ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЩЕЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ (ХГН)[1]

***Л. И. ТУШИНСКИЙ**, профессор, доктор техн. наук, НГТУ; **А. П. АЛХИМОВ**, профессор, доктор техн. наук, **В. Ф. КОСАРЕВ**, ст. науч. сотрудник, доктор физ.-мат. наук, ИТПМ СО РАН, **А. В. ПЛОХОВ**, доцент, канд. техн. наук; **Н. С. МОЧАЛИНА**, аспирант, НГТУ, г. Новосибирск*

Исследованы защитные (антикоррозионные) свойства алюминиевых, цинковых и алюмоцинковых покрытий, нанесённых методом холодного газодинамического напыления (ХГН). Установлены основные закономерности, заключающиеся в том, что указанные покрытия позволяют снизить скорость коррозии в 6 – 10 раз и более. Обнаружены особенности защитных свойств алюмоцинковых покрытий в зависимости от содержания цинка. Результаты показывают перспективность алюминиевых, цинковых и алюмоцинковых покрытий ХГН для защиты от коррозии изделий из стали.

Сущность способа холодного газодинамического напыления (ХГН) изложена в работе [1]. Для исследования общей коррозии использовались образцы из стали с алюминиевым, цинковым и алюмоцинковым покрытием ХГН. Режимы напыления и материалы соответствовали тем, что приведены в работе [2].

Испытания на коррозионную стойкость проводили на алюминиевом, цинковом и алюмоцинковых с 5, 10, 20 % цинка покрытиях, нанесённых на сталь методом ХГН, а также на контрольном образце (сталь Ст. 2). Был выбран один из методов ускоренных испытаний на общую коррозию по ГОСТ 9.017: полное погружение образцов в 3 %-й раствор хлористого натрия с добавлением 0,1 %-го раствора пероксида водорода (данный состав раствора имитирует условия морской атмосферы).

Наряду с этой стандартной средой, содержащей хлориды, применяли еще две кислые среды: 1 %-й и 3 %-й растворы азотной кислоты. Через 4, 8, 16, 32, 64 суток образцы вынимали из раствора, удаляли продукты коррозии (по ГОСТ 9.902), взвешивали в соответствии с рекомендациями ГОСТ 6130, потерю (прирост) массы переводили в линейный показатель коррозии по формуле

$$h_{cor} = \frac{\Delta m_{cor}}{\rho_c S_{cor}},$$

где h_{cor} – линейный показатель коррозии, мкм; Δm_{cor} – потеря массы образца, мг; S_{cor} – площадь корродируемой поверхности, мм^2; ρ_c – плотность покрытия, мг/мм^3.

На рис. 1 представлены результаты коррозионных испытаний образцов в различных средах. Кривые коррозии алюмоцинковых покрытий в 1 %-м растворе азотной кислоты (см. рис. 1, *а*) часто пересекаются, поэтому говорить о явных преимуществах одного из них неправомерно. Можно лишь отметить относительно малую коррозию покрытия с 10 % цинка. Наиболее активно, даже по сравнению с контрольным стальным образцом, в этой среде корродирует цинковое покрытие. Его коррозия в течение 64 суток составила 21,4 мкм, в то время как у алюмоцинковых покрытий она лежит в интервале 2,2...2,4 мкм. Металлографический анализ и профилографирование серьезных изменений в поверхностных слоях покрытий не выявили.

