Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ)

Кафедра ТФ и КМ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к практическим занятиям по дисциплине

ЗАЩИТНЫЕ И ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Направление подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии

материалов»

Квалификация(степень) выпуска бакалавр

Форма обучения очная

Составитель Д.т.н., профессор Христофоров А.И

Данные методические указания включают рекомендации по содержанию и выполнению практических работ по дисциплине «Защитные и декоративные покрытия» для студентов направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» ВлГУ.

Методические указания составлены на основе требований ФГОС ВО и ОПОП направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» ВлГУ, рабочей программы дисциплины «Коррозия и защита материалов» Составитель д.т.н., профессор Христофоров А.И. - Владимир : 2019., 22 с.

Рассмотрены и одобрены на заседании УМК направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» Протокол № 8 от 7.05. 2019 г.

Рукописный фонд кафедры ТФиКМ ВлГУ

Практические занятия

Практические занятия являются формой групповой аудиторной работы в небольших группах для освоения теоретических навыков с целью формирования основных общекультурных и профессиональных компетенций, необходимых для освоения основной образовательной программы (ПК- 4,5,11).

Перечень тем практических занятий

Наименование лабораторной работы				
Практическое занятие №1 Диффузионное насыщение				
Задание 1 Изучить процесс цементации низкоуглеродистой				
2 ч				
Задание 2 Изучить процесс нитроцементации низкоуглероди-				
стой стали 2 ч				
Практическое занятие №2 Газотермическое покрытие 2 ч	10			
Практическое занятие №3 Гальванические покрытия 2 ч	15			
Практическое занятие №4 Коррозионностойкие покрытия плен-				
кообразующими растворами 2 ч				
Библиографический список	21			

Порядок оформления отчета по практическим занятиям

- 1. Титульный лист
- 2. Текст теоретической и исследовальской частей
- 3. Односторонняя печать, формат А4, шрифт 14 пт, расстояние между строками 1 интервал

Практическое занятие №1 Диффузионное насыщение

Цель выполнения практической работы: изучить диффузионное насыщение поверхности защищаемых от коррозии металлов

Порядок выполнения работы

- 1. Изучить теоретическую часть практического занятия.
- 2. Нарисовать схемы и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
- 3. Рассказать принцип работы

Варианты индивидуальных или групповых заданий

Практическое занятие оформляется и защищается каждым студентом индивидуально в полном объеме.

Содержание отчета по практической работе

Оформить отчет 3-5 страниц текста формата A4, набранных через полуторный интервал кеглем 12. В отчете отразить: титульный лист, теоретическую часть, все схемы и рисунки

Теоретическая часть

<u>Диффузионные покрытия</u> образуются в результате химико- термической обработки металлов и сплавов. Химико-термическая обработка (XTO) сочетает термическое и химическое воздействие на материал с целью изменения химического состава, структуры и свойств поверхностных слоев. Диффузионные покрытия на поверхности изделия могут образовываться в результате насыщения материала различными <u>элементами</u>: неметаллами (C, N, B, Si, P), металлами (Al, Cr, Zn, W и др.), а также совместным насыщением (С и Cr, В и Al, С и N, Сг и Al, Al и Si и др.).Выбор того или иного способа насыщения осуществляется в соответствии с видом производства, габаритами изделия, требуемой толщиной и т. д.

К основным технологическим методам получения диффузионных покрытий относятся:

- 1. Насыщение из порошковых смесей (порошковый метод).
- Применяется в мелкосерийном и серийном производстве для цементации, алитирования, хромирования и т. д. Отличается простотой технологического процесса.
- 2. Прямоточный и циркуляционный методы диффузионного насыщения из газовых сред. Прямоточный метод применяется в крупносерийном и серийном производстве для цементации, нитроцементации и азотирования. Обеспечивает высокое качество диффузионного покрытия. Циркуляционный метод находит все большее применение при насыщении металлами и кремнием.
- 3. Диффузионное насыщение из расплавов металлов или солей, содержащих диффундирующий элемент. Жидкий метод позволяет сократить длительность

технологического процесса, однако не всегда обеспечивает качество поверхности и стабильность толщины диффузионного слоя. Применяется в серийном производстве.

- 4. Насыщение из паст и суспензий (шликерный способ). Эти методы не нашли широкого распространения, т. к. не всегда обеспечивают получение равномерной толщины покрытия и высокого качества диффузионного слоя. В основном они используются для местного упрочнения поверхности и при обработке крупногабаритных деталей.
- 5. Диффузионное насыщение с использованием вакуума. Это перспективный метод XTO. Насыщение осуществляется путем испарения диффундирующего элемента при высоких температурах из сублимированной фазы. Обрабатываемые изделия находятся либо в контакте с порошковой смесью, содержащей диффундирующий элемент, либо на расстоянии от нее. Процесс образования диффузионного покрытия включает четыре основные стадии
- 1. Реакции в насыщающей среде (образование активных атомов в насыщающей среде и их диффузия к поверхности обрабатываемого металла).
 - 2. Транспортировка активных атомов к насыщаемой поверхности.
- 3. Реакция взаимодействия активных атомов с поверхностью, которая протекает в две стадии: а) адсорбция и б) хемсорбция.
- 4. Диффузия перемещение адсорбированных атомов внутри металла. Процесс возможен только при растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле и достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую энергию атомам. При этом приток активных атомов к поверхности насыщения должен превышать число атомов, отводимых от поверхности в глубь в результате диффузии.

