

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ С НИЗКОЙ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬЮ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ НАПЛАВКИ

В.В. Кураш, канд. техн. наук, доцент, А.В. Кудина, канд. техн. наук, Н.К. Лисай, канд. техн. наук, А.Н. Лисай, инженер (БГАТУ)

Аннотация

Рассматриваются вопросы защиты рабочих поверхностей деталей машин и механизмов от воздействия водорода и биокоррозии. По результатам проведенных исследований, разработан композиционный состав водородо-коррозионностойкого металлопокрытия на основе хромо-никелевых сплавов для электродуговой наплавки металлоповерхностей. Состав металлопокрытия обладает высокой коррозионной стойкостью.

The issues dealing with protection of working surfaces of machine parts and mechanisms from the influence of hydrogen and biological corrosion are considering. According to the results of the researches a composite structure resistant to hydrogen metal coating is designed. It is based on chromium-nickel alloys for electric arc welding of metal surfaces. The composition is highly resistant to corrosion.

Введение

Водород в природе весьма активен и его свойства проявляются двояко: с одной стороны, он принимает активное участие в различных химических реакциях и без него немислимо получение многих веществ и материалов, с другой – водород, проникая в структуру металла, вызывает её разупрочнение и разрушение [1, 2].

Соприкосновение водорода окружающей среды в любой форме (ионы, атомы, молекулы) с поверхностью материала приводит к адсорбции его металлом и наводороживанию последнего [1, 2, 3]. Наводороживание характеризуется более высокой диффузионной подвижностью водорода и резким отрицательным влиянием поглощенного водорода на механические свойства металла. Изучение поверхностного слоя деталей машин, подвергшихся биокоррозии, показывает, что у многих из них наблюдается повышенное содержание водорода [2, 3]. Локальная концентрация водорода в поверхностном слое приводит в местах его накопления к созданию высоких внутренних напряжений и образованию вспученностей. Водород концентрируется в пустотах, имеющих в металле, которыми могут быть промежутки между неметаллическими включениями (скопления дислокаций, стыки зерен и другие локальные объекты, где существует трехосное напряженное состояние) и кристаллической решёткой. В местах скопления водорода происходит его переход из атомарного состояния в молекулярное, что вызывает увеличение объема газа. При этом имеет место образование внутренних микротрещин, сильно снижающих пластичность и конструктивную прочность материала. Установлено [1 - 4], что увеличение концентрации водорода в металле создает предпосылку для дезинтеграции структуры последнего.

Единой теории, объясняющей все экспериментально наблюдавшиеся факты разрушения стали при воздействии водорода, не существует. Согласно известным теориям, водород локализуется либо внутри дефекта, либо в прилегающем к дефекту объеме, либо на его поверхности. Во всех случаях водород способствует росту исходного дефекта. Он может развивать большое внутреннее давление, переходя из атомарного состояния в молекулярное, а также может перераспределяться за счет диффузии в зону наибольших объемных напряжений, где, достигая определенной критической концентрации, инициирует растрескивание. Водород может адсорбироваться на поверхностях дефекта, снижая критические напряжения, при которых начинается их нестабильное развитие. Сохраняющийся в сталях в катионной форме водород локализуется в районе дислокаций, уменьшая их подвижность, а, следовательно, и способность материала к пластической деформации [1, 2, 5].

В настоящее время имеется ряд фундаментальных монографий и специальных обзоров, в которых подробно и обстоятельно рассмотрено взаимодействие водорода с металлом. Однако в наших исследованиях следует отметить отличительную особенность водорода – он образуется в процессе биокоррозии, т.е. в результате биохимических реакций при метаболизме микроорганизмов и их деструкции. Водород адсорбируется на поверхности контакта биосреда-металл и, обладая высокой проникающей способностью, концентрируется в дефектах поверхности и структуры металла, чем способствует его разрушению.

В этой связи, нахождение методов защиты металлов от наводороживания при контакте последних с биокоррозионными средами является актуальным. В настоящей работе рассматриваются результаты ис-

следований по разработке состава и формированию металлопокрытия для деталей машин и технологического оборудования, работающих в контакте с водородосодержащими средами.

Основная часть

Преобразуясь в металле по известным химическим закономерностям и механизмам, водород воздействует на его структуру, способствуя его наводороживанию. В этом случае, в металле происходят следующие процессы: локализация водорода по границам зерен, обезуглероживание, образование молекулярного водорода и метана, зарождение и развитие микротрещин с последующим их увеличением, т.е. протекает последовательность процессов разупрочнения и разрушения структуры металла [1, 2].

