятнами.

Al и его сплавы имеют отличную коррозионную стойкость в дистиллированной воде. В морской загрязненной воде может образоваться питтинговая коррозия Al, для борьбы с которой допускается применять химическую обработку с последующим нанесением хроматного грунта.

Рост температуры воды ускоряет коррозию в имеющихся питтингах, но при температуре выше примерно 50 °C зарождение новых питтингов прекращается. Высокие температуры в сухих атмосферах не влияют на коррозионную стойкость Al к любым обычным газам. Во влажных средах при температуре ниже 90 °C коррозия Al носит, как правило, питтинговый характер. При температуре до 250 °C происходит равномерное разрушение Al. Продукты, образующиеся при равномерной коррозии, создают на поверхности металла пленку. Именно от данной пленки зависит скорость коррозии.

Не смотря на значительные коррозионные свойства Al и его сплавы имеют несколько существенных недостатков:

- высокая стоимость применения;
- опасность возникновения электрической коррозии;
- низкая упругость;
- невысокая адгезия с основным металлом при толщине покрытия не более 0,3 мм;
- требуется дополнительная химическая обработка при эксплуатации поверхности во влажных средах. [34]

Медь (Cu) и медные сплавы.

Скорость коррозии Cu очень невелика. Многие медные сплавы гораздо стойки к коррозии, по сравнению с Cu, что объяснимо, наличием в сплаве

коррозионностойких металлов (Ni, Sn, Al, Be), присутствие которых формирует защитные окисные пленки.

Стойкость Cu и ее сплавов к атмосферной коррозии связана с образованием на поверхности защитных пленок продуктов коррозии, препятствующих дальнейшему разрушению. Наличие влажности в атмосфере оказывает различное влияние на стойкость против коррозии. При влажности менее 63% скорость коррозии невелика, но при влажности в 75%, коррозия возрастала и ускорялась, при увеличении концентрации двуокиси серы в воздухе. В атмосфере, содержащей сероводород, Cu быстро тускнеет.

В водных средах существует три типа коррозии Cu и медных сплавов: ударная коррозия (поток воды обтекает Cu или медный сплав, при этом пузырьки воздуха, увлекаемые водой, лопаются и ударяют поверхность металла. Факторы, усиливающие коррозию: увеличение скорости потока, загрязнение воды, рост числа и размеров пузырьков), обесцинкование латуни (пораженные участки латуни замещаются пористой массой Cu, которая обеспечивает изначальную форму изделия, но имеет минимальную прочность. Скорость процесса увеличивается при росте концентрации Zn. Факторы, усиливающие коррозию: высокая температура, концентрация хлоридов в воде и малая скорость ее течения). На растворение Cu оказывает влияние горячая, мягкая, кислая вода. Коррозия является равномерной, поэтому уменьшение толщины металла практически не сказывается на сроке службы изделия).

Недостатки применения Cu и ее сплавов:

- подверженность атмосферной коррозии с образованием оксидных и сульфидных пленок;
- слабые механические свойства против воздействия водорода, что приводит к возникновению трещин и, соответственно, хрупкости и ломкости материала;
- испарение Cu, при использовании омедненных сварочных проволок, в процессе нанесения покрытия на металлы, что приводит к ухудшению

условий труда и увеличению концентрации вредных примесей в воздухе рабочей зоны;

- высокая стоимость;

- не применяются в качестве основного материала покрытий, а только как промежуточный (например для последующего нанесения хромоникелевого покрытия);

- наносится на основной металл минимально возможным количеством методов нанесения покрытий, что ограничивает применение данных материалов для изделий разных по конструкции и габаритам (например эти материалы нельзя применить для покрытия больших площадей крупных сборочных изделий). [35]

Олово (Sn) и его сплавы.

Использование нелегированного Sn ограничено его низкой температурой плавления и небольшой прочностью.

При атмосферной коррозии окисление Sn в сухом воздухе протекает медленно. Металл сохраняет свои внешние качества при температуре ниже 180 °С. Рост влажности в атмосферных условиях, не имеющих загрязняющих газов или пыли формирует повышение скорости окисления и образует пожелтение металла.

В загрязненной атмосфере на Sn возникают элементы коррозии. В загрязненном воздухе промышленных помещений происходит сильная коррозия Sn (могут повлиять например, пары некоторых кислот, влажная двуокись серы, сероводород, что вызывает появление сульфидного налета).

В помещениях, не содержащих серьезных загрязнений, на Sn возникает серая пленка, масса которой со временем растет. Если с поверхностью ничего не делать – ее отражательная способность уменьшится, но постоянная очистка позволит предотвратить это.

При постоянном нахождении Sn в естественных условиях на воздухе коррозия протекает постепенно, а ее скорость замедляется. Sn приобретает матовый цвет, и на нем формируется толстый слой, состоящий из окиси Sn.

Sn обладает высокими коррозионными качествами в чистой воде, но если водные растворы содержат высокий уровень хлоридов, сульфатов или нитратов, то коррозия возникает достаточно регулярно.

Недостатки применения Sn и его сплавов:

- низкая производительность процесса на нанесения покрытий;
- высокая трудоемкость процесса;
- высокая текучесть материала;
- ограниченность температурного режима эксплуатации металла основы изделий;
- невысокая прочность;
- слабая стойкость против атмосферной коррозии;
- необходимость постоянной очистки оловянных покрытий для сохранения декоративных качеств и отражательной способности;
- неприменимость для нанесения покрытий на большие площади крупногабаритных конструкций, т.к. в основном покрытия выполняются методом горячего погружения или электроосаждения. [21]

Никель (Ni) и его сплавы.

Ni характеризуется значительными механическими свойствами и неплохой стойкостью во многих агрессивных средах. Важно то, что Ni образует большой круг сплавов, обладающих необходимыми техническими и антикоррозионными свойствами (например, Ni-Cr, Ni-Cu, Ni-Mo, Ni-Cr-Fe).

В атмосферных условиях Ni и его сплавы имеют высокую коррозионную стойкость. Внешний вид Ni портится во влажной загрязненной атмосфере из-за потускнения, которое образуется путем окисления двуокиси серы из загрязненной атмосферы на поверхности Ni. Появляющаяся на поверхности Ni пленка серной кислоты вызывает коррозию, продуктом которой является основной сульфат никеля. Появление сульфата и является потускнением.

При нахождении Ni и никелевых сплавов на открытом воздухе, когда их поверхность омывается дождем, образование слоев продуктов коррозии на

поверхностях этих металлов не наблюдается, однако, при их нахождении, например под навесом, продукты коррозии начинают проявляться.

Ni и его сплавы неплохо проявляют себя, как коррозионностойкие материалы против воздействия пресной и морской воды. Защитная пленка Ni, а также сплавов Ni-Cr, Ni-Cu поддерживается в хорошем состоянии, если скорость потока воды превышает примерно 2м/с, потому что в стоячей воде наблюдается возникновение питтинговой коррозии.

Основными недостатками Ni являются:

- высокая стоимость;
- учитывая, что никель способен поглощать большое количество газов, то его механические свойства начинают уменьшаться. [34]

Хром (Cr) имеет значительные свойства защиты от коррозии в атмосферных условиях, в воде, под влиянием различных кислот.

Благодаря высокому сопротивлению Cr коррозии его можно применять в виде покрытий на металле с меньшей коррозионной стойкостью. Cr образует стабильную, плотно прилегающую, с неплохой адгезией, тугоплавкую самоуплотняющуюся пленку окисла Cr₂O₃. Металл, имеющий такую пленку, способен к высокой стойкости в атмосферных условиях. В отличие от серебра и меди Cr не тускнеет при действии сероводорода, не темнеет подобно никелю в атмосфере, содержащей сернистый газ.

Cr имеет значительную адгезию с различными углеродистыми сталями, чугунами, цветными металлами и сплавами. Для защиты от коррозии обычно применяют значительную толщину хромового покрытия из-за его высокой пористости и тенденции к растрескиванию.

Основными недостатками применения Cr могут быть:

- с увеличением толщины покрытия возрастает шероховатость относительно шероховатости основного металла в 1,5-2 раза;
- тонкие слои Cr значительно подвержены пористости и растрескиванию;
- природная хрупкость;
- негативное влияние на окружающую среду.

Хромоникелевые (Cr-Ni) сплавы.

Применение Cr и Ni позволяет формировать покрытия с большой толщиной, равномерностью и твердостью, по отношению к металлам основы. Эксплуатационные и физико-механические свойства деталей взаимосвязаны с содержанием химических элементов в поверхности изделия.

Стали, обладающие значительным сопротивлением электрохимической коррозии, являются коррозионностойкими (нержавеющими).

Коррозионностойкими качествами владеют легированные стали. Главными легирующими элементами, формирующими коррозионную стойкость сталей, являются Cr и Ni. [21]

Коррозионностойкие стали подразделяются на хромистые и хромоникелевые.

Хромистые стали. Окисная пленка Cr_2O_3 образуется на поверхности, при составе Cr более 12,5%. Эти стали имеют в составе от 13 до 30 % Cr, что формирует их значительную защиту от коррозии. При росте состава Cr область агрессивных сред возрастает. Примеры хромистых сталей: 08X13, 20X13, 08X17T.