<u>Движущей силой диффузионного процесса</u> является перепад концентраций или химических потенциалов в растущих фазах. В тех случаях, когда процесс протекает многостадийно, суммарная скорость определяется наиболее медленной стадией (лимитирующей). При XTO в большинстве случаев скорость лимитируется диффузией в обрабатываемом материале. Все факторы, ускоряющие диффузию (температура, градиент концентраций, структурные дефекты и т. д.), сокращают длительность технологического процесса.

Развитие процесса диффузии приводит к возникновению на поверхности диффузионной зоны. Концентрация диффундирующего элемента уменьшается от поверхности в глубь изделия до значений исходного содержания в материале. Материал изделия под диффузионной зоной называют сердцевиной. Диффузионная зона может отличаться от сердцевины химическим, фазовым составами и структурой. Кратчайшее расстояние от поверхности диффузионной зоны до сердцевины называют общей толщиной диффузионной зоны (рисунке 1). Чаще пользуются эффективной толщиной диффузионной зоны. За эффективную толщину диффузионной зоны принимают расстояние от поверхности до участка, характеризуемого

некоторым значением *базового параметра*. Под базовым параметром диффузионного слоя понимают параметр материала, служащий в данном испытании критерием изменения качества в зависимости от расстояния от поверхности насыщения.

В качестве базового параметра принимают или концентрацию диффундирующего элемента, или свойство (твердость и др.), или структурный признак.

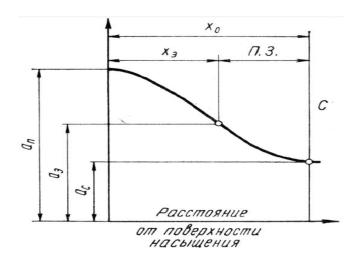


Рисунок 1. Схема диффузионного слоя: $\Pi 3$ — переходная зона; C — сердцевина; $\boldsymbol{X_0}$ — общая толщина; $\boldsymbol{X_1}$ — эффективная толщина; $\boldsymbol{a_{\Pi}}$ — значение базового параметра у поверхности; $\boldsymbol{a_{\mathfrak{I}}}$ — предельное значение базового параметра, установленного для $\boldsymbol{X_3}$; $\boldsymbol{a_c}$ — значение базового параметра для сердцевины

Прилегающая к сердцевине зона, протяженность которой равна разности общей и эффективной толщин, называется *переходной зоной диффузионной зоны*. Диффузионная зона может состоять из одного или нескольких диффузионных слоев. Под диффузионным слоем понимают область диффузионной зоны, которая отличается от смежных областей химическим, фазовым составами и структурой. Диффузионный слой характеризуется своей протяженностью и свойствами (твердостью, хрупкостью и т. п.).

Задание 1 Изучить процесс цементации низкоуглеродистой стали

Цементация, осуществляемая в различных средах и исключительно под воздействием высоких температур, является очень распространенным методом химико-термической обработки металла, успешно применяемым уже не один десяток лет. обиться желаемого эффекта после такого воздействия на металл можно лишь в том случае, если обработке подвергают низкоуглеродистые стали, в составе которых углерода содержится не более 0,2%. Для того чтобы выполнить цементацию, изделие нагревают до температуры 850–950 градусов ЦельсияВ результате удается значительно упрочнить поверхностный слой детали, придать ему характеристики, сходные со свойствами закаленной стали.

Процесс насыщения поверхностного слоя стали углеродом проходит очень медленно (0,1 мм за 60 минут. Наиболее распространенными являются газообразные и твердые карбюризаторы.

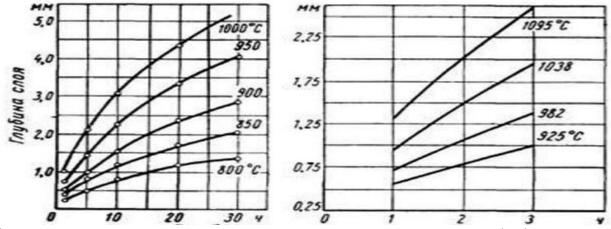
Проведение цементации стали в твердой среде

Чаще всего для выполнения цементации металла в твердой среде используется смесь, состоящая из углекислого натрия, бария или кальция и березового или дубового древесного угля (70–90%). Перед этим все компоненты такой смеси измельчаются до фракции 3–10 мм и просеиваются, что необходимо для удаления слишком мелких частиц и пыли.

После того, как компоненты смеси для химико-термической обработки металла подготовлены, их можно смешать несколькими способами.

- Компоненты смеси (соль и уголь) тщательно перемешиваются в сухом состоянии. Если пренебречь этим требованием, то после окончания процесса цементации на поверхности изделия могут образоваться пятна.
- Соль растворяют в воде и полученным раствором поливают древесный уголь, после чего его просушивают до достижения влажности не более 7%.

