

## **СВЕРХЗВУКОВОЕ НАПЫЛЕНИЕ В ЗАЩИТЕ ОТ КОРРОЗИИ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

Петров. С.В., докт. техн. наук, Институт газа НАН Украины

История защиты от коррозии стальных конструкций (мостов, шахтных сооружений, эстакад, корпусов судов, нефтяных платформ и др.), выполненная газотермическим напылением, хорошо задокументирована. Высокая социальная значимость этих объектов и традиционно большие потери от коррозии в индустриально развитых странах обусловили серьезный мониторинг за покрытиями со стороны государственных служб с накоплением обширной и достоверной информации. В СССР и СНГ эти процессы не получили масштабного применения, а за рубежом они активно совершенствуются и развиваются. Основным итогом заключается в том, что протекторная защита (напыленный металл алюминий и или цинк плюс пропитка) обеспечивают превосходную защиту от коррозии большого числа конструкций в высоко агрессивных средах и доказала свою значимость, техническую и экономическую эффективность. Несмотря на более высокие первоначальные затраты, долговременная надежная защита обеспечивает прекрасную экономию в будущем. Стоимость протекторного покрытия из цинка составляет ~ 20 дол. США/ м<sup>2</sup>. Расход материала 0,7 – 1 кг/ м<sup>2</sup>, толщина цинкового покрытия 50 – 100 мкм, полная толщина покрытия 160 – 200 мкм. Полные затраты на покрытие мостов оцениваются в размере 13 – 15 % от стоимости металлоконструкций.

Всё это способствует развитию техники напыления, материалов и увеличению объёмов производства изделий с протекторными покрытиями. Вместе с тем газотермические покрытия при использовании для предотвращения коррозии имеют три недостатка. Прежде всего, это высокая окисленность материала, которая может достигать 30 - 60 %. Вторая проблема - это пористость покрытия, которая составляет 10 – 20 %. Третья – деградация материала покрытия в процессе напыления: химсостав покрытия не соответствует химсоставу напыляемых материалов. По сути усилия разработчиков аппаратуры и технологий напыления в течение последних десятилетий направлялись на преодоление указанных недостатков.

В настоящее время эти недостатки преодолены. В качестве сырья могут использоваться как порошковые материалы (механическая смесь алюминия и керамики), так и порошковые проволоки (в алюминиевой оболочке керамический порошковый сердечник). Аппаратура, в первом случае - это установки плазменного сверхзвукового напыления (рабочий газ - смесь воздуха с метаном), во втором случае - это установки сверхзвуковой электродуговой металлизации (рабочий газ – смесь воздуха с метаном). Оба варианта обеспечивают высокую производительность (до 50 м<sup>2</sup>/час) при незначительных текущих затратах (стоимость покрытия составляет 2-3 стоимости израсходованного алюминия). Удельные расходы составляют 1 - 3 кВт·ч/ м<sup>2</sup>. Качество покрытий, полученных сверхзвуковым напылением, значительно улучшается. Пористость снижается до 0,5 – 2, окисленность до 2 – 5 %, прочность сцепления повышается до 35 МПа. Такое улучшение качества покрытий объясняется, в основном, более высокой скоростью полета дисперсных частиц. В табл.1 приведены сравнительные данные параметров процесса электродугового напыления алюминиевой проволоки с использованием лучшей системы Американской фирмы TAFA model 8860 [1] и сверхзвукового электродугового напыления в продуктах сгорания [2].

Таблица 1.

	Рабочий газ	Скор. газа м/сек	Скор. частиц м/сек	Темпер. частиц °С	Порист. покрытия %	Прочн. сцепл. МПа	Окисл. покр. %
ТАФА model 8860	Воздух	400	160	2056	5	25	10
Сверхзвук. электродуг. напыление	Продукты сгорания	1200	350	2004	1	35	4

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что даже в наилучшем газотермическом покрытии существуют сквозные поры. Это положение задаёт два варианта функционирования протекторных покрытий, полученных сверхзвуковым напылением.

Первый – это новое направление в области нанесения антикоррозионных покрытий с уникальными свойствами, когда в протекторном покрытии в естественных условиях эксплуатации со временем плотно закупориваются поры. Происходит это благодаря электрохимическим процессам с участием компонент покрытия. При этом покрытие обладает способностью «самозалечиваться», т.е. изолировать места механического разрушения. За счет композиционного строения в нем под воздействием агрессивной среды образуется множество микро гальванических элементов, которые стимулируют химические реакции образования нерастворимого осадка. Он плотно закупоривает поры и покрывает шероховатости, выполняя роль диффузионного барьера или пассиватора, предотвращая доступ агрессивной среды к металлу. В этом случае отпадает необходимость в дополнительной пропитке, а при выборе технологии напыления необходимо стремиться к минимальной начальной пористости покрытия.

Второй представляет собой развитие традиционного направления протекторных покрытий с пропиткой и нацеленных на достижение наиболее высоких показателей качества и воспроизводимости свойств. Здесь слишком малая пористость (менее 1 %) оказывается даже вредной, поскольку возникают проблемы с пропиткой.