Хромоникелевые коррозионностойкие стали. Данные металлы, при повышенных температурах, имеют значительные механические, технологические свойства, по отношению к хромистым (предел прочности, предел текучести). Роль Ni в данных сталях значительна. Благодаря Ni возрастает стойкость к коррозии и возникает аустенитообразующий элемент. Примеры хромоникелевых сталей: 12X18H9T, 10X15H9Ю, 07X25H13.

Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей (как и хромистых) определена в основном формированием на поверхности сплава защитной пассивной пленки. Хромоникелевые стали обладают несколько более высокой коррозионной стойкостью, чем хромистые стали. Объясняется это наличием в сплаве Ni, который способствует образованию мелкозернистой однофазной структуры и повышает стойкость стали. В атмосферных условиях хромоникелевые стали также достаточно устойчивы.

Основными недостатками хромоникелевых сплавов являются:

- высокая стоимость, которая обусловлена тем, что они содержат много дорогого Ni.
- незначительная прочность при комнатной температуре, прежде всего, по пределу текучести.

Для более широкого ознакомления и понимания значения металлических материалов, в качестве антикоррозионных, предлагается к рассмотрению область их применения в различных средах (табл. 1.8). [32]

Таблица 1.8 - Области применения металлических материалов, в качестве защитных, в различных средах. [19]

№ п/п	Металл покрытия	Основной материал	Применение в различных средах, областях
1	Zn	Сталь, сплавы алюминия	Атмосферные условия, бензин, вода, почва
2	Al	Сталь, алюминиевые сплавы	Атмосферные условия (в т.ч. промышленная), вода в контакте с почвой, высокотемпературное окисление, горячие газы
3	Cd	Сталь, цветные металлы	Влага, морская вода, хлористые соли, пары органических веществ
4	Cr	Сталь, алюминий, медь и ее сплавы, цинк и его сплавы	Сельская, промышленная атмосфера, сероводород, высокие температуры (до 800 °С), против износостойкости, высокотемпературное окисление
5	Ni	Стали или сплавы цинка, медь и ее сплавы, алюминий, пластмассы	Атмосферные условия, высокие температуры, пресная и морская вода, против износостойкости, для обеспечения твердости
6	Cu	Сталь, сплавы стали, пластмассы	Для защиты хромоникелевых покрытий, в виде промежуточного слоя, для гравирования, атмосферные условия, водные среды, для поверхностей с хорошей плавкостью и электропроводностью
7	Pb	Сталь или медь	Кислоты, водная среда, почва, для обеспечения высокой плавкости, для звукоизоляции
8	Sn	Сталь, медь и ее сплавы	Атмосферные условия, водная среда, органические кислоты, в пищевой промышленности для изготовления консервных банок, для создания хорошей плавкости и электропроводности поверхностей
9	Au	Медь и ее сплавы,	Для хорошей электропроводности в электронике

№ п/п	Металл покрытия	Основной материал	Применение в различных средах, областях
		пластмассы	
10	Ag	Медь и ее сплавы, никель и его сплавы, пластмасса	Для защиты поверхностей химических установок, для защиты изделий в электронной промышленности, для обеспечения повышенной электропроводности

Проведя анализ, максимально распространенных защитных, от воздействия коррозионных сред, неметаллических и металлических материалов, с учетом выявленных недостатков, приемлемых антикоррозионных свойств материалов и среды эксплуатации поверхностей рассматриваемого изделия, можно определить в качестве антикоррозионного покрытия металлический материал из хромоникелевого сплава – сталь 07X25Н13, отличающейся повышенными антикоррозионными качествами, за счет приемлемого содержания таких коррозионностойких металлов, как Ni и Cr. Применение данного материала, в качестве покрытия, возможно в виде сварочной проволоки Ø1,6 мм, наносимой, на основной металл, методом электродуговой металлизации.

Подводя итог анализу выбора способов антикоррозионной защиты и защитного материала покрытия, можно сообщить, что проведение исследования данной проблемы будет реализовано с применением газотермического способа нанесения покрытия методом электродуговой металлизации, посредством нанесения коррозионностойкого хромоникелевого сплава, в виде сварочной проволоки Св-07X25Н13 Ø1,6 мм.

Таким образом, задачами проекта являются:

1) Разработка методики исследования, оснастки и оборудования для электродуговой металлизации покрытия основного металла хромоникелевым сплавом.

2) Исследование процессов электродуговой металлизации хромоникелевым материалом и характеристик данных процессов и разработка типовых технологических процессов наплавки.

3) Исследование механических и эксплуатационных свойств антикоррозионного покрытия из хромоникелевого сплава, нанесенного электродуговой металлизацией.

4) Исследование и анализ результатов оценки количественных и качественных характеристик антикоррозионных покрытий, выполненных методом электродуговой металлизации хромоникелевым материалом на реальных изделиях и отработка технологического процесса металлизации.

2 Методика исследований процессов и свойств электродуговой металлизации антикоррозионных покрытий хромоникелевыми материалами корпуса реактора

2.1 Методика проведения исследования процессов электродуговой металлизации антикоррозионного покрытия корпуса реактора

Исследование процессов электродуговой металлизации антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом проводилось при помощи: аппарата абразивно-струйной очистки АСО-150, установки электродуговой металлизации EuTronic Arc Spray 4.

Аппарат АСО-150 (рис. 2.1) использовался для струйно-абразивной очистки металлических поверхностей с целью повышения адгезионного потенциала, удаления продуктов окисления, коррозии, придания необходимой шероховатости. Данный аппарат устанавливается на ровную площадку. В качестве материала для очистки поверхности использовался абразивный порошок. Аппарат был подключен к источнику сжатого воздуха (компрессор KAESER ASD 57) через фильтр подготовки воздуха с помощью рукава. Основными элементами аппарата АСО-150 являются (рис. 2.2): ресивер, образующий рабочую камеру аппарата, загрузочный бункер с сеткой, дозатор абразива, напорный рукав и блок управления, обеспечивающий функциональное назначение аппарата. Технические характеристики данного аппарата представлены в таблице 2.1. [38]

Для проведения исследований применялись образцы из стали 22К размером 150×150 мм и толщиной (S) 14 мм.

Последовательность и требования, при струйно-абразивной очистке на аппарате АСО-150 данных образцов, были следующими:

- 1 – подача сжатого воздуха (давлением 5 атм.);
- 2 – нажатие ручки пневмораспределителя до упора и удержание его в данном положении;

- 3 – рычагом дозатора было отрегулировано количество подаваемого абразивного материала;
- 4 – сопло аппарата находилось на расстоянии 100 – 150 мм от обрабатываемой поверхности;
- 5 – обработка проводилась под углом наклона сопла 60°;
- 6 – скорость перемещения сопла составляла 20 – 30 см/с;
- 7 – по окончании струйно-абразивной обработки, поверхность образцов подверглась обеспыливанию сжатым воздухом.

После абразивной обработки шероховатость (Rz) поверхности составила 80 мкм.



Рисунок 2.1 - Аппарат струйно-абразивной очистки АСО-150. [38]

Таблица 2.1 - Основные технические характеристики аппарата струйно-абразивной очистки АСО-150. [38]

Наименование параметра	Величина
Объем ресивера, л.	150
Производительность очистки, м ² /ч.	4 – 20
Максимальное рабочее давление сжатого воздуха, МПа	0,7
Расход абразивного материала, при давлении 0,6 МПа, кг/ч, (при диаметре сопла 10 мм)	550
Размер частиц абразивного материала, мм	0,1 – 2,5

Наименование параметра	Величина
Длина напорного рукава, м.	10 – 40
Внутренний диаметр напорного рукава, мм	32
Диаметры применяемого сопла, мм	6 – 12
Масса (без абразивного материала), кг.	140 – 200
Габаритные размеры, мм:	
- длина	1000
- ширина	850
- высота	1300

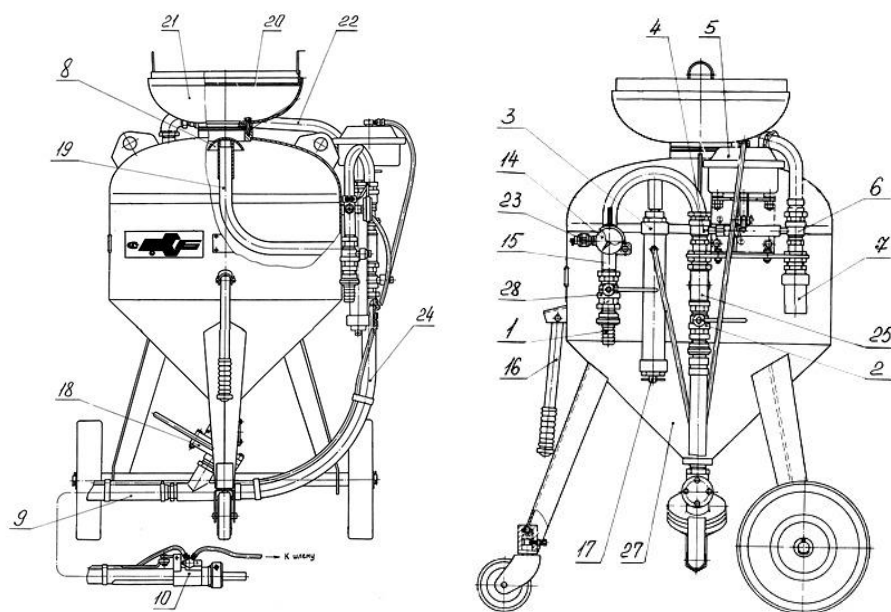


Рисунок 2.2 - Схема аппарата струйно-абразивной очистки АСО-150. [38].