Следует отметить, что второй способ предпочтительнее, так как позволяет получить смесь с более равномерным составом.



Зависимость толщины цементованного слоя от времени и температуры обработки

Как в производственных, так и в домашних условиях цементация изделий из стали выполняется в ящиках, в которые засыпан карбюризатор. Технологический процесс цементации изделий из металла выглядит следующим образом:

- Подготовленные для обработки детали укладывают в ящики, пересыпая слоями карбюризатора.
- Наполненные ящики, обмазанные огнеупорной глиной, помещают в предварительно прогретую печь.
- Выполняют так называемый сквозной прогрев ящиков с деталями, при котором они нагреваются до температуры 700–800 градусов Цельсия. О том, что ящики хорошо прогрелись, судят по цвету подовой плиты: на ней не должно быть темных пятен в местах соприкосновения с тарой.
- Температуру в печи поднимают до 900–950 градусов Цельсия. Именно при таких значениях проводят цементацию стали.

Высокая температура и специальная среда, в которой находится металл, способствуют тому, что происходит диффузия атомов активного углерода в кристаллическую решетку стали..



Задание 2 Изучить процесс нитроцементации низкоуглеродистой стали

По сравнению с <u>цементацией</u>, нитроцементация имеет ряд существенных преимуществ. При <u>легировании аустенита</u> азотом снижается температура $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращения, что позволяет вести процесс насыщения при более низких температурах. Одновременно в присутствии азота резко возрастает <u>диффузионная</u> подвижность углерода в аустените (табл. 1). С повышением <u>температуры</u> эффект ускорения уменьшается (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты диффузии С и N при нитроцементации (Б. Прженосил)

Тампаратура	Нитроцементация		Цементация	
Температура, °С	$\underline{\mathbf{D}_{\mathbf{N}}} \cdot 10^{-11}, \underline{\mathbf{M}}^2 / \underline{\mathbf{c}}$	$\underline{\mathbf{D}_{\mathbf{C}}} \cdot 10^{-11}, \underline{\mathbf{M}}^2 / \underline{\mathbf{c}}$	$\underline{\mathbf{D}_{\mathbf{C}}} \cdot 10^{-11}, \underline{\mathbf{M}}^2 / \underline{\mathbf{c}}$	$\underline{D_C}$ нитроцемента- ции/ $\underline{D_C}$ цементации
850	0,3	0,38	0,17	2,24
900	0,6	0,75	0,38	1,97
950	1,08	1,17	0,87	1,38

Несмотря на значительно более низкую температуру насыщения, скорость роста диффузионного слоя при <u>цементации</u> (930—950 °C) и нитроцементации (840—860 °C) на толщину 0,5—0,8 мм практически одинакова. <u>Производственный цикл</u> при нитроцементации, по сравнению с цементацией, сокращается на 50—60 %.

Понижение температуры насыщения, без увеличения длительности процесса, позволяет снизить деформацию обрабатываемых деталей, повысить стойкость печного оборудования и уменьшить время на подстуживание перед закалкой.

Процесс нитроцементации получил широкое распространение в машиностроении для <u>деталей</u>, по условиям работы которых достаточна толщина <u>упрочнённого слоя</u> 0,2—1,0 <u>мм</u>. На <u>ВАЗе</u> 94,5 <u>%</u> деталей, упрочняемых <u>химико-термической обработкой</u>, подвергается нитроцементации. Например, нитроцементация широко применяется для <u>упрочнения зубчатых колёс</u>. В этом случае эффективная толщина слоя (до <u>HV</u> 600) для <u>шестерён</u> с модулем 1,5—3,5 мм принимается $0,3 \pm 0,1$, а при модуле 4,0—5,5 мм — $0,4 \pm 0,1$.

Оборудование

Для газовой цементации и нитроцементации применяют практически одинаковое <u>оборудование</u> — <u>шахтные</u>, <u>камерные</u> или <u>проходные печи</u>.

Структура и свойства нитроцементированного слоя

При оптимальных условиях насыщения <u>структура</u> нитроцементированного слоя должна состоять из <u>мартенсита</u>, небольшого количества <u>карбонитридов</u> и некоторого количества <u>остаточного аустенита</u>, <u>структура</u> сердцевины из <u>троостосорбита</u>, <u>бейнита</u> или малоуглеродистого мартенсита. В нитроцементированном слое нередко допускается повышенное количество остаточного аустенита, который обеспечивает хорошую <u>прирабатываемость</u> <u>нешлифуемых</u> автомобильных шестерён, что обеспечивает их бесшумную работу.

Чаще твёрдость слоя составляет 58—64 HRC.