Одним из наиболее распространенных способов защиты материалов от биоповреждений является использование химических веществ и соединений, обладающих биоцидным действием [6, 7]. Общим требованием, предъявляемым к ним, является высокая активность против вредных биофакторов в сочетании с безопасностью в обращении и отсутствием отрицательного воздействия на окружающую среду. Важно также, чтобы применение биоцидных веществ и соединений не оказывало влияния на физико-химические и другие свойства материала, не ускорило его старение, не вызывало коррозию, т.е. не усложняло технологический процесс производства и переработки продукции.

В настоящее время преобладают два метода защиты металла деталей машин и механизмов от коррозии [5, 8]:

- применение кислотостойких металлов и сплавов (платина, медь, свинец, хромистые стали, железокремнистые сплавы и др.;

- нанесение на металлы защитных покрытий, плакирование металлоповерхностей нержавеющей хромистой или хромоникелевой сталями.

Способы защиты металлов от биоповреждений основываются на применении химических бактерицидов и фунгицидов, подавляющих активность микроорганизмов, а также на рациональном подборе химического состава защитно-упрочняющих покрытий, содержащих биостойкие элементы (биоциды). Защита с помощью покрытий является простым и проверенным способом, а химическая модификация состава покрытий представляет более безопасную для человека и окружающей среды группу способов защиты. Наиболее распространенными биоцидными элементами являются медь и медные сплавы. Так, например, медь устойчива к биокоррозии в морской воде, это – один из немногих металлов, которые не обрастают морскими организмами, потому что в результате обычной коррозии вблизи поверхности металла достигается губительная для них концентрация ионов меди [9].

Алюминиевые покрытия используют для защиты стальных конструкций, эксплуатирующихся как в обычных условиях, так и при повышенных темпера-

турах. Алюминий корродирует в кислотах и щелочах интенсивнее, чем в дистиллированной воде, причем в кислотах скорость коррозии зависит от природы аниона [6, 8].

Никель и сплавы на его основе под воздействием попеременного окисления и восстановления окисляются по границам зерен. Легирование хромом снижает коррозию. При контакте с серой или в парах серы при повышенной температуре эти сплавы подвергаются межкристаллитной коррозии. Для повышения устойчивости в серосодержащих средах сплавы на основе железа должны содержать больше хрома и меньше никеля [5].

Известно [9], что сплав монель (70% Ni и 30% Cu) коррозионно устойчив в быстро движущейся морской воде, имеет высокую стойкость в щелочах, в окислительных средах, а также во влажных хлоре, бrome, аммиаке и серном ангидриде. Никель в сплаве с медью придает материалам склонность к пассивации при содержании Ni 30-40%. Минимальная концентрация Cu^{2+} , требуемая для отравления морских организмов, соответствует скорости коррозии меди примерно $0,5 \dots 1,5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$, т.е. в морской воде проявляются биоцидные свойства меди. На рис. 1 представлена гра-

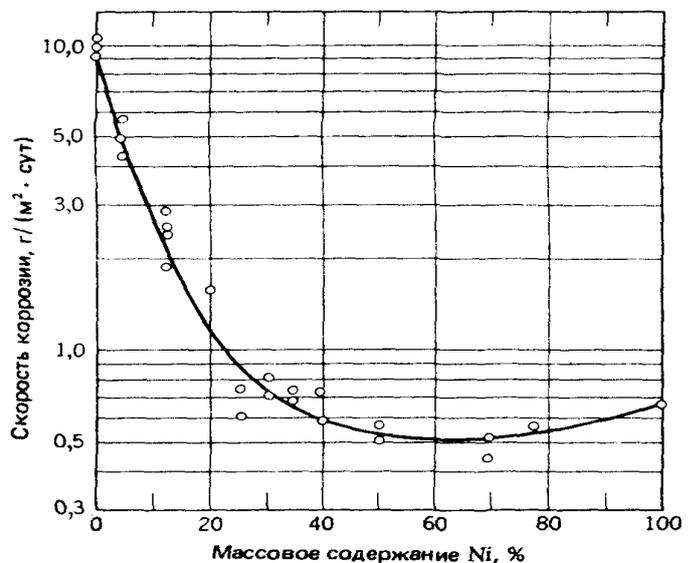


Рисунок 1. Скорости коррозии сплава Cu-Ni в азрированном 3% растворе NaCl, при 80 °C; длительность испытаний 48 суток

фическая зависимость скорости коррозии в солевом растворе хромо-никелевого сплава от содержания в нём никеля. Из зависимости видно, что при содержании никеля в металле 60,0...65,0 %, масс, скорость коррозии минимальна и составляет $0,5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$.