1 – разъем под рукав; 2, 28 – краны; 3 – фильтр; 4, 6 – краны управления;
5 – пневмокамера; 7 – глушитель; 8 – клапан загрузки; 9 – напорный рукав;
10 – пневмоклапан с соплодержателем; 14 – манометр; 16 – ручка; 17 – вентиль сброса
конденсата; 18 – дозатор; 19 – патрубок; 20 – сетка; 21 – приемный бункер; 22 – рукав
сброса давления; 23 – предохранительный кран; 24 – рукав; 25 – тройник; 27 – ресивер.

По окончании абразивной обработки на поверхности указанных образцов наносилось покрытие методом электродуговой металлизации с помощью установки электродуговой металлизации EuTronic Arc Spray 4 (рис. 2.3).

Принцип работы установки EuTronic Arc Spray 4 основан на получении покрытий с помощью горения дуги между двумя проволоками, направляющимися одновременно в горелку. Замыкание образует температуру до 6000 градусов, что приводит к мгновенному плавлению. Сжатый воздух подается из центрального отверстия со скоростью 100 м/с и

распыляет жидкий металл в виде мелких капель, разбрызгиваемых на поверхности. Напыляемым материалом являлась сварочная проволока из хромоникелевого материала Св-07Х25Н13 Ø 1,6 мм. Данная установка была подключена с помощью воздуховода к магистральной сети сжатого воздуха. Основными составными частями установки EuTronic Arc Spray 4 являются: источник тока, горелка, блок подачи проволоки, блок управления подачей. Технические характеристики данной установки представлены в таблице 2.4.

[1]

Процесс напыления поверхностей, предварительно обработанных абразивным материалом образцов, методом электродуговой металлизации проволокой Св-07Х25Н13 Ø 1,6 мм, происходил в следующей последовательности и с соблюдением требований:

- 1 – подготовка установки к работе: осмотр составных частей, осмотр вентиляции, осмотр и применение всех средств индивидуальной защиты;
- 2 – соединение всех элементов установки с источником питания;
- 3 – загрузка катушки сварочной проволоки в блок подачи проволоки;
- 4 – подключение установки через воздуховод к магистральной сети и источника тока с электросетью;
- 5 – расположение образцов на специально подготовленных вспомогательных приспособлениях;
- 6 – ось сопла горелки была направлена к поверхности под углом примерно 60°;
- 7 – напыление производилось в диапазоне от 6 до 10 проходов. Толщину слоя получали многократным повторением процесса напыления путем последовательного напыления перекрывающихся параллельных полос. Величина перекрытия составила 1/3 полосы. Каждый последующий слой напылялся в направлении, перпендикулярном предыдущему. Толщина наносимого слоя за один проход составила 10 – 60 мкм (измерено микрометром МК25);

8 – скорость перемещения горелки – 50 см/с (измерено часами) (более низкая скорость перемещения может привести к перегреву металлизационного слоя с дальнейшим его растрескиванием);

9 – дистанция напыления (расстояние от торца воздушного колпачка горелки до обрабатываемой поверхности объекта) составляла 150 – 200 мм.

10 – режимы напыления настраивались на панели источника питания установки и составили: скорость подачи проволоки (V) - 0,6 – 1,5 м/мин, напряжение (U) – 30 – 40 В, ток (I) – 250 – 350 А, давление сжатого воздуха (P) – 4,5 – 5 bar.



Рисунок 2.3 - Установка электродуговой металлизации EuTronic Arc Spray 4. [1]

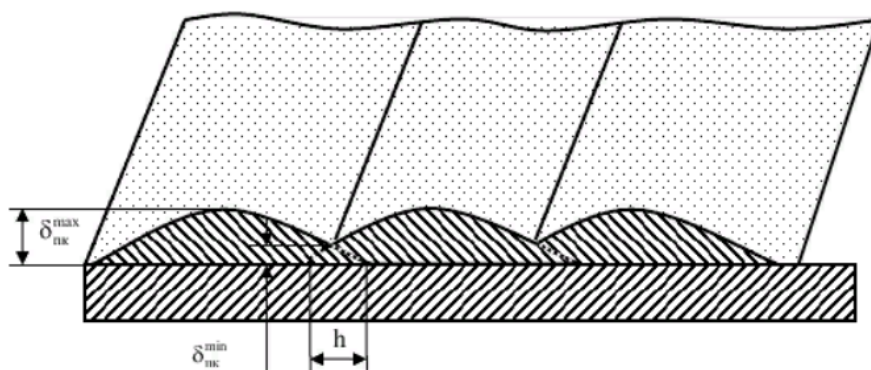
Таблица 2.2 - Основные технические характеристики установки электродуговой металлизации EuTronic Arc Spray 4. [1]

Наименование параметра	Характеристика
1. Горелка дугового напыления	
Особенности устройства:	
Предназначена для выполнения износостойких, антикоррозионных и др. покрытий	
Не требует замены роликов при смене диаметра проволок	
Механизм протяжки имеет облегченную червячную передачу из стального вала и бронзовой шестерни, движущихся в мягких сальниках	

Наименование параметра	Характеристика
Легкие подводящие кабели с воздушным охлаждением	
Высокопроизводительная скрытая дуга	
Наличия стабилизатора для улучшенного распыления при низкой скорости наплавки	
Основные технические характеристики:	
Возможный тип и размер проволоки:	
- Цельная, диаметр, мм	1,6 – 2,5
- Порошковая, диаметр, мм	1,6 – 2,5
Максимальный ток, А	350
Вес, кгс	2,3
Вес на высоте 1,2 м с кабелями и шлангами, кгс	4,5
Ширина, мм	102
Длина, мм	457
Высота, мм	229
Производительность, кг/ч, при 350 А, проволока Ø 1,6 – 2,3 мм	8,5 – 36
2. Пакет кабелей	
Особенности устройства:	
Защитный рукав, служащий упаковкой пакета кабелей	
Наличие разъемов для подключения к горелке и источнику тока	
Направляющий кабель армирован стальной проволокой для увеличения срока службы	
Имеется удлинитель, способный увеличить расстояние от горелки до источника тока	
Основные технические характеристики:	
Длина пакета снабжающих кабелей, м	5 – 20
Длина удлинителя для пакета кабелей, м	10
3. Источник тока	
Особенности устройства:	
Имеются большие колеса и легкие ручки для улучшения мобильности процесса	
Большой дисплей	
Имеет пылезащитное исполнение электронных плат	
Защищает силовые части системы от перегрузки по току	
Простота конструкции	
Легкий и безопасный доступ к платам панели управления и блоку предохранителей	
Регулировка выходного напряжения	
Основные технические характеристики:	
Сеть питания	380 – 440 В, 50-60 Гц, 3 фазы
Потребляемая мощность, кВт	18
Максимальный ток, А	350
Подача воздуха	1560 л/мин., 6 bar.
Вес, кг	215
Ширина, мм	665
Длина, мм	900
Высота, мм	913
4. Блок подачи и блок управления проволокой	
Особенности устройства:	
Катушки изолированы друг от друга при разматывании проволоки	
Инверторное управление двигателем подачи проволоки	
Конструкция включает в себя: двигатель, редуктор, механизм протяжки и разъем присоединения направляющих каналов для проволоки	

Наименование параметра	Характеристика
Имеет устройство синхронизации двигателя подачи и системы «тяги/толкай» горелки	
Позволяет использовать любой тип проволоки	
Снабжен устройством тормоза катушки для предотвращения запутывания проволоки	
Имеется пылезащитный кожух катушки	
Держатель катушки и механизм протяжки могут устанавливаться отдельно	
Имеется противоударная защита механизма протяжки	
Имеет блоки фиксации и 2 направляющих канала для проволоки длиной 3 м между держателем катушки и механизмом протяжки	
Основные технические характеристики:	
Вес (без катушек с проволоками), кг	24
Ширина, мм	350
Длина, мм	820
Высота, мм	430

Геометрические параметры напыленных поверхностей образцов измерялись на предмет установления величины толщины покрытия (рис. 2.4). Минимальная толщина покрытия составила 120 мкм. Верхний предел толщины покрытия – 600 мкм. Толщина измерялась микрометром МК25, как разница толщины образца после и до напыления.



$\delta_{пк}^{max}$ – максимальная толщина покрытия; $\delta_{пк}^{min}$ – минимальная толщина покрытия;
 h – значение перекрытия напыляемых полос

Рисунок 2.4 - Схема измерения геометрических параметров металлизационного покрытия

Напыленные покрытия далее были подвержены исследованию на химическое содержание элементов, качество механических (твердость) и эксплуатационных (адгезия, пористость) свойств.

2.2 Методика исследования химического состава напыленных антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом

Химическое содержание покрытия исследовалось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), суть которой заключается в учете различных сигналов, генерируемых в образце при сканировании его поверхности сфокусированным электронным зондом. Вторичные, отраженные и ожеэлектроны, рентгеновское излучения предоставляют сведения о структуре, фазовом и химическом содержании образца. Метод РЭМ соответствует ряду высоких требований:

- значительная разрешающая способность;
- большая глубина фокуса;
- доступность изображения;
- легкость подготовки объектов исследований;
- большие возможности анализа применения систем регистрации рентгеновского излучения (волнодисперсионные (WDS) или энергодисперсионные (EDS) системы) дают возможность качественно использовать метод РЭМ в материаловедческих исследованиях для изучения структуры и состава покрытий, поверхностей химического взаимодействия.

