УДК 621.794.62

**Коррозионное поведение неорганического композиционного покрытия в коррозионных средах и его ремонт**

**Corrosion behavior of inorganic composition coating in corrosion environments and its repair**

Виноградов С.С. 1, д.т.н.; Кириллова О.Г. **1**; Демин С.А. **1**

S.S. Vinogradov; O.G. Kirillova; S.А. Demin

*admin@viam.ru*

**1***ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,   
РФ 105005 Москва ул. Радио д. 17*

***Аннотация:***

Описано коррозионное поведение неорганического композиционного покрытия в камере соляного тумана, а также в условиях приморской зоны умеренного теплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ) и в **условиях** промышленной зоны умеренного климата в центре коррозионных испытаний в г. Москве (МЦКИ). Предложена технология ремонта покрытия.

***Ключевые слова:***

коррозия, неорганическое композиционное покрытие, покрытие на основе фосфатов, коррозионное поведение, ремонт покрытия.

***Summary.***

The corrosion behavior of inorganic composition coating in the camera of salt fog, and also in the conditions of seaside zone of temperate warm climate in the center of corrosion tests in Gelendzhik and in the conditions of industrial zone of temperate climate in the center of corrosion tests in Moscow is described. The technology of repair of covering is offered.

***Keywords:***

corrosion, inorganic composition coating, covering on the basis of phosphates, corrosion behavior, covering repair.

**Введение**

В настоящее время возрос интерес разработчиков к металлонаполненным покрытиям [1, 2], имеющим значительные перспективы для применения в авиакосмической технике. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются неорганические композиционные покрытия, состоящие из неорганического связующего, представляющего собой смесь неорганических полимеров на основе фосфатов [3], и твердофазного наполнителя.

Цель данной работы заключалась в проведении анализа процесса коррозии неорганического композиционного покрытия в коррозионных средах и разработке технологии его ремонта.

В авиационной промышленности для защиты деталей из углеродистых сталей от коррозии применяются гальванические кадмиевые и цинковые покрытия. Гальванические покрытия имеют ограничения по температуре эксплуатации (до 250°C), технология их нанесения связана с экологически опасными условиями производства и требуют специального оборудования для очистки сточных вод.

**Методика эксперимента**

Для исследования свойств неорганического композиционного покрытия использовали плоские образцы из высокопрочных сталей ВКС-9 и 30ХГСН2МА по ГОСТ 9657-84 по 3-5 образцов на каждую точку испытаний. Защитную способность композиционного покрытия определяли методом ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) по ГОСТ 9.308-85 при температуре 33-37 °С и относительной влажности 70% при непрерывном распылении нейтрального 5%-го водного раствора NaCl, а также методом натурных испытанийна климатических испытательных станциях по ГОСТ 9.909-86в условиях приморской зоны умеренного теплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ), а также в условиях с умеренным климатом промышленной зоны в г. Москве (МЦКИ) [4, 5]. Электрохимические исследования проводили с помощью гальваностата-потенциостата Solartron SI 1287 трехэлектродным методом в электрохимической ячейке с электролитом 3%-ного раствора NaCl. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец, противоэлектродом служила платиновая сетка; хлор-серебряный электрод являлся электродом сравнения. Удаление продуктов коррозии проводили в соответствии с ГОСТ 9.907-2007.

**Результаты работы**

Состав для нанесения неорганического композиционного покрытия представляет собой суспензию алюминиевого порошка в водном растворе алюмохромфосфатного связующего. Неорганическое связующее должно обладать с одной стороны клеящими свойствами, а с другой стороны – водостойкостью. Роль наполнителя заключается в отверждении связующего, придании покрытию водостойкости и обеспечении электрохимической защиты от коррозии основному металлу  [6].

Процесс коррозии неорганического композиционного покрытия протекает по электрохимическому механизму: покрытие является анодом, а сталь – катодом. Для придания электропроводности и получения электрохимического характера защиты стали нанесенное неорганическое композиционное покрытие необходимо обработать абразивным матирующим полотном с зернистостью Р320-Р360 (ГОСТ 13344). При шлифовании покрытия удаляется слой связующего, открывая тем самым частицы алюминиевого порошка. Для подтверждения протекторной защиты были проведены испытания в КСТ на образцах из стали 30ХГСН2МА с нанесенным композиционным покрытием. В нижней части образца были сделаны крестообразные прорези до стальной основы. За 8000 ч испытаний в КСТ продуктов коррозии стали не было обнаружено ни на поверхности покрытия ни в прорезях, которые заполнились продуктами коррозии алюминия (рис.1).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| C:\Documents and Settings\dyemin.sa\Рабочий стол\Демин С.А\Концепт 4 Кн-2\КСТ\Новая папка\Зайчик\Температура 90, надрез\исходное 25.07.14\20140725_102824.jpg |  | Изображение 017 |
| А | Б | В |

Рис. 1 – Вешний вид образцов со шлифованным неорганическим композиционным покрытием: А – исходное состояние образцов перед испытаниями в КСТ;   
Б – коррозионные изменения поверхности покрытия после 8000 ч испытаний в КСТ;   
В – внешний вид образца с нешлифованным неорганическим композиционным покрытием после 24 ч испытаний в КСТ

Без шлифования наружного слоя неорганическое композиционное покрытие не обладает защитными свойствами – коррозия стали проявилась на следующие сутки испытаний в КСТ.