Контрольные вопросы

- 1. Диффузионные покрытия
- 2. Химические элементы, используемые для диффузионного покрытия
- 3. Требования к окружающей среде для получения диффузионных покрытий
- 4. Определение состава рациональной среды
- 5. Основные технологические методы получения диффузионных покрытий
- 6. Стадии процесса образования диффузионного покрытия
- 7. Схема диффузионного слоя:
- 8. Движущая сила диффузионного процесса
- 9. Развитие процесса диффузии
- 10. Перечень основных видов реакций при диффузионном насыщении

Практическое занятие № 2 Газотермическое покрытие

Цель выполнения практического занятия: изучить технологию газотермического

покрытия

Порядок выполнения работы

- 1. Изучить теоретическую часть практического занятия
- 2. Нарисовать схемы и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
- 3. Рассказать принцип работы

Варианты индивидуальных или групповых заданий

Практическое занятие оформляется и защищается каждым студентом индивидуально в полном объеме.

Содержание отчета по работе

Оформить отчет 3-5 страниц текста формата A4, набранных через полуторный интервал кеглем 12. В отчете отразить: титульный лист, теоретическую часть, все схемы и рисунки

Теоретическая часть

Сущность процессов газотермического нанесения покрытий заключается в образовании направленного потока дисперсных частиц напыляемого материала, обеспечивающего перенос их на поверхность обрабатываемого изделия и формирование слоя покрытия. Покрытие создается за счет адгезии, возникающей при соударении частиц на поверхности основания. Напыляемые частицы могут представлять собой порошок или могут быть получены расплавлением и газовым дроблением исходного материала — проволоки, стержней, пластифицированной массы и т. д. Для разгона частиц применяют различные высокотемпературные газовые среды. Нагрев напыляемого материала проводят для повышения пластичности и адгезионной способности частиц.

Газотермические покрытия применяются для многих целей, в том числе ля защиты от коррозии

Основные технологии газотермического напыления покрытий : газопламенное напыление При газопламенном способе нанесения покрытий используется тепло, выделяющееся при сгорании горючих газов (ацетилена, пропан бутана, водорода, метана, природного газа и др.) в смеси с кислородом или сжатым воздухом (рисунке 1). Температура продуктов сгорания горючих газов достигает 2000 - □3000 °C. Наивысшим удельным тепловым потоком обладает ацитилено-кислородное пламя, поэтому оно наиболее распространено. Угол раскрытия струи 25° Порошок подают, как правило, вдоль оси факела пламени, вовнутрь его. Температура при использовании в качестве горючего газа ацетилена достигает 3200 °C, а скорость истечения 150 - □160 м/с. Попадая в струю, частицы порошка расплавляются или становятся

высокопластичными и приобретают скорость 20 □ -80 м/с.

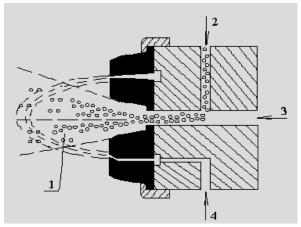


Рисунок 1. Схема процесса газопламенного нанесения покрытий из порошковых материалов: 1 — газовое пламя; 2 — подача порошка; 3 — подача сжатого воздуха; 4 — подвод горючей смеси газов

Преимущества:

- 1) возможность получения покрытий из большинства материалов, плавящихся при температуре до $3000~^{\circ}\text{C}$ без разложения;
- 2) достаточно высокая производительность процесса (до 8 □ 10 кг/ч порошков самофлюсующихся сплавов) при высоком коэффициенте использования материала (более 95 %);
- 3) относительно низкий уровень шума и световых излучений, позволяющий работать оператору без дополнительных средств защиты
- 4) легкость и простота обслуживания, невысокие стоимость и мобильность оборудования, что позволяет производить напыление на месте, без демонтажа изделий.

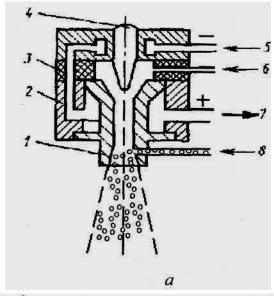
Недостатки:

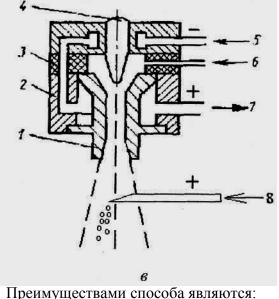
- 1) ограничение напыляемых материалов по температуре плавления (не более 3000 °C);
- 2) недостаточная прочность сцепления покрытий с основой;
- 3) высокая пористость покрытий, препятствующая их применению в коррозионных средах без дополнительной обработки;
- 4) невысокий коэффициент использования энергии газопламенной струи на нагрев порошкового материала ($2 \square 12 \%$).

Плазменное напыление

Плазменный способ является наиболее универсальным и технологичным процессом газотермического напыления. Нанесение покрытий заключается в формировании на поверхности детали (изделия, конструкции) слоя из частиц, обладающих определенным запасом тепловой и кинетической энергии, полученной в результате взаимодействия с плазменной струей.