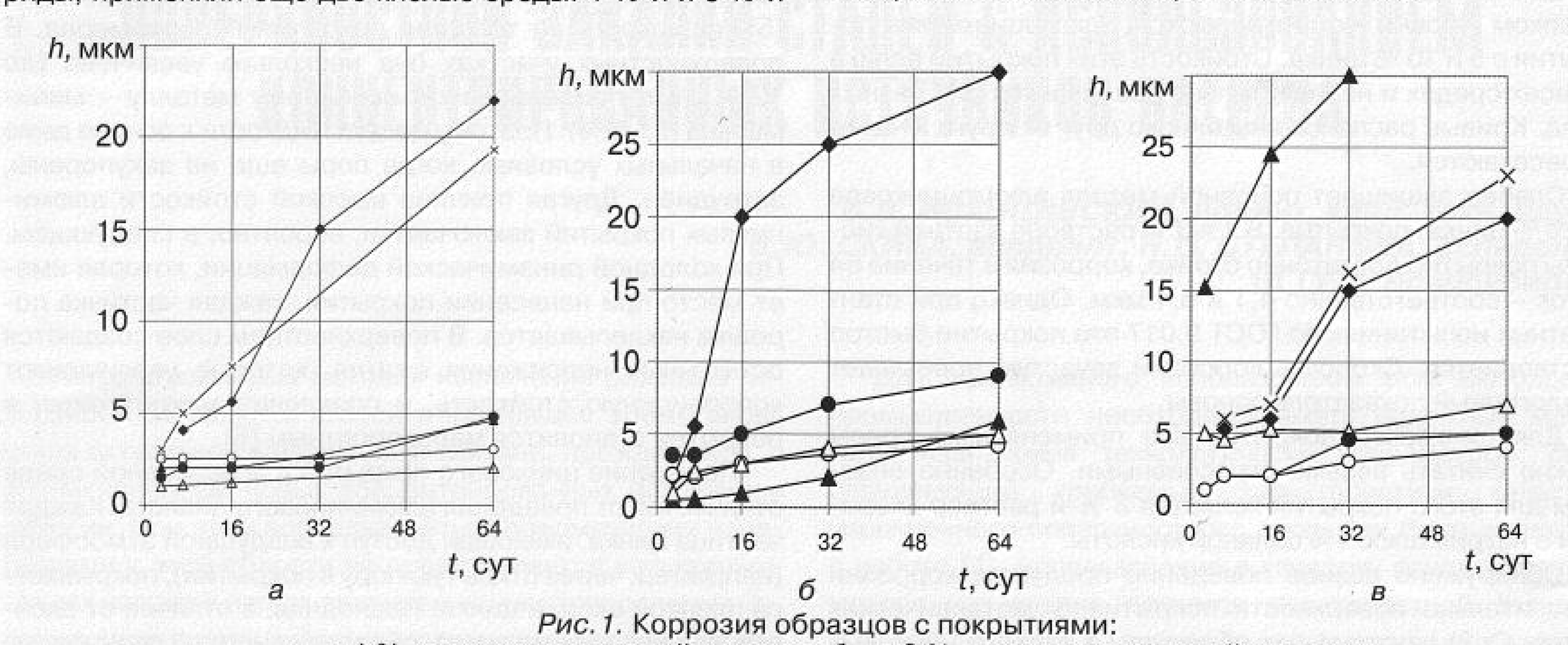
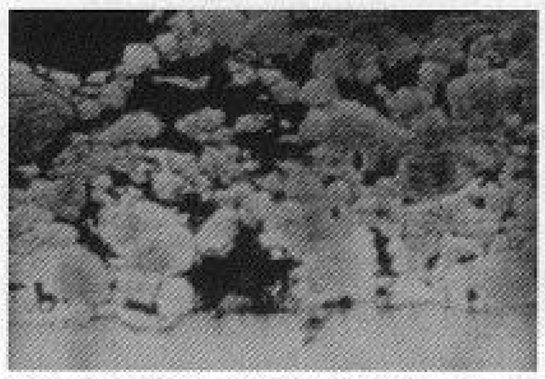


Рис. 1. Коррозия образцов с покрытиями:
а – в 1 %-м растворе азотной кислоты; б – в 3 %-м растворе азотной кислоты;
в – в растворе хлористого натрия и 0,1 %-м растворе пероксида водорода; ○ – алюминиевое покрытие;
• – Al + 5 % Zn; Δ – Al + 10 % Zn; ▲ – Al + 20 % Zn; ♦ – цинковое покрытие; × – контрольный образец (сталь Ст.2).