Более подробно электрохимическое поведение было исследовано измерением потенциала во времени в режиме разомкнутой цепи в нейтральном 3%-м растворе NaCl. Исследование проводилось на образцах из стали 30ХГСН2МА без покрытия и с 4-мя видами неорганического композиционного покрытия: однослойное нешлифованное (1н), однослойное шлифованное (1ш), двухслойное без шлифовки слоев (1н+2н) и двухслойное с обоими шлифованными слоями (1ш+2ш). На рис. 2 приведены зависимости потенциала от времени в режиме разомкнутой цепи для стальных образцов с композиционным покрытием в процессе выдержки в 3 %-м растворе NaCl.

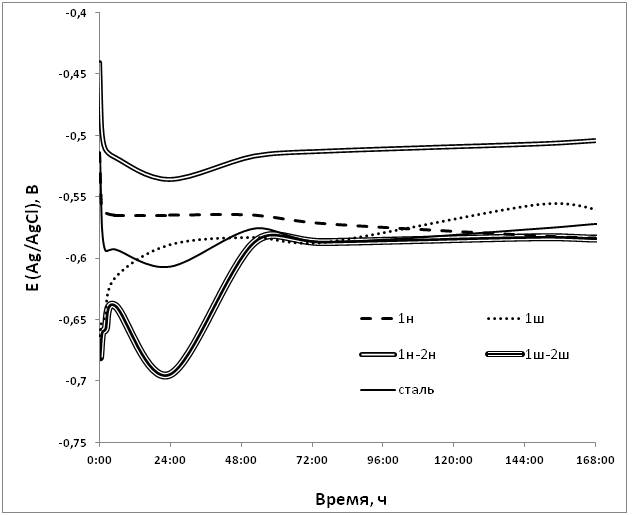


Рис. 2 – Изменение потенциала разомкнутой цепи неорганического композиционного покрытия на стали 30ХГСН2МА в процессе выдержки в 3 %-м растворе NaCl

Как видно из рис. 2 потенциалы стальных образцов с нешлифованным покрытием (кривые «1н» и «1н-2н») расположены в менее отрицательной области потенциалов по сравнению с потенциалом чистой стали: в случае однослойного нешлифованного покрытия примерно на 50 мВ в первые сутки, а в случае двухслойного нешлифованного покрытия примерно на 75 мВ во все время испытаний (7 суток) в 3%-м растворе NaCl. Полученные данные говорят о том, что нешлифованное покрытие из-за отсутствия электропроводности не обладает протекторными свойствами по отношению к стали и в силу своей пористости не обеспечивает защиту стальной основы от коррозии   
(рис. 1 В). Кривые «1н» и «1н-2н» характеризуют изменение потенциала стальной основы, взаимодействующей с агрессивной средой через поры в покрытии. Чем толще покрытие, тем длиннее поры и, следовательно, тем большие диффузионные затруднения сказываются при подводе кислорода к поверхности стальной основы и удалении от нее продуктов коррозии, и тем менее отрицательным становится потенциал образца.

Исследования защитных свойств неорганического композиционного покрытия проводили на образцах из стали ВКС-9 ускоренным методом в КСТ и в натурных климатических условиях ГЦКИ и МЦКИ. Оценка коррозионного поведения проводилась по времени появления первых продуктов коррозии стали.

При испытаниях в КСТ на поверхности покрытия в первые недели испытания появились потемнения, свидетельствующие о его коррозионном повреждении. В дальнейшем эти коррозионные изменения покрытия практически мало изменялись. Через 8000 ч испытаний на поверхности покрытия продуктов коррозии стали не было выявлено.

При испытаниях в натурных климатических условиях образцы из стали ВКС-9 в виде пластин размером 100×50×2 мм с неорганическим композиционным покрытием размещались под углом 24° к вертикали на открытой площадке в МЦКИ и под навесом в ГЦКИ. Оценка коррозионного поведения проводилась по времени появления первых продуктов коррозии как покрытия, так и стали, а также по состоянию поверхности образцов за все время испытаний (табл.1).

