

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Баринов Д.В.¹, Марков В.А.¹, Трубников В.В.¹, Шифрин Б.М.²

¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна;*

²*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург*

Ключевые слова: металлопокрытия, цинковые покрытия, алюминиевые покрытия, питтинговая коррозия, поровые каналы.

Аннотация. Покрытия, полученные методом газодинамического напыления, подвержены питтинговой коррозии. Данный процесс напрямую связан с составом наносимого порошкового материала и параметрами технологического процесса восстановления детали. Установлено, что при грамотном выборе режимов нанесения покрытий из цинковых и алюминиевых порошковых материалов возможно получать сплошные однородные поверхности, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 9.304-87. Скорость коррозии во всех средах неодинакова и зависит от материала покрытия. Алюминиевое и алюмоцинковое с 5 и 10% цинкового покрытия надежно защищают основной металл во всех испытанных средах. Скорость коррозии этих покрытий в 6-10 раз меньше, чем основного металла.

CORROSION PROPERTIES OF GAS-DYNAMIC COATINGS

Barinov D.V.¹, Markov V.A.¹, Trubnikov V.V.¹, Shifrin B.M.²

¹*Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design;*

²*Saint-Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Saint-Petersburg*

Keywords: metal coatings, zinc coatings, aluminum coatings, pitting corrosion, pore channels.

Abstract. Coatings obtained by gas dynamic spraying are subject to pitting corrosion. This process is directly related to the composition of the applied powder material and the parameters of the technological process of restoring the part. It has been established that with a competent choice of coating modes from zinc and aluminum powder materials, it is possible to obtain continuous homogeneous surfaces that meet the requirements of GOST 9.304-87. The corrosion rate varies in all media and depends on the coating material. Aluminum and aluminum zinc with 5 and 10% zinc coating reliably protect the base metal in all tested environments. The corrosion rate of these coatings is 6-10 times less than that of the base metal.

Восстановление деталей машин методом холодного газодинамического напыления достаточно перспективно в связи с возможностью придания особых свойств поверхностям, помимо восстановления геометрических параметров. Восстанавливать данным способом возможно как стальные детали, так и детали из цветных металлов и сплавов. Покрытие получают достаточно равномерными, прочностные и физико-механические параметры удовлетворяют требования стандартов, однако вопрос коррозионности покрытий является по-прежнему актуальным и напрямую зависит от состава порошка на напыления и режимов технологического процесса.

Для оценки коррозионной устойчивости напыленных металлических покрытий чаще всего используется метод образцов-свидетелей, позволяющий

сравнительно легко определять не только потерю (прирост) массы, но и исследовать продукты коррозии, оценивать число и положение питтингов, визуально интерпретировать характер коррозионных разрушений [1].

Питтинговая коррозия – это форма локальной коррозии металла, при которой образуются небольшие ямочки или ямки на поверхности. Данный вид коррозии наиболее распространен для цветных металлов, что и характерно в нашем случае. Такое разрушение обычно происходит из-за разницы в кислотности или концентрации электролита в различных участках поверхности металла. Питтинговая коррозия может быть особенно опасна, так как металлическая деталь может продолжать разрушаться даже после удаления ее из агрессивной среды. Для защиты от питтинговой коррозии обычно используются покрытия, покрытия и другие методы защиты металлов.

Равномерная коррозия отмечается только в том случае, когда и корродирующий материал и агрессивная среда гомогенны. Иными словами, композиция «основной металл-покрытие» должна быть однородна и по химическому составу, и по свойствам. Одновременно внешние условия (температура среды, скорость перемещения агрессивного потока, его состав, кислотность и др.) стабильны. Такое состояние маловероятно. Композиция «основной металл-покрытие» весьма гетерогенна. На поверхности покрытия развит рельеф, структура зерненная, существуют границы трех типов, наличие разных фаз (алюминий, цинк, оксиды) – все это обуславливает течение неравномерной коррозии, образование язв и питтингов [2].

Рассмотрим последовательно коррозионное поведение металлической основы, алюминиевого, алюмоцинкового с 5 и 10% цинка, цинкового и алюмоцинкового с 20% цинкового покрытия.