Температура плазменной струи достигает 5000 □ - 5500 °C, а скорость истечения 1000 - □1500 м/с. В плазменной струе частицы приобретают скорость 50 □ - 200 м/с. Скорость полета частиц зависит от их размера, плотности материала, силы тока дуги, природы и расхода плазмообразующего газа. Плазменные струи получают в специальных устройствах





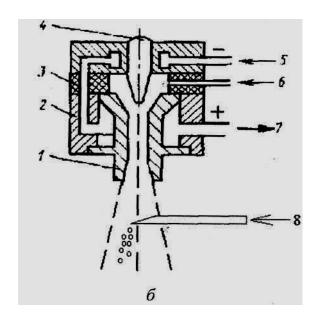


Рисунок 2. Схема плазменного напыления порошковых материалов (a); проволоки и прутков (δ , ϵ):

1 · водоохлаждаемое сопло (анод); 2 · корпус; 3 · изолятор; 4 · электрод (катод); 5, 7 · подвод и отвод воды; 6 · подвод плазмообразующего газа; 8 ·

- 1) возможность получения покрытий из большинства материалов, плавящихся без разложения, без ограничения по температуре плавления;
- 2) возможность использования для образования струи дуговой плазмы газов различного рода: инертных (аргона, гелия), восстановительных (водорода) и окислительных (воздуха, азота), также аммиака, природного газа, водяного пара, что в сочетании с применением камер с защитной средой (вакуумом) или защитных насадок позволяет регулировать свойства среды, в которой нагреваются и движутся частицы порошка;
- 3) возможность гибкого регулирования электрического и газового режимов работы плазмотрона, в том числе в процессе нанесения покрытия, что позволяет управлять энергетическими характеристиками напыляемых частиц и условиями формирования покрытия;
- 4) достаточно высокая производительность процесса: $3 \Box 20 \text{ кг/ч}$; для плазмотронов с электрической мощностью $30 \Box 40 \text{ кВт}$ и $50 \Box 80 \text{ кг/ч}$ для плазмотронов мощностью $150 \Box 200 \text{ кВт}$;

5) довольно высокий коэффициент использования порошка (50...70 %), зависящий в основном от вида напыляемого материала.

<u>Недостатками</u> плазменно-дугового способа нанесения покрытий в открытой атмосфере являются:

- 1) низкая для ряда условий эксплуатации прочность сцепления покрытий с подложкой;
- 2) высокая пористость получаемых покрытий, препятствующая их применению в коррозионных средах без дополнительной обработки;
- 3) невысокий коэффициент полезного использования энергии плазменной струи на нагрев порошка ($2 \square 8$ %);
- 4) высокий уровень шума (110 \square 130 дБ) и излучения;
- 5) относительно высокая стоимость оборудования и его стационарность.

Задание 1. Изучить промышленное нанесение коррозионностойких покрытий на металлоконструкции.

Сущность процесса состоит в нанесении высокоэффективных коррозионностойких алюминиевых, цинковых, алюминиево-цинковых покрытий с использованием малогабаритных горелок (пистолетов, плазмотронов), обеспечивающих создание направленных высокоскоростных и высокотемпературных газовых потоков, в которые подаются порошковые или проволочные исходные материалы. Осаждаемые на поверхности стальных металлоизделий покрытия формируются из расплавленных и затвердевших частиц напыляемого материала.

<u>Цель процесса</u> Изготовление металлоизделий, находящихся в различных условиях эксплуатации: воздушной, промышленной, морской атмосферах; морской, технологической холодной или горячей воде; минеральном масле; грунтовых водах при повышенной температуре; нефтепродуктах, содержащих сернистые соединения; растворах уксусной, винной, лимонной кислот и др. органических продуктах и т.д., с коррозионностойким покрытием, гарантирующим защиту от коррозии в течение 30-50 лет.

Оборудование для напыления Различные установки для газопламенного, электродугового и плазменного напыления, адаптированные к условиям нанесения алюминиевых, цинковых и алюминиево-цинковых порошковых или проволочных материалов. Минимальная производительность оборудования, например, при напылении алюминиевого порошка - 5 кг/час, что при оптимальной толщине покрытия 0,15 мм соответствует примерно 20 м²/час обработанной площади.



Рисунок 3. Установка газопламенного напыления Plakart FS- **Технологический процесс** Проводится при атмосферном давлении (в закрытом помещении или на монтаже) и состоит из операций предварительной очистки (любым известным методом), абразивно-струйной обработки и непосредственно - нанесения покрытия путём взаимного перемещения ручной или механизированной горелки (пистолета, плазмотрона) относительно изделия. В качестве вспомогательного материала для формирования высокотемпературных струй используется сжатый воздух, ацетилен, кислород, пропан-бутан, природный газ.

Контрольные вопросы

- 1. Сущность процессов покрытий
- 2. Схема процесса газопламенного нанесения покрытий из порошковых материалов (пре-имущества, недостатки).
- 3. Схема плазменного напыления порошковых материалов (a); проволоки и прутков (δ , ϵ) (преимущества, недостатки).
- 4. Промышленное несение коррозионностойких покрытий на металлоконструкции: сущность процесса (металлы), цель процесса
- 5. Оборудование для напыления
- 6. Технологический поцесс

Практическое занятие № 3 Гальванические покрытия

Цель выполнения работы: изучить технологию гальванических покрытий **Порядок выполнения работы**

- 1. Изучить теоретическую часть практического занятия
- 2. Нарисовать схемы и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
- 3. Рассказать принцип работы

Варианты индивидуальных или групповых заданий

Практическое занятие оформляется и защищается каждым студентом индивидуально в полном объеме.