Результаты исследований и применения на практике показали высокие защитные свойства композиционного алюмокерамического покрытия, полученного сверхзвуковым напылением. Это объясняется следующим образом. Высокая кинетическая энергия напыляемых частиц обеспечивает хорошее соединение материала покрытия с основой. Малое время контакта расплавленных капель с атмосферой благодаря высокой скорости полёта и защитная среда продуктов сгорания обуславливают незначительное газонасыщение материала. Интенсификация плазмохимических реакций при формировании двухфазного потока обеспечивает получение в алюминиевой матрице покрытия равномерно распределенных интерметаллидов. Фундаментальным механизмом высокой коррозионной стойкости стали с алюмокерамическим покрытием является катодная защита с растворяющимся алюминием в качестве анода. Роль керамики сводится к повышению плотности покрытия и формированию микрогальванических элементов. По сути это можно рассматривать как частный случай хорошо себя зарекомендовавших многослойных покрытий. Кроме того, керамика в алюминиевой матрице повышает механическую прочность покрытия, снижая газоабразивный и эрозионный износ.

Первоначально данное покрытие разрабатывалось для защиты корпусов ледоколов, нефтяных платформ и других изделий, которые эксплуатируются в сильно и слабо агрессивных средах с  $pH = 2-12$  и растворах солей. Покрытие должно было, наряду с обеспечением коррозионной стойкости, обладать высокими механическими

характеристиками - износостойкостью, способностью сохранять свои свойства при гибке и холодной штамповке изделия, эффективно защищать сварные швы и в течение всего периода эксплуатации сохранять защитные и декоративные свойства.. На сегодняшний день алюмокерамическое покрытие нашло применение в России для защиты труб (в основном тепловых сетей) от коррозии [3].

Производство и эксплуатация трубопроводов с алюмокерамическим покрытием выполняются в соответствии с документами: «Типовая инструкция по защите тепловых сетей от внешней коррозии» РД 34.20.518-95 и РД 153-34.0-20.518-2003 ТУ1394-002-18550816-99 «Трубы и соединительные детали стальные с алюмокерамическим покрытием и технологический регламент на процесс плазменного нанесения алюмокерамического покрытия на трубы и соединительные детали диаметром 57-820 мм». Российское акционерное общество нефтегазового строительства «Роснефтегазстрой» решением секции НТС «Защита трубопроводов от коррозии» №3 20 декабря 2001 г. рекомендует проектным институтам и производственным организациям при выборе способа защиты от коррозии трубопроводов, включая газопроводы, нефтепроводы и продуктопроводы, рассматривать использование технологии и оборудования для нанесения алюмокерамического покрытия на трубы и соединительные детали.

#### Литература

1. Hale D.L., Swank W.D., Haggard F.A. In-flight particle measurements of twin wire electric arc sprayed aluminum. Journal of Thermal Spray Technology. Vol.7(1) March 1998, p. 59-63.
2. Петров С.В., Сааков А.Г. Плазма продуктов сгорания в инженерии поверхности. Киев: ТОПАС, 2000, - 218 с.
3. Сиротинский А.А., Петров С.В., Сааков А.Г. Новое антикоррозионное алюмокерамическое покрытие на основе плазменного нанесения./ Новости теплоснабжения, 2001, №12, с. 40-41.

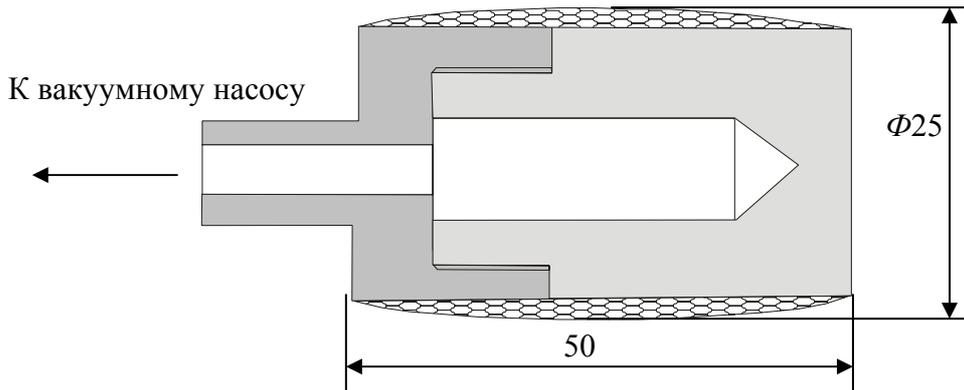


Рис.1. Образец для вакуумных испытаний  
Плотность анодного тока, мкА/см<sup>2</sup>