Стойкость против коррозии обычной углеродистой стали зависит от содержания углерода и примесей, чистоты поверхности и агрессивности окружающей среды. Например, углеродистая сталь 2 КП, используемая для изготовления труб и образцов, склонна к коррозии в различных условиях. После обработки и фрезерования на поверхности труб образуется хрупкая пленка оксидов железа, которая отличается от плотной пленки оксидов хрома на коррозионностойких сталях. Оксиды железа не обеспечивают должной защиты и легко разрушаются, позволяя агрессивной среде проникать в глубину стали и вызывать ее разрушение.

Аналогичная картина наблюдается и с другими продуктами коррозии железа. Выделения нитридов, сульфидов, хлоридов и других солей беспрепятственно пропускают агрессивную среду к основному материалу.

Активная коррозия основного металла имеет место только в начальный период электрохимического взаимодействия, результатом которого являются практически нерастворимые продукты коррозии (рис. 1).

Эти продукты имеют сложный химический состав и представляют собой твердые осадки бурого цвета. Плотные продукты коррозии сравнительно быстро заполняют открытые поровые каналы и препятствуют доступу свежей агрессивной среды к основному металлу. Иными словами, электролит, прошедший через напыленное алюминиевое покрытие в первые часы испытаний,

вызывает коррозию с образованием нерастворимых продуктов, которые полностью закупоривают поры, и поэтому после небольшого отрезка времени покрытие становится практически непроницаемым [3].

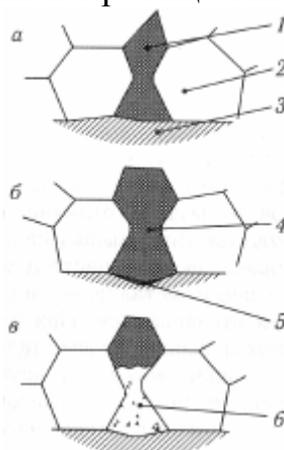


Рис. 1. Схема электрохимического взаимодействия алюминиевого покрытия и основного металла в агрессивной среде: *а* – анодное покрытие и катодный основной металл; *б* – протекторная защита основного металла; *в* – закупорка несплошностей; 1 – пора, 2 – покрытие, 3 – основа, 4 – растворение покрытия, 5 – начало разрушения основы, 6 – нерастворимые осадки

Кроме этого для алюминиевых покрытий характерен эффект самозалечивания, имеющий электрохимическую природу. Сущность его в следующем. Если покрытие не сплошное, т.е. имеются 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.

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 перекиси водорода составило всего 2-3 мг, что говорит о повышенной химической стойкости покрытия.

Можно полагать, что увеличение реактивной поверхности наружных слоев покрытия вследствие повышенной (но в пределах ГОСТ) шероховатости опасно только для цинкового и алюмоцинкового с 20% цинкового покрытия. Для остальных же рассматриваемых покрытий это не так важно, так как образующиеся продукты коррозии заполняют впадины и «выглаживают» поверхность покрытия, уменьшая тем самым ее реактивную площадь.

Согласно обобщенной электрохимической модели поведения алюминиевого покрытия в большинстве агрессивных сред, весь срок службы защитного покрытия можно условно разделить на три периода.

1. Покрытие ведет себя как катод, поскольку оксидная пленка на поверхности покрытия заметно повышает потенциал покрытия по отношению к стали. В местах сквозных пор покрытия протекает коррозия стали.

2. Повышение щелочности у катодных участков приводит к растворению оксидной пленки, и покрытие становится анодом.

3. Слой обнажившегося алюминия работает как анод, и образующиеся продукты коррозии уплотняют поры, что делает покрытие электрохимически стабильным.

Продолжительность первого периода в атмосферных условиях составляет от нескольких недель до нескольких месяцев в зависимости от конкретных условий эксплуатации. В этот период под тонкими покрытиями с большим количеством сквозных пор наблюдается точечная коррозия стали в виде так называемых катодных пятен, которые во втором периоде обычно исчезают в результате перекрытия продуктами коррозии алюминия.