[39]

К выполнению исследований были подготовлены образцы в виде пластин $100 \times 100 \times 14$ мм из стали 22К, в количестве 3-х штук, представляющие собой обработанную абразивным материалом поверхность, с нанесенным на нее металлизационным покрытием толщиной 0,1 – 0,4 мм на основе хромоникелевого сплава (рис. 2.5, 2.6).



Рисунок 2.5 - Напыленные покрытия на образцы

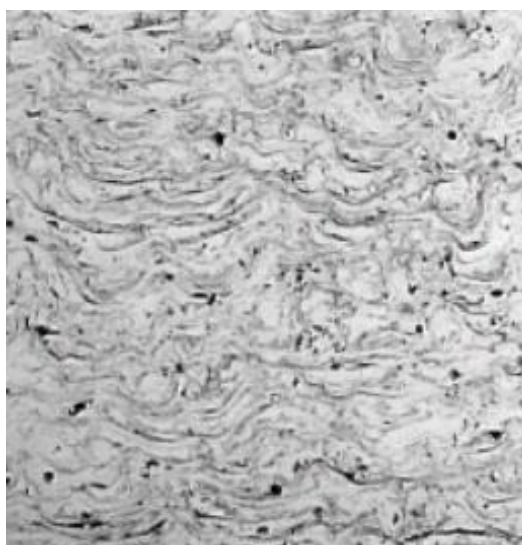


Рисунок 2.6 - Микроструктура напыленных покрытий на образцы

2.3 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств напыленных антикоррозионных покрытий

2.3.1 Методика исследования механических свойств напыленных антикоррозионных покрытий

Твердость напыленных образцов измерялась по методу Виккерса с применением величины HV , путем вдавливания в поверхность образца алмазного наконечника, имеющего форму пирамиды, под определенной нагрузкой.

Данный способ основан на измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка. Исследования проводились на микротвердомере ПМТ-3М по ГОСТ 9450-76 (рис. 2.7). [40]



Рисунок 2.7 - Микротвердомер – ПМТ-3М. [40]

2.3.2 Методика исследования эксплуатационных свойств напыленных антикоррозионных покрытий

Пористость определялась способностью напыленного материала противостоять возникновению пор в покрытии. [41] Для определения пористости были изготовлены образцы из стали 22К, параметрами 100×100 мм, с нанесенным покрытием сварочной проволокой Св-07Х25Н13 Ø1,6 мм.

При испытаниях учитывали параметры открытой и сквозной пористости.

Открытую пористость исследовали путем измерения массы образцов на воздухе и в воде. Последовательность была следующей:

- 1 – сначала взвешивали образцы без покрытия на воздухе;
- 2 – затем взвешивали сухой образец с покрытием на воздухе;
- 3 – далее пропитывали в течение 30 минут образец с покрытием в воде и измеряли массу;
- 4 – после удаляли фильтрованной бумагой с поверхности образца с покрытием остатки влаги и определяли массу на воздухе.

Результат открытой пористости был измерен по формуле:

$$P_{\text{откр.}} = ((m_2 - m)\rho_0 / (m_2 - m_1)\rho_0 - m_0 \times \rho_{\text{H}_2\text{O}})100, \text{ где:}$$

m_0 – масса образца без покрытия, г.;

m – масса сухого образца с покрытием на воздухе, г.;

m_1 – масса пропитанного образца с покрытием в воде, г.;

m_2 – масса пропитанного образца с покрытием на воздухе, г.;

ρ_0 – плотность материала основы, г/см³;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды, г/см³.

Сквозную пористость исследовали путем погружения образцов в водный раствор [41], содержащий калий железосинеродистый и натрий хлористый, и выдерживали в течение 5 минут, при температуре окружающей среды 23,4 °С. Затем на контролируемой поверхности подсчитывали число

синих точек, соответствующих числу пор покрытия. Среднее число пор рассчитывалось по формуле:

$$N_{\text{ср.}} = N_{\text{общ.}}/S, \text{ где:}$$

$N_{\text{ср.}}$ – среднее число пор;

$N_{\text{общ.}}$ – общее число пор на контролируемой поверхности;

S – площадь контролируемой поверхности, см^2 .

Следует отметить, что контроль пористости проводился при следующих условиях окружающей среды: температура воздуха составила $23,4^\circ\text{C}$, влажность воздуха - 58%, давление – 776 мм рт. ст./103.5 кПа.

Для исследования пористости покрытий образцов применялись весы электронные МК-3,2-А20 (рис. 2.8) и прибор контроля параметров воздушной среды «Метеометр МЭС-200А» (рис 2.9). [41]



Рисунок 2.8 - Весы электронные МК-3,2-А20. [41]

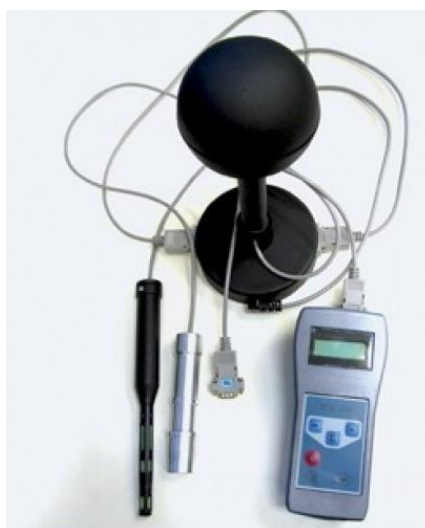


Рисунок 2.9 - Прибор контроля параметров воздушной среды «Метеометр МЭС-200А». [41]

Адгезионная прочность определялась способностью покрытия противостоять возникновению отслаиваний нанесенного материала с основным металлом. [41] Для определения адгезионной прочности были изготовлены образцы в виде пластин из стали 22К, параметрами 100×100 мм и в виде цилиндров из стали 22К, диаметром 25 мм и высотой 16 мм, с нанесенным на пластины и цилиндры покрытием сварочной проволокой Св-07Х25Н13 Ø1,6 мм.

Исследования проводили путем нанесения сетки царапин на поверхность покрытия пластин и методом испытаний на отрыв цилиндров.

Сетку царапин на контролируемую поверхность образца наносили при помощи адгезионной решетки (рис. 2.10) и ножа с твердым лезвием. Сетка царапин состояла из квадратов размерами 25×25 мм, расстояния между царапинами – 5 мм. Царапины прорезали до основного металла.

Метод испытаний на отрыв проводили путем равномерного отрыва покрытия толщиной 0,2 мм, нанесенного на торец образцов, склеенного с контробразцом без покрытия (рис. 2.11). Цилиндры склеивали клеем на основе эпоксидной смолы марки ЭДП. Прочность клея проверялась путем склеивания двух цилиндров без покрытия в последовательности схожей исследованию адгезионной прочности покрытия с основным металлом:

- 1 – сначала наносили клей на торец контрообразца, и склеивали с покрытием напыленного образца;
- 2 – затем обеспечили совмещение осей образца с покрытием, и контрообразца с точностью 0,1 мм;
- 3 – далее, склеенные образцы, выдержали при комнатной температуре в течение 3–х суток до полного затвердевания клея;
- 4 – после, предварительно склеенные образцы, закрепляли в специальном центрирующем приспособлении, обеспечивающем соосность при наложении нагрузки, и помещали в универсальную испытательную машину 200 кН Inspekt-200 (рис. 2.12);
- 5 – испытания проводили путем плавного нагружения образца при скорости нагружения 1 – 10 мм/мин.

Прочность сцепления покрытия и клея определяли по формуле:

$$\sigma = F/S, \text{ где}$$

σ – прочность сцепления, МПа (кгс/см²);

F – разрывное усилие, Н (кгс/см²);

S – площадь поперечного сечения образцов, см².

Прочность сцепления покрытия вычисляли как среднее арифметическое результатов пяти испытанных образцов.

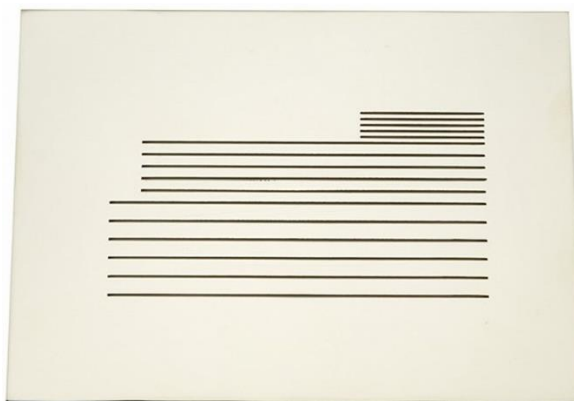


Рисунок 2.10 - Адгезиметр-решетка «Константа-АР». [41]

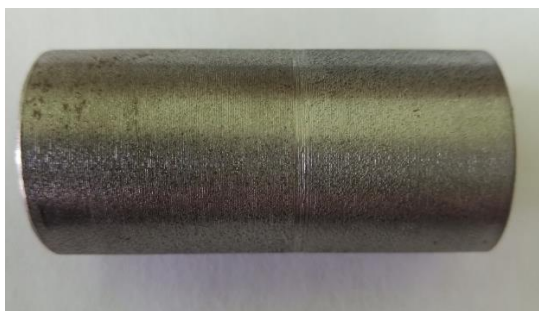


Рисунок 2.11 - Образец с покрытием и контрообразец (без покрытия), склеенные эпоксидным клеем ЭДП



Рисунок 2.12 - Универсальная испытательная машина 200 кН Inspekt-200. [41]

3 Результаты проведенных исследований электродуговой металлизации антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом

3.1 Геометрические параметры напыленных покрытий

В ходе выполнения исследования по напылению антикоррозионных покрытий хромоникелевыми материалами были определены следующие режимы напыления:

Таблица 3.1 - Режимы электродуговой металлизации антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом

№ эксперимента	V подачи проволоки, м/мин.	U, В	I, А	P, бар
1	0,6	30	250	4,5
2	1	35	270	4,5
3	1,5	38	300	5
4	1,5	40	320	5
5	1,5	40	350	5

Нумерация экспериментов соответствует номерам образцов. Проведенные измерения визуально-измерительного контроля напыленных покрытий определили: геометрические показатели антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом (табл. 3.2). Внешние характеристики напыленных покрытий изображены на рисунках 3.1, 3.2.