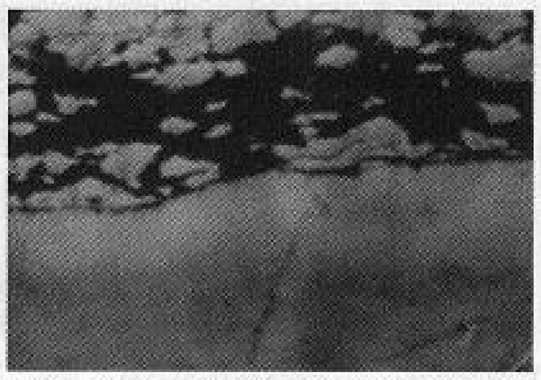
[1]*Работа подготовлена по результатам исследований по государственному контракту № 02.438.11.7025 в рамках программы 1.6. ФЦНТП*

Химически более активная среда – 3 %-й раствор азотной кислоты – активизировала коррозию всех образцов. Однако увеличение коррозии для разных покрытий неодинаково (см. рис. 1, *б*). Если рост коррозии алюминиевого и алюмоцинкового покрытий незначителен, то цинковое покрытие корродирует весьма интенсивно. Результаты весового метода подтверждаются микроструктурными исследованиями (рис. 2). В цинковом покрытии резко возрастает пористость: с 6...8 до 50...60 %, причем поры становятся открытыми.

Испытания в 3 %-м растворе хлористого натрия + 0,1 % пероксида водорода (см. рис. 1, *в*) также выявили явные преимущества алюминиевого и алюмоцинковых (5 и 10 %) покрытий. Так коррозия алюминиевого покрытия после 64 суток выдержки почти в 6 раз меньше, чем у стальной основы (4,2 и 23,0 мкм соответственно).



а



б

Рис. 2. Микроструктуры алюминиевого (*а*) и цинкового (*б*) покрытий после испытаний в 3 %-м растворе азотной кислоты. Время испытаний 64 сут. х 250

Анализируя кривые, можно отметить следующие закономерности. В начальный период испытаний (4 - 8 суток) скорости коррозии максимальны для всех изучаемых материалов во всех средах. Начиная с 16 суток (для некоторых случаев с 32) отмечается тенденция к стабилизации скорости коррозии покрытий. Скорость коррозии в основном монотонно снижается в течение 16 - 64 суток.

Лучшие показатели во всех средах показали алюминиевые покрытия. Несколько хуже, но на достаточно высоком уровне сопротивляются алюмоцинковые покрытия с 5 и 10 % цинка. Стойкость этих покрытий велика во всех средах и незначительно различается для разных сред. Кривые расположены близко друг от друга и часто пересекаются.

Слабее защищает основной металл алюмоцинковое (с 20 % цинка) покрытие. В 1 и 3 % растворе азотной кислоты покрытие достаточно стойко, коррозия в течение 64 суток – соответственно 4,1 и 5,4 мкм. Однако при стандартных испытаниях по ГОСТ 9.017 это покрытие быстро растворяется. Скорость коррозии зачастую превышает аналогичный показатель основы.

Для цинкового покрытия все применяемые среды можно считать весьма агрессивными. Особенно опасным для этого покрытия является 3 %-й раствор хлористого натрия плюс 1% соляной кислоты.

Обнаружено разное поведение продуктов коррозии относительно поверхности покрытия. У металлических (сталь Ст.2) контрольных образцов, а также у цинковых алюминиевых покрытий с 20 % цинка продукты коррозии либо растворяются в растворе, либо образуют осадок, который легко удаляется смоченным в спирте ватным тампоном, в результате масса образца уменьшается. Иная картина наблюдается у алюминиевых покрытий с 5 и 10 % цинка. Во всех испытуемых средах на поверхности образца формируется белый или желтоватый трудноудалимый осадок, а масса образца увеличивается.