Для алюминиевых сплавов и покрытий в отдельных случаях характерна питтинговая коррозия. Даже в среде практически нейтральных растворов на алюминиевой поверхности возникают локальные участки, внутри которых химическая концентрация резко отличается от окружающих микрообъемов. Это является результатом электрохимического взаимодействия анионов алюминия и катионов, входящих в агрессивную среду. Местное повышение концентрации агрессивной среды усугубляется еще и тем, что на прилегающих участках не образуется оксидная защитная пленка. Поэтому процесс растворения алюминия активизируется. Наиболее опасны в отношении питтингообразования растворы, содержащие катионы хлора [4].

Местами предпочтительного образования питтингов могут быть поверхностные дефекты, инородные включения (особенно нежелательно присутствие меди), границы зерен. В композиции «сталь-алюминиевое покрытие» такими зонами являются, вероятно, глубокие впадины на поверхности, выходящие наружу поры, рыхлые границы между частицами, случайно попавшие инородные частицы и т.д.

Поведение цинкового покрытия в агрессивной среде отличается от алюминиевого аналога. Каждая частица цинка, имеющая доступ к воздушной атмосфере (например, через открытую пору в покрытии), покрывается пленкой оксида цинка. Эта пленка, в отличие от ржавчины железа, весьма тонкая, обладает высокой прочностью соединения с основным металлом и является сравнительно надежным по сравнению с оксидами железа барьером от коррозии.

Растворение зерен цинка в покрытии вызывает ослабление связи между частицами внутри покрытия, что может привести к разрушению его целостности блоками или фрагментами из-за наличия множества полостей, раковин и каналов. Это является негативным последствием данного процесса на адгезию и когезию покрытия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что покрытия, нанесенные методом холодного газодинамического напыления, соответствуют ГОСТ 9.304-87. Эти покрытия сплошные, однородного цвета, без трещин, отслоений (вздутий), следов местной коррозии. Шероховатость во всех вариантах нанесения менее 15 мкм. Покрытия прочно сцеплены с основным металлом и не отслаиваются при испытаниях методом сетки царапин. Общая пористость не превышает 6-8%. При коррозионных испытаниях алюминиевых, алюмоцинковых

и цинковых покрытий по ГОСТ 9.913-90 в 1 и 3% растворах азотной кислоты обнаружено течение общей неравномерной, питтинговой и расслаивающей коррозии. Скорость коррозии во всех средах неодинакова и зависит от материала покрытия. Алюминиевое и алюмоцинковое с 5 и 10% цинкового покрытия надежно защищают основной металл во всех испытанных средах. Скорость коррозии этих покрытий в 6-10 раз меньше, чем основного металла. Цинковое и алюмоцинковое с 20% цинкового покрытия разрушаются сравнительно интенсивно. В процессе своего растворения они играют роль протекторной защиты основного металла.

Список литературы

1. Замалетдинов И.И., Колобова Е.А. О новейших методах изучения процессов питтинговой коррозии // Техника. Технологии. Инженерия. – 2017. – № 1(3). – С. 36-45.
2. Тазиева Р.Ф., Виноградова С.С., Журавлев Б.Л. Имитационное моделирование питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 1. – С. 274-277.
3. Какарека А.С., Врублевская О.Н., Воробьева Т.Н. Химическое осаждение пленок Ni-W-P и Ni-P на алюминий как способ защиты алюминия от коррозии // Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География. – 2011. – № 1. – С. 18-22.
4. Таранцева К.Р. Модели и методы прогноза питтинговой коррозии // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 98-106.

Сведения об авторах:

Барин Дмитрий Вячеславович – аспирант;

Марков Виктор Александрович – к.т.н., доцент, доцент кафедры машин автоматизированных систем;

Трубников Виктор Валерьевич – соискатель кафедры машин автоматизированных систем;

Шифрин Борис Маркович – к.т.н., доцент, доцент кафедры автоматизации, метрологии и управления в технических системах.