Таблица 1

Результаты коррозионных испытаний покрытия

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Условия коррозионных испытаний | Исходный внешний вид покрытия | Внешний вид покрытия после испытаний | Примечания |
| КСТ  8000 часов | C:\Documents and Settings\dyemin.sa\Рабочий стол\Демин С.А\Концепт 4 Кн-2\КСТ\Новая папка\Зайчик\Температура 90, надрез\исходное 25.07.14\20140725_102824.jpg |  | Темные области – коррозия покрытия.  В надрезе продукты коррозии покрытия, коррозия стали отсутствует |
| МЦКИ  5 лет | IMG_1663 | C:\Users\kirillova_og\Desktop\МЦКИ сж.jpg | Потемнение покрытия – осадки загрязнения атмосферного воздуха, коррозия стали отсутствует |
| ГЦКИ  5 лет |  | C:\Users\kirillova_og\Desktop\ГЦКИ 1.jpg | Потемнение на покрытии – загрязнения от осадков. Отсутствует коррозия стали |

Выставленные образцы с неорганическим композиционным покрытием показали высокую защитную способность покрытия. Натурные испытания в ГЦКИ и в МЦКИ подтверждают отсутствие коррозионных повреждений стали образцов с покрытиями на протяжении 5 лет экспозиции.

После экспозиции образцов защитное покрытие корродирует, теряя декоративный внешний вид (на поверхности образуются темные области, появляются продукты коррозии покрытия). Для восстановления внешнего вида покрытия и его защитной способности покрытие необходимо отремонтировать.

Были проверены две технологии по удалению продуктов коррозии стали и покрытия. Первый способ включает в себя механическое удаление продуктов коррозии стали и неорганического композиционного покрытия. Удаление проводили металлическими щетками и наждачной бумагой до полного удаления продуктов коррозии стали и композиционного покрытия.

Второй способ заключается в обработке поверхности с коррозионными повреждения стали и покрытия специально разработанной пастой. В местах вздутия покрытия с помощью пасты были удалены как нарушенный слой покрытия, так и продукты коррозии стали (для испытаний были взяты образцы с продуктами коррозии и покрытия и стали). После полного удаления продуктов коррозии стали и покрытия на поверхности было нанесено композиционное покрытие. Результаты по восстановлению неорганического композиционного покрытия приведены в таблице 2. На обработанную поверхность покрытие ложится ровно без сколов и трещин, хорошо поддается шлифованию.

Проведенные ускоренные коррозионные испытания образцов с отремонтированным покрытием показали сохранность защитной способности неорганического композиционного покрытия на прежнем уровне (табл.2).

Таблица 2

Результаты отработки технологии ремонта композиционного покрытия

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Этапы ремонта покрытия | Удаление продуктов коррозии пастой | | Удаление продуктов коррозии абразивной шкуркой | |
| Внешний вид образца после испытаний в КСТ | D:\Рабочая папка\фото\сталь после кст л.jpg | D:\Рабочая папка\фото\шликер после кст о.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\тезисы ГЦКИ\КСТ до мех.очистки.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\тезисы ГЦКИ\КСТ до мех. обр 2.jpg |
| Внешний вид образца после удаления продуктов коррозии | D:\Рабочая папка\фото\шликер ремонт л.jpg | D:\Рабочая папка\фото\шликер ремонт о.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\тезисы ГЦКИ\КСТ после мех.обр.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\тезисы ГЦКИ\КСТ после мех.обр 2.jpg |
| Внешний вид\* образца после повторного нанесения композиционного покрытия | C:\Users\kirillova_og\Desktop\фото\лицевая.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\фото\оборотная.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\тезисы ГЦКИ\мех об2.jpg | C:\Users\kirillova_og\Desktop\тезисы ГЦКИ\мех об1.jpg |
| \* Слой эмали, защищающий торцы образцов при первичных испытаниях в КСТ, не был удален и на него было нанесено новое неорганическое композиционное покрытие. | | | | |

**Выводы**

В ходе выполнения работы было исследовано коррозионное поведение неорганического композиционного покрытия в камере соляного тумана, а также в условиях приморской зоны умеренного теплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике и в **условиях** промышленной зоны умеренного климата в центре коррозионных испытаний в г. Москве. Результаты испытаний говорят о высоких защитных свойствах неорганического композиционного покрытия: более 8000 ч в КСТ, на протяжении 5 лет натурных испытаний в МЦКИ и ГЦКИ.

Высокие защитные свойства неорганического композиционного покрытия объясняются его анодным характером по отношению к стальной основе, что подтверждено электрохимическими исследования.

Неорганическое композиционное покрытие является ремонтопригодным. Удаление продуктов коррозии покрытия и стальной основы с последующим нанесением нового неорганического композиционного покрытия восстанавливает его защитную способность. Разработана методика восстановления неорганического композиционного покрытия.

Литература

1. Солнцев С.С., Розенкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 3–8.
2. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 12–16.
3. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника. 1969. 536 с.
4. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ //Авиационная промышленность. 2009. №4. C. 36–46.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (Обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. C. 6–18.
6. Демин С.А., Губенкова О.А., Каримова С.А., Виноградов С.С. Термостойкое композиционное покрытие на основе фосфатов для защиты высокопрочных сталей от коррозии //Сталь. 2013. №6. С. 77–79.