Таблица 3.2 - Геометрические показатели антикоррозионных покрытий

№ эксперимента	V перемещения горелки, м/мин.	Кол-во проходов, шт.	δ слоя/проход, мм	δ слоя общая, мм	Дистанция напыления, мм
1	30	6	0,02	0,12	150
2	30	7	0,03	0,21	170
3	30	8	0,05	0,4	200
4	30	9	0,06	0,54	200
5	30	10	0,06	0,6	200

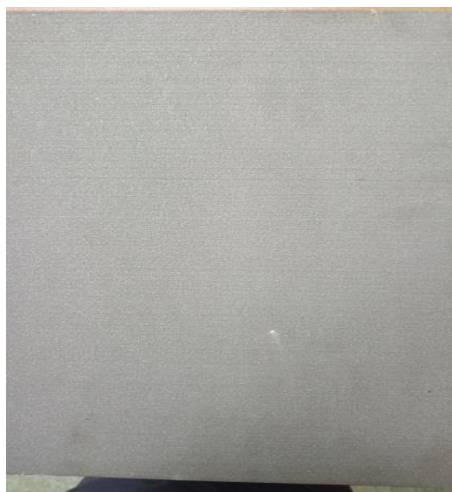


Рисунок 3.1 - Внешний вид покрытия образца №2



Рисунок 3.2 - Внешний вид покрытия образца №5

Визуально-измерительный контроль напыленных антикоррозионных покрытий показал, что при проведении электродуговой металлизации, на указанных режимах и техники нанесения слоев, покрытия формируются стабильно, равномерно, без видимых дефектов, а также без отклонений от геометрических параметров независимо от изменения режимов и техники нанесения слоев, в ходе проведения экспериментов.

3.2 Химический состав напыленных антикоррозионных покрытий

Проведенный химический анализ изготовленных антикоррозионных покрытий хромоникелевых материалов определил: содержание хрома в структуре покрытия находится в интервале от 22 до 25 % от общего объема, процент содержания никеля варьируется от 10 до 13 %. На приведенных ниже рисунках 3.3 – 3.5 представлены графики распределения химических элементов в антикоррозионном покрытии.

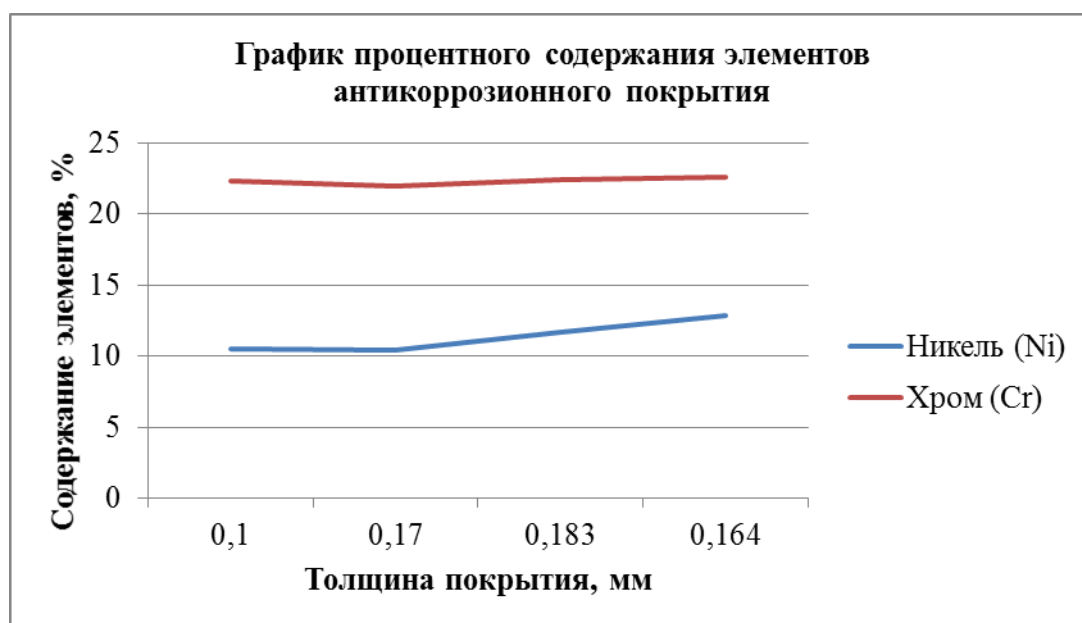


Рисунок 3.3 - Распределение химических элементов в антикоррозионном покрытии образца №1

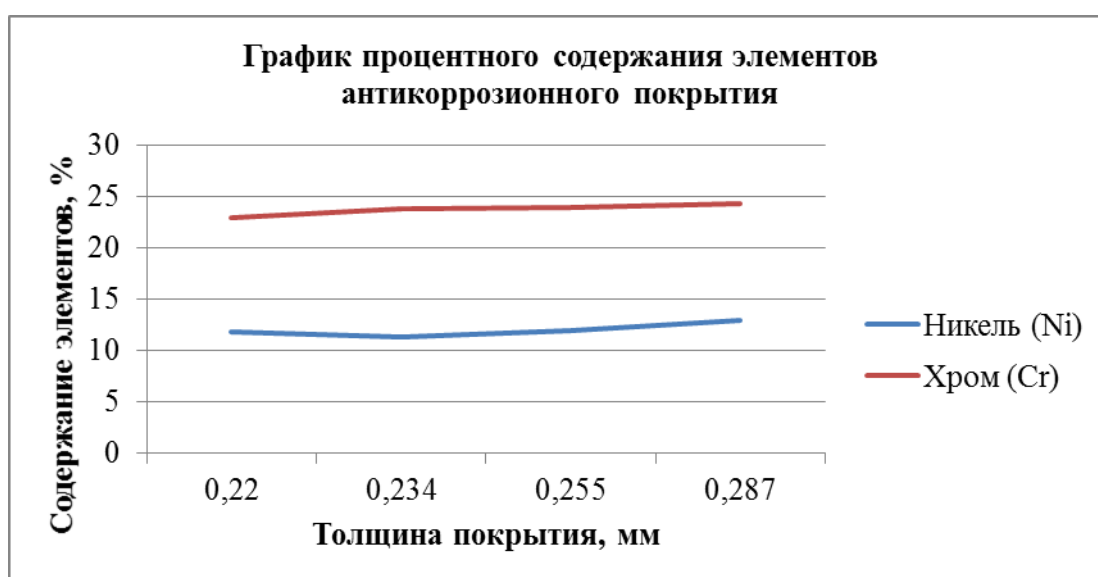


Рисунок 3.4 - Распределение химических элементов в антикоррозионном покрытии образца №2

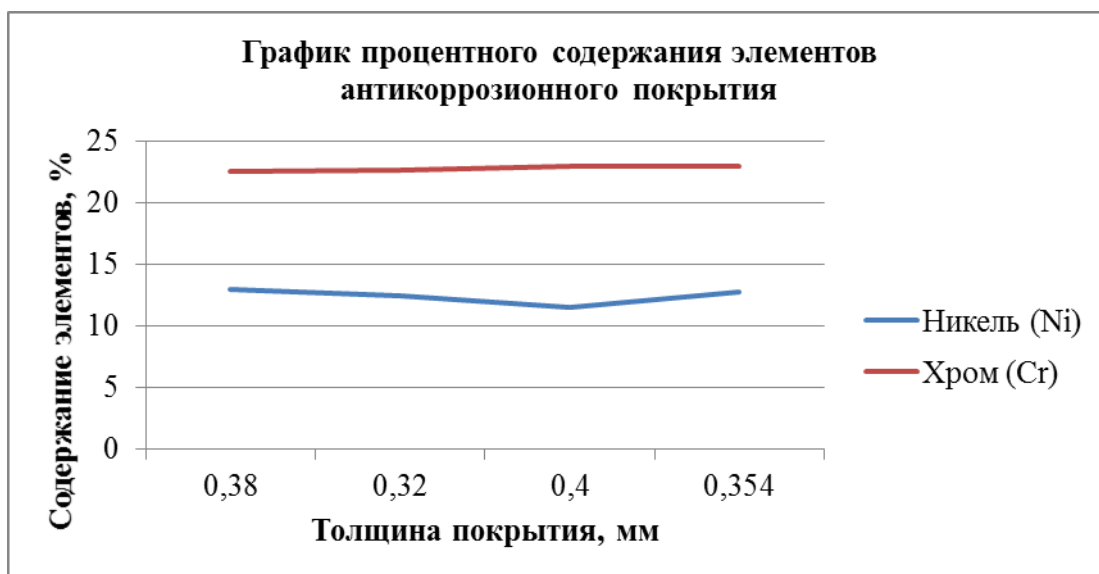


Рисунок 3.5 - Распределение химических элементов в антикоррозионном покрытии образца №3

Полученные данные по составу основных элементов напыленных покрытий, показали, что распределение химических элементов по всему напыленному антикоррозионному покрытию однородно.