При оценке водородо-коррозионной стойкости металлов и сплавов необходимо учитывать степень чистоты водорода и возможность деформации металла при работе в напряженном состоянии (может происходить разрушение пассивного слоя на поверхности), а при выборе материалов для изготовления деталей и конструкций с включениями из цветных ме-

таллов и сплавов необходимо также учитывать многообразие факторов, влияющих на них в конкретных условиях эксплуатации в атмосфере газов, повышенных температурах и давлениях.

Результаты многочисленных работ по исследованию биокоррозии и наводороживанию ряда промышленных сталей и сплавов весьма противоречивы и зачастую несопоставимы, что объясняется различными условиями испытаний и некоторыми отклонениями в химическом составе исследуемых сталей. Тем не менее, можно сделать заключение о том, что введение карбидообразующих элементов – хрома, молибдена, вольфрама, титана, никеля и др. резко повышает сопротивление стали водородной коррозии. Включение в состав легирующего покрытия металлов биоцидов способствует подавлению активности микроорганизмов, выделяющих в окружающее пространство биогенные элементы [10].

Механизм защитного действия металлопокрытий в биологически активных средах можно представить как суммарное влияние его экранирующего действия и изменение электрохимического поведения основного металла. В случае экранирующего эффекта покрытия, его защитное действие связано с водородопроницаемостью, зависящей от природы металла, и пористостью, характер которой определяется особенностями технологии нанесения металлопокрытий.

По возрастанию водородопроницаемости металлы располагаются в следующей последовательности: алюминий, медь, никель, стали X18H10T, 2X13 [5]. Следовательно, наибольший экранирующий эффект может быть получен при применении алюминиевых, медных и никелевых покрытий. Из металлургии известно, что к антикоррозионным материалам относятся также хромистые, хромоникелевые и хромоникельмарганцевые стали, никель, медь и их сплавы. Наряду с антикоррозионными свойствами хромистые стали обладают высокой прочностью и износостойкостью, причём стойкость хромоникелевых и хромоникельмарганцевых материалов к межкристаллитной коррозии зависит, прежде всего, от содержания углерода. На рис. 2 показаны результаты испытаний образцов, наплавленных сталью 02X18H9 [11]. Наплавка различалась содержанием углерода. Из зависимостей видно, что углерод оказывает неблагоприятное влияние на стойкость стали к межкристаллитной коррозии. При уменьшении содержания углерода до 0,021% наблюдается резкое повышение коррозионной стойкости.

В мировой практике используют стали с повышенным содержанием кремния и добавкой меди. Они отличаются сопротивляемостью к коррозионному растрескиванию под напряжением [1].

На основании обобщения и оценки известных результатов исследований по формированию металлопокрытий композиционного состава, можно заключить, что водородостой-

кие покрытия следует формировать на основе хромоникелевых сплавов, а для защиты рабочих поверхностей деталей от биокоррозии следует вводить в состав покрытия металлы-биоциды в определенных соотношениях [5, 10, 12]. Легирование металлоповерхностей хромоникелевыми сплавами, а именно смесью бора, хрома и никеля, приводит к значительному увеличению количества упрочняющей фазы. Частично бор переходит в твердый раствор и образует небольшое дополнительное количество фазы Ni_3B , входящей в эвтектику с пересыщенным хромом и твердым раствором на основе никеля.

Включение в состав покрытия металлов биоцидов способствует подавлению активности микрофлоры, а следовательно, снижению выделения биогенных веществ и радикалов, способствующих активизации коррозионного поражения. Такими металлами-биоцидами могут быть Cu, Zn, Pb, Ag и др. [5]. Содержащиеся в покрытиях биоциды переходят в твердый раствор и при взаимодействии с биофакторами или продуктами их метаболизма способствуют формированию на поверхности защитных окисных пленок, обладающих биоцидными и инсектицидными свойствами.

Низкое содержание металла-биоцида приводит к тому, что его не хватает для образования устойчивых защитных пленок, а его повышенное содержание влечет за собой снижение физико-механических характеристик поверхности.