Наблюдения за алюминиевым покрытием показали, что активная коррозия основного металла имеет место только в начальный период электрохимического взаимодействия, результатом которого являются практически нерастворимые продукты коррозии. Плотные продукты коррозии сравнительно быстро заполняют открытые поровые каналы и препятствуют доступу свежей агрессивной среды основному металлу. Иными словами, электролит, прошедший через напыленное алюминиевое покрытие, вызовет коррозию с образованием нерастворимых продуктов, которые закупоривают поры, и поэтому после небольшого отрезка времени покрытие становится непроницаемым [2].

Прирост массы образцов с алюминиевым покрытием даже в самых активных из применяемых агрессивных сред невелик. Так максимальное увеличение массы за 64 суток испытаний в «нежелательной» для алюминия смеси поваренной соли и пероксида водорода составляло всего 2,3 мг, что свидетельствует о повышенной химической стойкости покрытия.

Кроме того, для алюминиевых покрытий характерен эффект самозалечивания, обладающий электрохимической природой [3, 4]. Если покрытие несплошное (есть незащищенные участки основного металла) или же имело место механическое отслоение основного металла, то в результате образования гальванической пары активизируется анодное растворение алюминия. Электрохимический процесс сопровождается отложением продуктов коррозии именно на участках несплошности, где формируется достаточно плотная защитная пленка. Таким образом, композиция основной металл – покрытие самопроизвольно «залечивает» дефектные участки.

Уменьшение скорости коррозии покрытий можно объяснить также неравномерностью распределения пор по толщине покрытий, нанесённых методом ХГН. Вследствие эффекта холодного динамического прессования [5] пористость по толщине покрытия неравномерна. В поверхностных участках она несколько увеличена (до 12 %), а в прилегающих к основному металлу – минимальна (3...5 %). Поэтому доступ жидкости к основе даже в начальных условиях, когда поры еще не закупорены, затруднен. Другая причина высокой стойкости алюминиевых покрытий заключается, вероятно, в следующем. При холодной динамической деформации, которая имеет место при нанесении покрытия, каждая частичка порошка наклепывается. В поверхностном слое создаются остаточные напряжения сжатия, которые увеличивают коррозионную стойкость, и появление микротрещин в покрытии становится маловероятным [6].

Поведение цинкового покрытия в агрессивной среде отличается от поведения алюминиевого аналога. Каждая частица цинка, имеющая доступ к воздушной атмосфере (например, через открытую пору в покрытии), покрывается пленкой оксида цинка. Последняя, в отличие от оксидов железа, весьма тонка, обладает высокой прочностью соединения с основным металлом и служит надежным (по сравнению с оксидами железа) барьером от коррозии. Вместе с тем в случаях, когда пленка становится толстой или наряду с оксидами возникают сульфиды, ни-

триды, хлориды и другие соли, она теряет свои защитные свойства, становится пористой и рыхлой, на ней появляются трещины. Последнее обусловлено тем обстоятельством, что формирующиеся из продуктов коррозии пленки имеют большую объемную плотность, что вызывает в поверхностных слоях остаточные напряжения, трещины и отслаивание [6]. Продукты коррозии выделяются на поверхности в виде губчатой, пористой массы, увеличивая корродирующую поверхность. Впоследствии продукты коррозии либо частично переходят в раствор, либо выпадают в осадок в жидкой агрессивной среде.