Содержание отчета по работе

Оформить отчет 3-5 страниц текста формата A4, набранных через полуторный интервал кеглем 12. В отчете отразить: титульный лист, теоретическую часть, все схемы и рисунки

Теоретическая часть

Среди большого разнообразия методов нанесения покрытий одним из самых распространенных является электрохимический (электролитический или гальванический) способ осаждения металлов и сплавов. Широкое использование гальванического способа нанесения покрытий на практике обусловлено:

- сравнительной простотой процесса электроосаждения;
- низкой себестоимостью;
- доступностью контроля и автоматизации;
- практически неограниченными возможностями варьирования свойств покрытий, толщины и состава осаждаемого сплава;
- возможностью удаления и реставрации покрытий;
- возможностью точечного или местного нанесения и наращивания слоя определенной толщины, осаждения покрытий на детали различной конфигурации, а также получением композиционных, аморфных, нанокристаллических покрытий.

Электрохимическим способом можно получить покрытия сплавами, которые нельзя получить другими способами (металлургическим или термическим путем). При нанесении покрытий из металлов с высокой температурой плавления (W, Cr, Mo и др.), а также сплавов (вольфрам-железо, вольфрам-никель, вольфрам-кобальт, вольфрам-хром) гальванический метод находится вне конкуренции. Одной из наиболее важных задач в области электроосаждения металлов является разработка условий получения износостойких, жаропрочных, коррозионно-стойких покрытий и широкое использование этих свойств при изготовлении различного рода деталей машин. Физико-механические свойства электролитических осадков

являются важнейшей характеристикой качества покрытий и определяют их применимость в той или иной области техники

Свойства электролитических осадков определяются не только природой осаждаемого металла, но и наличием в них разнообразных включений чужеродных частиц, а также степенью необратимости электродного процесса (величиной перенапряжения) при восстановлении ионов металлов. Большие возможности открываются при совместном разряде ионов различных металлов: получение покрытий с такими свойствами, которые нельзя создать другими способами. При электролитическом осаждении удается получить сплавы, которые методами кристаллизации из расплавленного состояния не образуются. Сплавы, полученные электролитическим путем, являются неравновесными и резко отличаются по своему строению от сплавов, полученных термическим способом. Поэтому равновесную диаграмму состояния нельзя механически переносить на сплавы, полученные электролизом, так как в зависимости от условий получения (плотности тока, температуры, состава электролита и других) сплавы различаются как по структуре, так и по свойствам.

Особые физико-механические свойства осадкам придают различные металлические и неметаллические включения в покрытие: карбиды, оксиды, гидроксиды, вода, галогены, водород, поверхностно-активные вещества и другие. Изменяя параметры процесса электролиза можно получить покрытия самых разнообразных свойств и структуры: двухслойные, трехслойные и даже семислойные (рисунок 1).

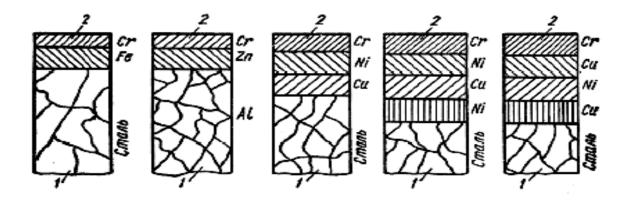


Рис. 4.1. Некоторые примеры использования полиметаллических слоистых комбинированных электролитических покрытий: 1 — основной металл; 2 — комбинированное электролитическое покрытие

<u>Коррозионно-стойкие покрытия</u> – медь, хром, свинец, никель, серебро и другие являются более электроположительными в ряду напряжений по отношению к стали. При наличии сквозных пор в покрытии возникает ток такого направления, при котором усиливается коррозия основного металла (стали). При определенных обстоятельствах это приводит к от-

слаиванию покрытия. Чрезвычайно важно, чтобы в коррозионно-стойких покрытиях было минимальное число пор или поры отсутствовали. Протекторные покрытия (цинковые, кадмиевые, в некоторых случаях алюминиевые, оловянные и др.) на стали защищают металл от коррозии и при наличии пор в покрытии.

Электродные потенциалы. При погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы металла, возможны процессы перехода ионов металла с поверхности металла в раствор и обратный процесс □ переход ионов металла, находящихся в растворе, на поверхность электрода. Таким образом, на границе раздела «металл □ раствор» протекают электрохимические реакции, в результате которых поверхность электрода приобретает заряд. Потенциал, соответствующий этому состоянию, называется равновесным.