3.3 Результаты исследования механических и эксплуатационных свойств напыленных антикоррозионных покрытий

3.3.1 Результаты исследования механических свойств антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом

Измерения твердости антикоррозионных покрытий, изготовленных методом электродуговой металлизации хромоникелевых материалов, показали следующие результаты микротвердости:

Таблица 3.3 - Результаты микротвердости антикоррозионных покрытий

№ образца	Шкала твердости по Виккерсу	Значение нагрузки на покрытие (F), Н	Время нагрузки, с	Диагональ отпечатка (d), мм			Числа микротвердости, HV		
				Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 1	Точка 2	Точка 3
1	0,2 HV	1,962	10	0,03	0,03	0,03	412	412	412
2	0,2 HV	1,962	10	0,031	0,031	0,032	386	386	362
3	0,2 HV	1,962	10	0,03	0,032	0,032	412	362	362
4	0,2 HV	1,962	10	0,033	0,032	0,033	340	362	340
5	0,2 HV	1,962	10	0,034	0,033	0,032	321	340	362

Значения микротвердости были определены в трех, произвольно выбранных точках на поверхности покрытий, и рассчитаны по формуле, исходя из требований ГОСТ 9450:

$$HV = k(F/d^2), \text{ где:}$$

HV – значение микротвердости;

k – постоянная величина, равная 0,1891;

F – величина приложенной нагрузки;

d – диагональ отпечатка.

Из полученных значений по микротвердости покрытий можно сделать вывод, что на их величину оказал влияние размер диагонали отпечатка, т.е. чем меньше величина диагонали отпечатка (от 0,03 до 0,034 мм) тем больше значение числа микротвердости (от 321 HV 0,2 до 412 HV 0,2), что наглядно показано на рисунке 3.3

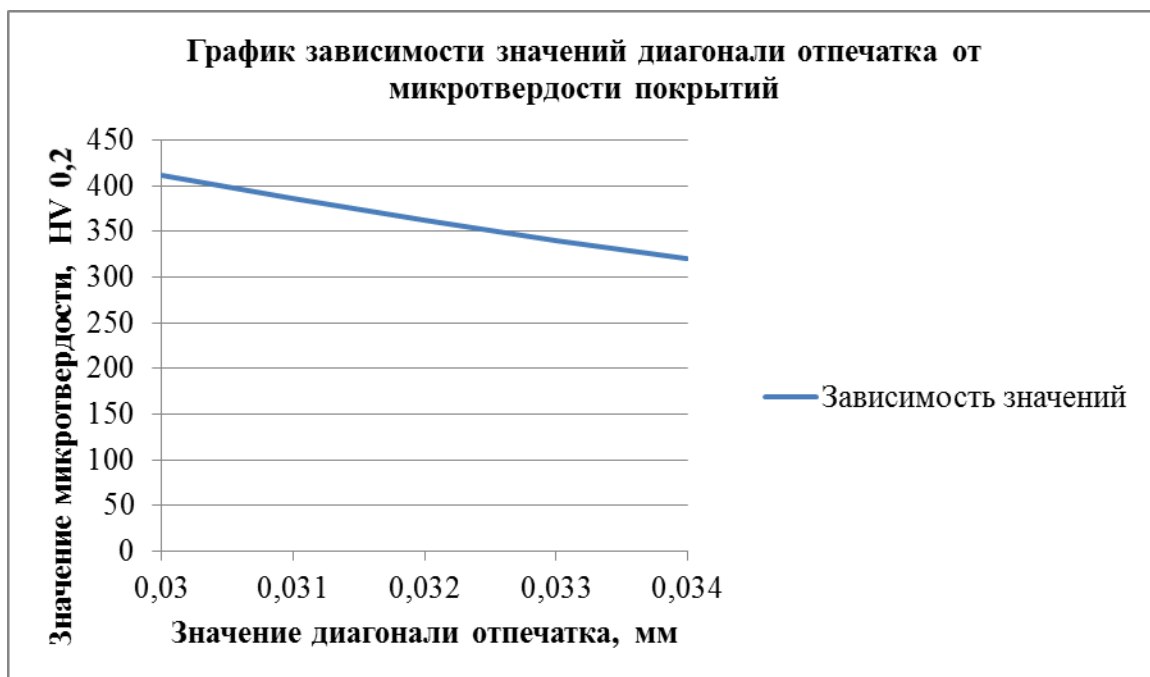


Рисунок 3.3 Влияние параметра диагонали отпечатка на величину микротвердости напыленных покрытий образцов

Дополнительно, в ходе исследований твердости покрытия образцов, изготовленного согласно данных таблиц 3.1, 3.2, было установлено, что на значение микротвердости существенное влияние оказывают режимы напыления, т.е. чем больше значения силы тока и напряжения дуги тем меньше число микротвердости, и чем дальше дистанция между горелкой и напыляемой поверхностью тем меньше число микротвердости и, соответственно, уменьшение режимов напыления и дистанции между горелкой и обрабатываемой поверхностью приводит к увеличению числа микротвердости антикоррозионных покрытий. Наглядно это продемонстрировано следующим образом:

Таблица 3.4 - Влияние режимов и дистанции напыления на число микротвердости покрытий

№ образца	U, В	I, А	Дистанция напыления, мм	Числа микротвердости, HV		
				Точка 1	Точка 2	Точка 3
1	30	250	150	412	412	412
2	35	270	170	386	386	362
3	38	300	200	412	362	362
4	40	320	200	340	362	340
5	40	350	200	321	340	362

3.3.2 Результаты исследования эксплуатационных свойств антикоррозионных покрытий хромоникелевым материалом

Исследование открытой пористости покрытий на образцах, в кол-ве 5 шт., из стали 22К размером 100×100×14 мм, напыленных электродуговой металлизацией, проволокой Св-07Х25Н13 Ø 1,6 мм, толщиной слоя 0,1 – 0,6 мм показали следующие результаты:

Таблица 3.5 - Результаты открытой пористости

№ образца	Толщина покрытия (δ), мм	m ₀ , гр.	m, гр.	m ₁ , гр.	m ₂ , гр.	ρ _о , г/см ³	ρ _{H₂O} , г/см ³	П _{откр.} , %
1	0,12	1310	1318	1320	1320	7,85	0,998	1,2
2	0,21	1189	1207	1208	1208	7,85	0,998	0,7
3	0,4	1400	1440	1440,3	1440,3	7,85	0,998	0,17
4	0,54	1400	1457	1457,5	1457,2	7,85	0,998	0,11
5	0,6	1300	1356	1356,8	1356,8	7,85	0,998	0,5

Формулой для расчета открытой пористости была:

$$П_{откр.} = ((m_2 - m)\rho_o / (m_2 - m_1)\rho_o - m_0 \times \rho_{H_2O})100, \text{ где:}$$

m₀ – масса образца без покрытия, г.;

m – масса сухого образца с покрытием на воздухе, г.;

m₁ – масса пропитанного образца с покрытием в воде, г.;

m₂ – масса пропитанного образца с покрытием на воздухе, г.;

ρ_о – плотность материала основы, г/см³;

ρ_{H₂O} – плотность воды, г/см³;

П_{откр.} – открытая пористость.

Анализ исследования открытой пористости, напыленных покрытий 5 экспериментальных образцов, показал, что получившиеся значения открытой пористости полностью соответствуют установленным требованиям оценки качества покрытий согласно ГОСТ 9.304.

Результаты исследования сквозной пористости покрытий на образцах, в кол-ве 5 шт., из стали 22К размером 100×100×14 мм, напыленных

электродуговой металлизацией, проволокой Св-07Х25Н13 Ø 1,6 мм, толщиной слоя 0,1 – 0,6 мм оказались следующими:

Таблица 3.6 Результаты сквозной пористости

№ образца	Толщина покрытия (δ), мм	N _{общ.} , шт.	S, см ²	N _{ср.} , шт.	Пористость, %
1	0,12	14	100	0,14	14
2	0,21	10	100	0,1	10
3	0,4	5	100	0,05	5
4	0,54	3	100	0,03	3
5	0,6	6	100	0,06	6

Формулой для расчета сквозной пористости была:

$$N_{\text{ср.}} = N_{\text{общ.}}/S, \text{ где:}$$

N_{ср.} – среднее число пор;

N_{общ.} – общее число пор на контролируемой поверхности;

S – площадь контролируемой поверхности, см².

Для расчета соответствия значений сквозной пористости к площади поверхностей покрытий $N_{\text{ср.}} \times 100$, тем самым определялся % соотношения кол-ва пор к площади покрытий образцов.