Большую роль в растворении цинкового покрытия играют открытые поровые каналы (проникающая пористость). Покрытие в этом случае выполняет функции протекторной защиты. Возникновение гальванической пары цинковое покрытие – стальная основа в электролите (агрессивной среде) ускоряет разрушение цинка. Вместе с тем основной металл не растворяется. Цинк, будучи анодом в системе покрытие – кислая среда, и интенсивно корродируя и переходя в раствор, защищает основной металл. Все это сопровождается уменьшением массы и линейных размеров. Цинк, активно растворяясь, защищает поверхность изделия. В алюмоцинковом покрытии (20 % цинка), вероятно, в первую очередь весьма активно растворялись микрообъемы, занятые частицами цинка. Отрицательную роль сыграло возникновение гальванической пары, что ускорило коррозию. Продукты коррозии цинка не столь плотны, как продукты коррозии алюминия. Они не осаждаются в виде пленки на поверхности, не закупоривают открытых пор, блокируя доступ агрессивной среды – электролита – к основному металлу, как это характерно для алюминиевого покрытия. Результат гальванического взаимодействия такого покрытия – резкое увеличение пористости, расширение старых и формирование новых поровых каналов, открытие свободного доступа среды к защищаемой поверхности стали.

Можно полагать, что повышенная шероховатость и пористость опасна только для цинкового и алюмоцинкового (20 % цинка) покрытий. Для остальных рассматриваемых покрытий это не столь важно, потому что образующиеся продукты коррозии заполняют впадины и «выглаживают» поверхность покрытия, уменьшая тем самым ее реактивную площадь.

Итак, алюминиевое и алюмоцинковые с 5 и 10 % цинка покрытия надёжно защищают основной металл во всех применяемых средах. Скорость коррозии этих покрытий в 6 – 10 раз меньше, чем контрольного образца. Цинковое и алюмоцинковое с 20 % цинка покрытия растворяются достаточно интенсивно, но играют роль протекторной защиты основного металла.

Список литературы

1. *Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Папырин А.Н.* Методы «холодного» газодинамического напыления // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 315. – № 5. – С. 1062 – 1065.

2. *Тушинский Л. И. , Алхимов А. П., Косарев В. Ф., Плохов А. В., Мочалина Н.С.* Структура и свойства покрытий, нанесённых методом холодного газодинамического напыления (ХГН) // Теплофизика и аэромеханика. – 2006. – Том 13. – № 1.

3. *Кречмар Э.* Напыление металлов, керамики, пластмасс. – М.: Машиностроение, 1966. – 431 с.

4. *Картер В.И.* Металлические противокоррозионные покрытия. – Л.: Судостроение, 1980. – 168 с.

5. *Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И.* Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. –М.: Мир, 2004. – 384 с.

6. *Tushinsky L., Kovensky I., Plokhov A.* Coated Metal. Structure and Properties of Metal-Coating Compositions . – Berlin, New York: Springer, 2002 – 460 p.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОРЕЖУЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ

ПТИЦЫН С.В., доцент, ЧЁСОВ Ю.С., доцент, канд. техн. наук, СИЗЯКИНА Ю.П., студ., НГТУ, Новосибирск

Среди большого числа самых разнообразных машин и оборудования значительная часть из них имеет технологическое назначение. В ряду последних особое место занимает металлорежущее оборудование. Это объясняется не только его численностью, но и тем, что именно оно обеспечивает качество обработки деталей для других технологических машин и аппаратов.

Интегральным показателем качества любого технологического оборудования является, как известно, его эффективность, определяемая отношением объема выпускаемой продукции к величине так называемых приведенных затрат. Следует отметить, что качество в общем случае не является детерминированным, так как зависит не только от основных технических характеристик (ТХ) оборудования (мощности приводов, диапазонов изменения скоростей рабочих органов, номинального крутящего момента на шпинделе и необходимого тягового усилия для перемещения суппорта), но и от условий его эксплуатации. При этом высокие значения ТХ станков в конкретных условиях производства, как правило, не находят рационального применения. Многочисленными статистическими исследованиями условий эксплуатации металлорежущих станков общего назначения установлено, что большинство станочного парка страны от 80 до 90 % времени работает на мощностях, которые составляют меньше половины номинального значения мощности приводов, а средние уровни крутящих моментов на исполнительном органе станков лежат в пределах 0,07... 0,15 от номинальных значений. Аналогичные результаты зафиксированы и в зарубежных странах.