Если при взаимодействии металла с электролитом (водным или другим раствором) фазовую границу пересекают только ионы металла, то протекают два сопряженных процесса:

1) переход этих ионов из металла в раствор с образованием сольватированных (в водных растворах

гидратированных) ионов (окислительный или анодный процесс):

$$Me + mH_2O = Men + mH_2O + ne$$
 (4.1)

Скорость этого процесса, измеряемая числом ионов, переходящих из фазы в фазу через единицу поверхности в единицу времени, может быть выражена через соответствующую плотность тока i_1 ;

2) разряд этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла в виде нейтральных атомов, входящих в состав кристаллической решетки металла (восстановительный или катодный процесс):

$$Men + + mH_2O + ne = Me + mH_2O$$
 (4.2)

В расплавленных солях в отличие от водных и неводных растворов, помимо равновесного обмена ионами, наблюдается также равновесие в результате восстановления металлом ионов высшей валентности Me^{n+} до низшей валентности Me^{m+} (растворение металлов в расплавах своих солей):

$$mMe^{n+} + (n \square - m) Me = nMe^{m+}.$$
 (4.6)

Контрольные вопросы

- 1. Функциональное назначение гальванических покрытий.
- 2. Покрытия сплавами
- 3. Разработка условий получения покрытий со специальными свойствами.
- 4. Свойства электролитических осадков.

- 5. Особые физико-механические свойства покрытий
- 6. Особенности коррозионно-стойких покрытия меди, хрома, свинеца, никеля, серебра.
- 7. Электродные потенциалы.
- 8 Процессы взаимодействии металла с электролитом.

Практическое занятие № 4 Коррозионностойкие покрытия пленкообразующими растворами

Цель выполнения работы: изучить технологию нанесения и составы коррозионностойких покрытий пленкообразующими растворами

Порядок выполнения работы

- 1. Изучить теоретическую часть практического занятия.
- 2. Нарисовать схемы и рисунки влияния различных факторов на свойства изделия.
- 3. Рассказать принцип работы

Варианты индивидуальных или групповых заданий

Практическое занятие оформляется и защищается каждым студентом индивидуально в полном объеме.

Содержание отчета по лабораторной работе

Оформить отчет 3-5 страниц текста формата A4, набранных через полуторный интервал кеглем 12. В отчете отразить: титульный лист, теоретическую часть, все схемы и рисунки

Теоретическая часть

Эффективным методом защиты от воздействия окружающей среды деталей, изделий, конструкций являются пленки из полимерных смол: : перхлорвинил, полиизобутилен, полистирол, фторопласты, эпоксидные смолы, резиной (гуммирование) и др. Их наносят из расплава или суспензии кистью, окунанием или газопламенным напылением. Эти покрытия химически стойки к соляной, плавиковой, уксусной кислотам любой концентрации до 65 °C, к 50%-й серной кислоте, 75%-й фосфорной, растворам щелочей, солей. Концентрированные кислоты (азотная, серная), перекиси разрушают резину и эбонит. Гуммированию могут быть подвергнуты различная химическая аппаратура, цистерны, центрифуги, детали (вентили, трубы, колена и др.).

Эмалевые покрытия. Для защиты металлов и сплавов от высокотемпературной корро-

зии в агрессивных средах (горячие газы, расплавы). используются как металлы, так и неметаллы (кремний, бор), оксиды, композиции на основе оксидов, силикаты, эмали, ситаллы, керметы (керамико-металлические композиции). Наиболее распространены эмалевые покрытия, применяемые для защиты черных металлов, алюминия и его сплавов. Это обусловлено простотой их получения, высокой химической стойкостью и относительно невысокой стоимостью.

Лакокрасочные покрытия

Из неметаллических покрытий наибольшее применение находят лакокрасочные. Ассортимент лаков и красок в настоящее время насчитывает более 1000 наименований. К лакокрасочным материалам относятся олифы, краски, эмали, грунты, шпаклевки. Для получения химически стойких лакокрасочных покрытий применяют эпоксидные, полихлорвиниловые, фенолформальдегидные, фуриловые и другие смолы. Для защиты металлических поверхностей от воздействия кислот, щелочей при температуре до 100 °C используются эпоксидные эмали. Лакокрасочные покрытия на основе фуриловых смол устойчивы в растворах кислот, щелочей, во многих органических растворителях (ацетон, толуол и др.) и обладают повышенной теплостойкостью. В качестве термостойких применяют лакокрасочные покрытия на основе кремнийорганических смол, которые выдерживают нагрев до 250–300 °C.

Процесс нанесения покрытий состоит из нескольких стадий:

- 1) подготовка поверхности к покрытию;
- 2) нанесение грунта, который необходим для создания прочного сцепления с основой и придания покрытию антикоррозионных свойств;
- 3) нанесение промежуточного слоя с целью выравнивания поверхности;
- 4) нанесение лакокрасочного покрытия (одного слоя или нескольких).

Современные методы нанесения лакокрасочных покрытий разнообразны: с помощью кисти, вальцеванием, распылением, окунанием, электростатическими и электрофоретическими методами. В настоящее время широко применяют лакокрасочные покрытия и полимерные покрытия с внедренными в них металлическими частицами, при этом не только изолируется поверхность металла от агрессивной среды, но и реализуется электрохимический механизм защиты.