Результат исследований сквозной пористости, напыленных покрытий 5 экспериментальных образцов, обозначил, что получившиеся значения сквозной пористости полностью соответствуют установленным требованиям оценки качества покрытий согласно ГОСТ 9.304. Внешние характеристики напыленных покрытий образцов, с наличием сквозной пористости, представлены на рисунках 3.4, 3.5.

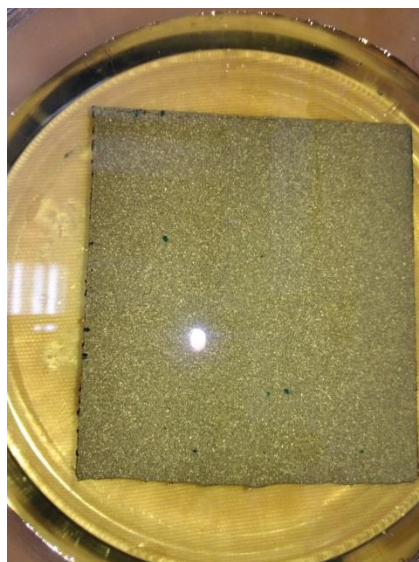


Рисунок 3.4 Сквозная пористость покрытия образца №1

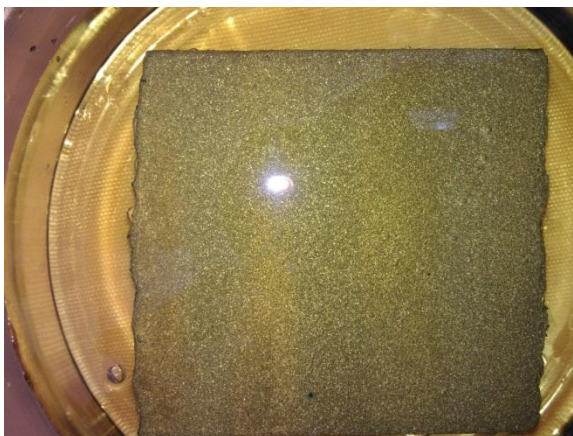


Рисунок 3.5 Сквозная пористость покрытия образца №4

Таким образом, из результатов исследования открытой и сквозной пористости следует, что значения пористости не превышают величин, установленных требованиями оценки качества антикоррозионных покрытий нормативно-технической документации, т.е. $<20\%$. Наглядно это изображено на рисунке 3.6, отображающего зависимость уровня пористости покрытия от одного из основных критериев – толщины покрытия.

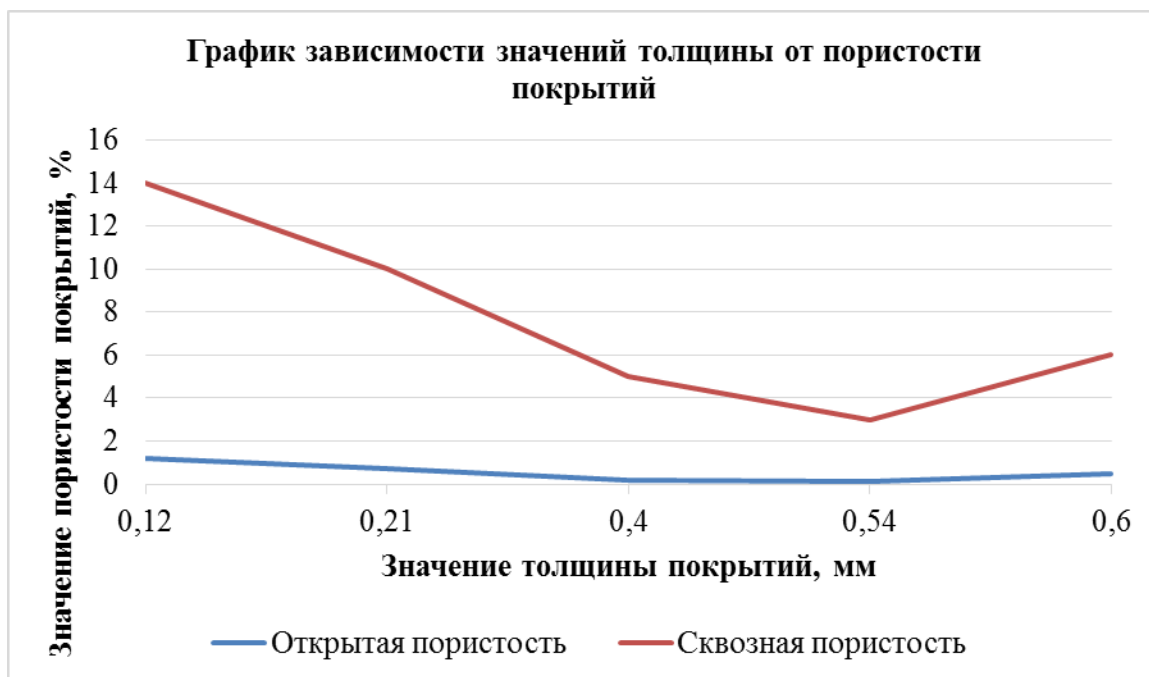


Рисунок 3.6 - Влияние параметра толщины на величину пористости напыленных покрытий образцов

Результаты исследования адгезионной прочности, на основе метода нанесения сетки царапин на поверхность покрытия образцов, в кол-ве 5 шт., полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302, т.е. отслаиваний покрытий между линиями и в сетке квадратов не наблюдается. Наглядно это подтверждается следующим образом:



Рисунок 3.7 - Внешняя характеристика результата сцепления покрытия образца №3 путем нанесения сетки царапин



Рисунок 3.8 - Внешняя характеристика результата сцепления покрытия образца №4 путем нанесения сетки царапин

Исследования адгезионной прочности покрытия (в т.ч. и клея), на основе метода испытаний на отрыв покрытия толщиной 0,2 мм, нанесенного на торец образцов, склеенных с контрообразцами без покрытия определили следующие результаты (табл. 3.7):

Таблица 3.7 - Результаты исследований образцов на отрыв

№ образца	d, мм	F, Н (кгс/см ²)	S, см ²	Место разрыва склеенных образцов	σ, МПа (кгс/см ²)
1	25	15500	5	Преимущественно по покрытию	31
2	25	15080	5	Преимущественно по покрытию	30
3	25	16200	5	Преимущественно по покрытию	32
4	25	15800	5	Преимущественно по покрытию	31
5	25	14950	5	Преимущественно по покрытию	30
Σ ср.					31

Прочность сцепления покрытия и клея определяли по формуле:

$$\sigma = F/S, \text{ где}$$

σ – прочность сцепления, МПа (кгс/см²);

F – разрывное усилие, Н (кгс/см²);

d – диаметр образцов, мм

S – площадь поперечного сечения образцов, см².

Прочность сцепления покрытия вычисляли как среднее арифметическое результатов 5 испытанных образцов:

$$\Sigma \text{ ср.} = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5) / 5$$

По итогам получившихся результатов исследования адгезионной прочности образцов, путем равномерного отрыва склеенных образцов с покрытием и контрообразцов без покрытия, можно сообщить:

- значение прочности сцепления покрытия и клея составляет не менее 30 МПа;
- разрыв склеенных образцов происходит в основном по покрытию, что наглядно подтверждается:



1 – образец без покрытия; 2 – образец с покрытием; 3 – образец после испытаний на отрыв

Рисунок 3.9 - Внешняя характеристика испытанного на отрыв образца

По результатам проведенных исследований, на основе метода испытаний на отрыв, следует сделать вывод о том, что получившиеся результаты полностью соответствуют требованиям ГОСТ 9.304 и другим требованиям нормативно-технической и конструкторской документации производства элемента корпуса реактора – устройства локализации расплава (УЛР).

Заключение

Проведя полный цикл исследований по определению возможности применения способов газотермического нанесения покрытий из хромоникелевых материалов в качестве антикоррозионных установили, применение напыленных, методом электродуговой металлизации, хромоникелевых материалов, в качестве антикоррозионных покрытий возможно, при изготовлении крупногабаритных сборочных корпусов реакторов АЭС из конструкционной углеродистой стали марки 22К.

Установлено, что механические и эксплуатационные свойства низколегированной конструкционной углеродистой стали обыкновенного качества марки 22К, являющейся основным металлом изделия корпуса реактора АЭС, не способны противостоять влиянию коррозионной среды и поэтому крайне важно обеспечивать поверхности антикоррозионную защиту.

В ходе исследований применялись экспериментальные образцы в виде пластин, размерами 150×150×14 мм, 100×100×14 мм и цилиндры диаметром 25×25 мм, высотой 16 мм. Образцы были изготовлены из материала аналогичному изделию корпуса реактора АЭС. В качестве антикоррозионного покрытия применялась хромоникелевая проволока Св-07Х25Н13 Ø1,6 мм. Материал данной проволоки в процессе анализа подтвердил свою надежность в качестве антикоррозионного за счет оптимального содержания в своем составе хрома и никеля.

В ходе исследования процесса электродуговой металлизации были определены и опробованы оптимальные режимы и техника нанесения металлизационных покрытий установкой электродуговой металлизации EuTronic Arc Spray 4 для различного количества проходов и диапазона толщины слоев покрытия.

Исследовано и установлено путем внешнего контроля и измерениями, что покрытия из хромоникелевого материала формируются стабильно, равномерно, без видимых дефектов, а также без отклонений от геометрических параметров вне зависимости от количества проходов и

толщины слоев покрытия, путем выбора соответствующих режимов и техники напыления.