Результатом исследований стал впервые разработанный водородо-коррозионностойкий композиционный состав металлопокрытия для электродуговой наплавки поверхностей с порошковым присадочным ма-

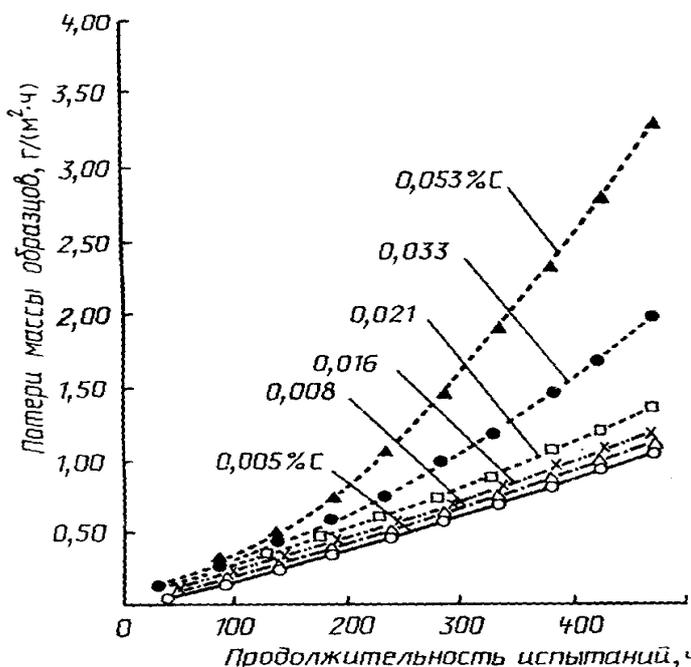


Рисунок 2. Влияние содержания углерода в наплавленной стали и продолжительности выдержки в агрессивной среде на потерю массы образцов

териалом. Композиционный состав водородо-коррозионностойкого материала содержит электродную низкоуглеродистую легированную марганцем и кремнием проволоку, в расплав которой дополнительно включают металлопорошковую присадочную смесь. Основу присадочного материала (ППМ-0) составляет механическая смесь металлопорошков из хрома, бора, кремния, алюминия, кальция и др. Для придания покрытию биоцидных и антикоррозионных свойств в состав порошковой присадки включены медь и никель в заданных соотношениях (ППМ-1). На рис. 3

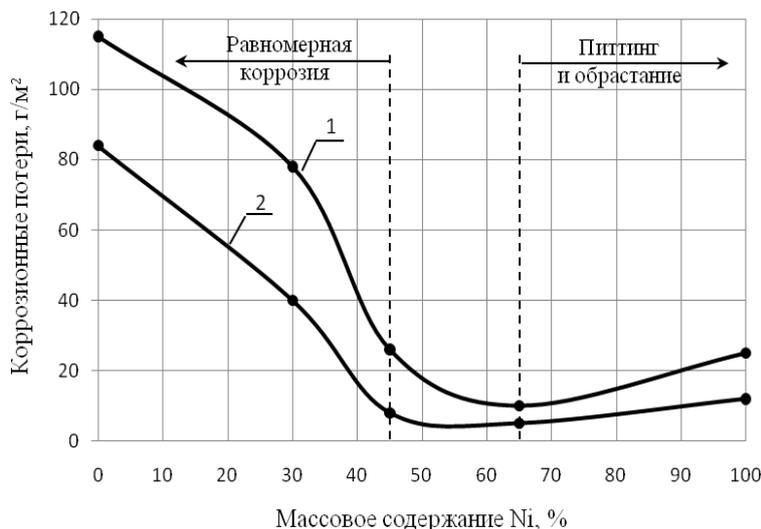


Рисунок 3. Коррозионные потери наплавленных композиционных покрытий при различном соотношении меди и никеля; длительность - 48час:
 1 - покрытие с присадкой ППМ-0 (без медной композиции);
 2 - покрытие с присадкой ППМ-1.

представлены зависимости коррозионных потерь металлопокрытий в биосреде при различных сочетаниях в ППМ меди и никеля. Состав биосреды – 50%-ый раствор, состоящий из питательной среды, почвенной биоты и штаммов сульфатредуцирующих бактерий. Металлопокрытие формируется электродуговой наплавкой низкоуглеродистой сварочной проволокой Св-08Г2С ГОСТ 2246-70, в расплав которой включают металлопорошковую присадочную смесь ППМ-1 на основе никеля и легирующих химических элементов.