Холодное цинкование □ метод долговременной защиты стали от коррозии, заключающийся в использовании лакокрасочных композиций, содержащих в качестве пигмента высокодисперсный порошок цинка. Композиции наносят на поверхность изделий традиционным лакокрасочным методом, но в отличие от обычной краски покрытие с высоким (83–97 %) содержанием цинка осуществляет не только механическую защиту от агрессивной окружающей среды, но и эффективную протекторную (катодную) защиту стали от коррозии. В

отличие от гальванических цинковых покрытий, горячеоцинкованных и металлизированных при холодном цинковании образующиеся при эксплуатации продукты коррозии металлического порошка цинка создают дополнительную барьерную защиту, что увеличивает сроки службы цинкнаполненных покрытий.

В настоящее время этим способом защищают от коррозии автомобильные и железно-дорожные мосты (композиция ЦВЭС), дорожные ограждения (система ЦИНОЛ + АЛПОЛ), опоры линий электропередач (покрытиями ЦВЭС и ЦИНОЛ)

Контрольные вопросы

- 1.Полимерные покрытия
- 2. Эмалевые покрытия
- 3. Лакокрасочные покрытия
- 4. Процесс нанесения покрытий
- 5. Холодное цинкование

Библиографический список

- 1. Защитные покрытия : учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардонина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с. ISBN 978-5-7996-1101-9
- 2. Покрытия различного назначения для металлических материалов: Учебное пособие / А.А.Ильин, Г.Б.Строганов, С.В.Скворцова М.: Альфа-М: НИЦ ИНФРА-М, 2013 144 с: ил.; 60х90 1/16. (Совр. технол.: Магистратура), (п) ISBN 978-5-98281-355-8, 522 экз. http://znanium.com/bookread2.php?book=539831
- 3. Теория и технология формирования неорганических покрытий: Монография / Г.В. Бобров, А.А. Ильин, В.С. Спектор. М.: Альфа-М, 2014. 928 с: ил.; 60х90 1/16. (переплет) ISBN 978-5-98281-407-4, 500 3K3.httD://znanium.com/bookread2.php?book^508082
- Декоративная обработка поверхности металлов: анодные защитные и декоративные покрытия на поверхности легких конструкционных сплавов [Электронный ресурс] / А.Г. Ракоч, И.В. Бардин, В.Л. Ковалев - М.: МИСиС, 2012. http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785876235602.html
- 5. Вакуумная ионно-плазменная обработка: Учебное пособие / А. А. Ильин, В.В. Плихунов, Л.М:. Негров и др. М.: Альфа-М: НИЦ ИНФРА-М, 2014. 160 с: ил.; 60х90 1/16. (Современные технологии: Магистратура), (п) ISBN 978-5-98281-366-4, 1000 экз. http://znamum.coro^okread2.php?book=508814
- 6. Справочник конструктора-машиностроителя: в 3-х т. Т. 1 [Электронный ресурс, защитные и декоративные покрытия] / В.И. Анурьев М.: Машиностроение, 2015. http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785990608771.html
- 7. Гамбург, Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов [Электронный ресурс] /Ю.Д. Гамбург, Дж. Зангари ; пер. с англ.Эл. изд. Электрон, текстовые дан. (1 файл pdf :441 c).—М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.—Систем, требования: Adobe Reader XI : экран 10". ISBN 978-5-9963-2901-http://znanium.com/bookread2. php?book=50725 7
- 8. Коррозия и защита материалов: Учебное пособие / А.С. Неверов, ДА. Родченко, МИ Цырлин. -М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2015. 224 с: 60х90 1/16. (Высшее образование) (обложка) ISBN 978-5-91134-733-8 http://znamum.com/bookread2,php?book=507257
- 9. Электрофизические и электрохимические способы обработки материалов: Учебное пособие / М.Г. Киселев и др. М: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2014. 389 с: ил.; 60х90 1/16. (ВО: Магистратура). (п) ISBN 978-5-16-009430-4, 600 экз.

http://znanium.com/bookread2.php?book=508814

- 10. Березюк, В.Г. Специальные технологии художественной обработки материалов (по литейным материалам) [Электронный ресурс] : учеб.-метод, пособие / В. Г. Березюк [и др.]. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2014. 168 с. ISBN 978-5-7638-2928-0 Режим доступа: http://znanium.cam/catalog.php?bookinfo=511170
- 11. ГОСТ 5272-68. ГСЗКС. Коррозия металлов. Термины.
- 12. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Пол ред. Т.Е. Цупак. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. 172 с.
- 13. Балабан-Ирменин Ю.В.. Липовских В.М.. Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. М.: Энергоатомиздат. 244 с.
- 14. Фрейман Л.И.. Об оценке вероятности питтинговой коррозии нержавеющих сталей поданным электрохимических испытаний. Защита металлов. 1987. т. 23. № 2, С. 232-239.
- 15. Локальная коррозия металла теплоэнергетического оборудования. Под ред. В.П. Горбатых. М.: Энергоатомиздат, 1992. 272 с.
- 16. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Металлургия. 1970. 448 с.
- 17. Коррозия и защита химической аппаратуры. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия. 1970. т.