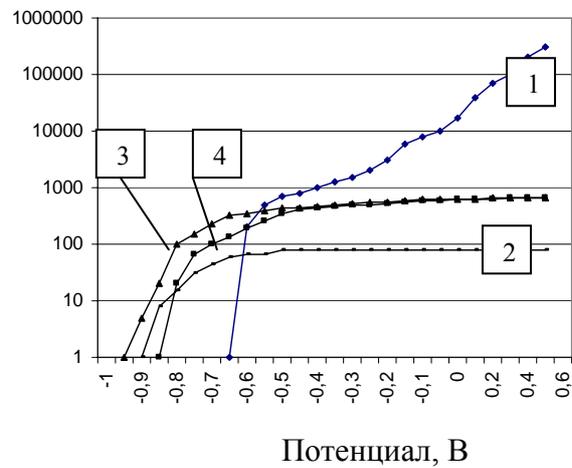


Рис.2. Влияние напыления на анодные поляризационные кривые: 1- сталь (Ст3), 2 - алюминий компактный, 3 - алюмокерамическое покрытие, 4 - алюминиевое покрытие.

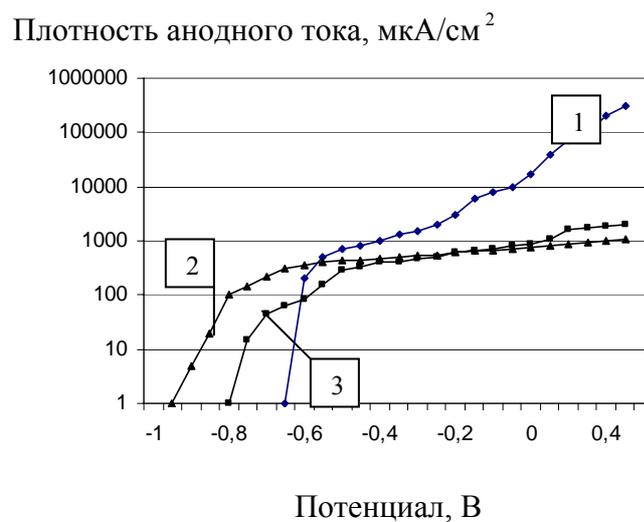


Рис.3. Влияние покрытия на анодные поляризационные кривые стальной основы. 1 – сталь (Ст3), 2 – стальная основа с алюмокерамическим покрытием, 3 – стальная основа с алюминиевым покрытием.

Плотность анодного тока,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

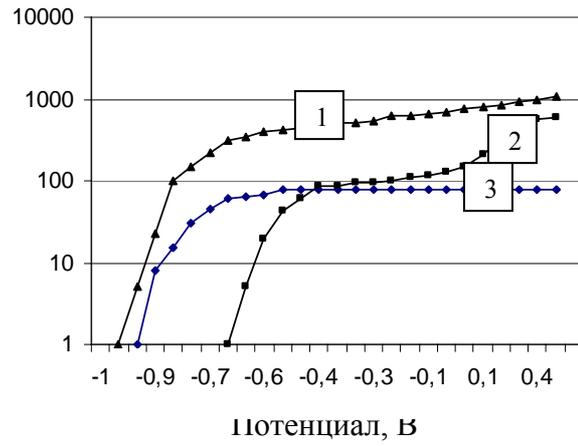


Рис. 4 Влияние длительного воздействия агрессивной среды на анодные поляризационные кривые. 1 – стальная основа с напыленным алюмокерамическим покрытием, 2- стальная основа с напыленным алюмокерамическим покрытием после выдержки в 3% KCL в течение 3000 часов, 3 - компактный алюминий.

## SUPERSONIC SPRAYING IN PROTECTION AGAINST CORROSION OF STEEL CONSTRUCTIONS

Petrov. S.V., Doctor of Technical Sciences, Institute of gas NAS of Ukraine

The results of researches explaining the mechanism of work of aluminoceramic coating are presented. Due to a composite structure under the effect of the corrosive medium are formed a galvanic system between a component of a coating. The electrochemical behavior of the component of the aluminoceramic coating in wet aqueous environments suggest that spraying process has caused a little deterioration in sprayed materials. Selective dissolution of the active sites and plugging of the pores with the corrosion products are associated with the self sealing process. The inhibited dissolution of the sprayed coating caused its surface to be smooth and inactive, and prolong a life time of the aluminoceramic coating. The coating is self-healing and do not change initial properties under the effect of service aging factors, such as temperature, temperature plus moisture, aggressive environments and electric potentials. The seals pores are functions as a diffusion barrier or passivator, thus preventing the aggressive medium from accessing the metal surface. High protective properties composite aluminoceramic coating are received due to using of supersonic plasma and arc spraying. As raw material in the first case powder materials (a mechanical mix of aluminium and ceramics), in the second powder wire (in an aluminium shell the ceramic powder core) are used. The equipment, in the first case, is installations plasma supersonic spraying (working gas - a mix of air with methane) in the second case, it is installations of supersonic arc metallization (working gas - a mix of air with methane). The fundamental mechanism of high corrosion resistance of aluminoceramic coating is due to the cathodic protection by sacrificial anode of the sprayed AL top coat. The role of ceramics is reduced to increase of density of a coating and formation of galvanic cells. Besides the ceramics in an aluminium matrix raises mechanical durability of a coating, reducing erosive deterioration.