Результат исследования химического состава покрытия показал, что оно является однородным и содержание хрома в нем не превышает 25%, а никеля 13%. Однородность говорит практически о полном отсутствии посторонних примесей в сплаве, способных нарушить целостность структуры покрытия.

Исследование твердости покрытий по методу Виккерса установило зависимость микротвердости покрытий от режимов и техники напыления, а рассчитанные значения показали, что твердость покрытий соответствует значениям, установленным требованиями нормативно-технической документации и достигает величины в 412 HV 0,2.

Установлено, что пористость покрытий бывает открытой и сквозной. В ходе исследований было установлено, что толщина покрытий влияет на показатель пористости. Испытания и арифметические расчеты открытой и сквозной пористости показали, что показатель пористости не превышает 20%, что соответствует требованиям нормативно-технической документации.

Помимо пористости были проведены исследования покрытий на наличие адгезионной прочности (сцепления). Данное свойство проверялось путем нанесения сетки царапин на поверхность напыленных образцов и испытанием склеенных цилиндров эпоксидным клеем. При нанесении сетки царапин отслоений элементов покрытий не произошло, а при разрыве склеенных образцов, рассчитанный параметр прочности сцепления, показал значения не меньше 30 МПа. Данные испытания подтвердили соответствие полученных показателей требованиям нормативно-технической документации.

Таким образом, цель данной работы – повышение эксплуатационных характеристик металлических поверхностей элемента корпуса реактора – устройства локализации расплава (УЛР), посредством исследования процессов и разработки технологии формирования антикоррозионных металлических хромоникелевых покрытий, изготовленных методом электродуговой металлизации была достигнута.

Список используемой литературы

1. Технология покрытий: каталог. – М: ООО «Мессер Эвтектик Кастолин», 2013. – С. 3 – 60.
2. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения / Покрытия металлические и неметаллические неорганические / Методы контроля. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1990. – С. 2 – 19.
3. ГОСТ 9.304-87. Единая система защиты от коррозии и старения / Покрытия газотермические / Общие требования и методы контроля. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1989. – С. 2 – 9.
4. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников (с Изменениями №1, 2). – М.: ИПК Издательство стандартов, 1977. – С. 3 – 32.
5. Yunzhu Shi, Bin Yang, and Peter K. Liaw: Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. *Journal Metals*, Vol. 7, February 2017, No. 2, pp. 1-3.
6. Aditya Ayyagari, Vahid Hasannaemi, Harpreet Singh Grewal, Harpreet Arora and Sundeep Mukherjee: Corrosion, Erosion and Wear Behavior of Complex Concentrated Alloys: A Review. *Journal Metals*, Vol. 8, August 2018, No. 8, pp. 1-25, 34-36.
7. Milena Voderova, Pavel Novák: Protective layers of iron and nickel aluminides on steel. *The Scientific Journal Materials Engineering*, Vol. 20, June 2013, No. 3, pp. 112-117.
8. Ján Vuľcha: The principles of active anticorrosion protection. *Journal Acta Montanistica Slovaca*. September 2004, No. 3, pp. 332-335.
9. B. Kalandyk, R. Zapała, S. Sobula, M. Górny, Ł. Boroń: Characteristics of low nickel ferritic-austenitic corrosion resistant cast steel. *Journal Metalurgija*, Vol. 53, April 2014, No. 4, pp. 613-616.

10. Mychajło Paszczko, Krzysztof Dziezic, Marcin Barszcz: Study of coatings obtained from alloy Fe-Mn-C-B-Si-Ni-Cr. *Advances in Science and Technology Research Journal*, Vol. 10, September 2016, No. 31, pp. 194-197.
11. Olakanmi E.O. and Doyoyo M.: Laser-Assisted Cold-Sprayed Corrosion and Wear-Resistant Coatings: A Review. *Journal of Thermal Spray Technology*. ASM International, Vol. 23(5) June 2014, pp. 765 – 785.
12. David Ebuka Arthu, Achika Jonathan, Paul Ocheje Ameh and Crystal Anya: A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. *International Journal of Industrial Chemistry*. Vol. 4, Article number: 2, Published: 09 January 2013, pp. 1 – 6.
13. Антошин. Е.В. Газотермическое напыление покрытий. – М.: Издательство «Машиностроение». - 1974. – С. 6 – 90.
14. Федосова Н.Л., Румянцева В.Е., Румянцева К.Е., Балмасов А.В., Чекунова М.Д. «Антикоррозионная защита металлов». – Иваново. 2009. – 187 с.
15. Мальцева Г.Н. / Под редакцией д.т.н., профессора Виноградова С.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии // Учеб. пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – С. 120 – 211.
16. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С.. Защитные покрытия // Учеб. пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – С. 4 – 200.
17. Сидоров А.И.. Восстановление деталей машин напылением и наплавкой. – М.: Машиностроение, 1987. – С. 10 – 192.
18. Бахвалов Г.Т., Турковская А.В.. Коррозия и защита металлов. – М.: Metallurgizdat, 1959. – С. 20 – 114.
19. Мудрук А.С., Гончаренко П.В.. Коррозия и вопросы конструирования. - Киев: Издательство «Техника», 1984. – С. 57 – 130.
20. Степанов И.А., Савельева Н.Я., Фиговский О.Л.. Антикоррозионная служба предприятий // Справочник. – М.: Metallurgiya, 1987. – С. 159 – 171.

21. Шрайер Л.Л.. Коррозия // Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – С. 25 – 330.
22. Акимов Г.В.. Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1946. – С. 350 – 354.
23. Борисов Ю.С., Кислица А.Н., Войнарович С.Г. Журнал «Автоматическая сварка» / Особенности процесса микроплазменного напыления с использованием проволочных материалов. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины / № 4, апрель 2006. – С. 26 – 32.
24. Колисниченко О.В., Тюрин Ю.Н., Товбин Р. Журнал «Автоматическая сварка» / Эффективность процесса напыления покрытий с использованием многокамерного детонационного устройства. – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины / № 10, октябрь 2017. – С. 28 – 34.
25. Коржик В.Н., Лютик Н.П., Чайка А.А., Ткачук В.И., Гос И.Д., Никитюк Ю.А. Журнал «Автоматическая сварка» / Сверхзвуковое электродуговое напыление ответственных деталей подвижного состава железнодорожного транспорта. - Гуанчжоу, КНР: Гуандунский институт сварки (Китайско-украинский институт сварки им. Е.О. Патона) / № 9, сентябрь 2016. – С. 20 – 28.
26. Хаскин В.Ю. Журнал «Автоматическая сварка» / Процессы упрочнения и нанесения покрытий с использованием лазерного излучения (обзор). – Киев: ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины / № 12, декабрь 2008. – С. 24 – 33.
27. Шестополова Л.П. Материаловедение: лакокрасочные материалы и покрытия транспортных средств на их основе // Учебно-методическое пособие. - М.: МАДИ, 2018. – С. 5 – 32.
28. Котенко Н.П., Котенко А.О. Химическая технология лакокрасочных материалов // Учебно-методическое пособие к практическим занятиям. - Новочеркасск: Издательство ЮРГПУ (НПИ), 2016. – С. 3 – 13.

29. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы // Учебное пособие. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2013. – С. 16 – 29.
30. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов // Учебно-справочное пособие. – С.-Петербург: Издательство Профессия, 2005. – С. 28 – 144.
31. Кушнер В.С. Материаловедение // Учебник. – Омск: Издательство ОмГТУ, 2008. – С. 138 – 152.
32. Авдеенко А.П., Поляков А.Е. Коррозия и защита металлов // Учебное издание. – Краматорск: Издательство ДГМА, 2003. – С. 54 – 57.
33. Картонова Л.В., Кечин В.А. Основы материаловедения // Учебное пособие. – Владимир: Издательство ВлГУ, 2014. – С. 50 – 111.
34. Смирнов М.А., Окишев К.Ю., Ибрагимов Х.М., Корягин Ю.Д. Материаловедение / Часть 1 // Учебное пособие. – Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 2005. – С. 116 – 125.
35. Теплухин Г.Н., Гропянов А.В. Металловедение и термическая обработка // Учебное пособие. – С.-Петербург: Издательство СПбГТУ РП., 2011. – С. 120 – 123.
36. Сидоров И.А. Устройство локализации расплава для АЭС с ВВЭР-1200. - Подольск: Издательство ОКБ «ГИДРОПРЕСС», 2011. – 36 с.
37. Козлов Ю.С. Материаловедение. – М.: Издательство «Высшая школа», 1983 – С. 22 – 47.
38. Спектор Ю.Е., Еромасов Р.Г. Технология нанесения и свойства покрытий. – Красноярск: ФГОУ ВПО «Сибирский Федеральный университет», 2008. – С. 31 – 41.
39. Калачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: учеб. для вузов / Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. – 3-е изд. - М.: МИСИС, 1999. – С. 15 – 416.

40. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия = *Metallic and Ceramic Coatings: Получение, свойства и применение* : [монография] / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки ; под ред. Р. А. Андриевского ; пер. с англ. Э. М. Лазарева [и др.]. - Москва : Мир, 2000. - 516 с.

41. Коробов Ю.С. Анализ свойств газотермических покрытий / Часть 2/ Оценка параметров покрытий // Учебное пособие. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2016. – С. 54 – 63.