Как видно из зависимостей (рис. 3), коррозионные потери разработанного состава металлопокрытия ППМ-1 при содержании никеля 50,0...65,0% мас. составляют 2,3...2,8 г/(м²·сутки) по пятибалльной шкале коррозионной стойкости, что в переводе соответствует 0,12...0,15 мм/год. Применение разработанного состава металлопокрытия для электродуговой наплавки обеспечивает решение следующих технических задач:

1. Легирование расплава ванны металла предлагаемым составом упрочняющей присадочной смеси приводит к значительному увеличению количества упрочняющих фаз. Формируется сложное гетерофазное строение покрытия (бориды типа CrB, Cr2B, NiB,

Ni3B2, карбобориды B8C, Fe23 (CB)6, силициды типа CrSi2, Mn27Si47, Mn5Si2 и др.). Наличие в покрытии боридов, карбоборидов и силицидов обеспечивает получение высокой твердости наплавленного слоя.

2. Включение в состав металлопокрытия медной компоненты позволяет формировать биокоррозионностойкие слои металла, причём повышенная износостойкость покрытия обеспечивается карбидно-боридными фазами, распределенными в мягкой железо-медно-никелевой матрице. Медная компонента образует на поверхности окислы меди, обладающие биоцидными свойствами, что подавляет активность биологического фактора, а, следовательно, препятствует интенсификации коррозионных процессов.

3. Введение в состав упрочняющей смеси алюминия позволяет повысить стойкость покрытия к наводороживанию. Кальций связывает азот, кислород и серу в стойкие тугоплавкие соединения, рафинирует и модифицирует наплавленный металл, в результате чего увеличивается стойкость против образования кристаллизационных трещин.

Скорость коррозии металлопокрытия, наплавленного с композиционным присадочным материалом ППМ-1, не превышает 0,15 мм/год, что позволяет отнести его к группе металлов с высокой коррозионной стойкостью [9].

Заключение

Способы защиты металлов от биоповреждений основываются на применении химических бактерицидов и фунгицидов, подавляющих активность микроорганизмов, а также на рациональном подборе химического состава защитно-упрочняющих покрытий, содержащих биостойкие элементы (биоциды). Наиболее распространенными биоцидными элементами являются медь и медные сплавы. При оценке водородо-коррозионной стойкости металлов и сплавов необходимо учитывать степень чистоты водорода и возможность деформации металла при работе в напряженном состоянии (может происходить разрушение пассивного слоя на поверхности), а при выборе материалов для изготовления деталей и конструкций с включениями из цветных металлов и сплавов необходимо учитывать многообразие факторов, влияющих на них в конкретных условиях эксплуатации: в атмосфере газов, техногенной среде, повышенных температурах и давлениях и др. На основании обобщения и оценки результатов исследований по формированию композиционного состава водородо-коррозионностойкого металлопокрытия принято решение формировать его на основе хромо-никелевых сплавов. Для защиты рабочих поверхностей деталей от биогенных элементов предложено вводить в состав покрытия металлы-биоциды (медь и алюминий) в определенных соотношениях. Результаты проведен-

ных исследований показывают, что легирование металлопокрытия на основе хромо-никелевых сплавов с добавлением бора приводит к значительному увеличению количества упрочняющей фазы. Включение в состав покрытия металлов биоцидов способствует подавлению биофакторов, контактирующих с металлом и способствующих активизации коррозионного поражения и наводороживания металла. Содержащиеся в покрытии биоциды переходят в твердый раствор и при взаимодействии с биофакторами или продуктами их метаболизма способствуют формированию на поверхности защитных окисных пленок, обладающих биоцидными и инсектицидными свойствами. Низкое содержание металла-биоцида приводит к тому, что его не хватает для образования устойчивых защитных пленок, а его повышенное содержание влечёт за собой снижение физико-механических характеристик поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арчаков, Ю.И. Водородная коррозия стали/ Ю.И. Арчаков. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.
2. Альфельд, Г. Водород в металлах/ Г. Альфельд, И. Фелькль; пер. с англ. – Т.1. – М.: Мир, 1981. – 478с.
3. Кураш, В.В. Исследование наводороживания металлоповерхностей деталей рабочих органов машин, агрегатов и сборочных единиц сельскохозяйственной техники / В.В. Кураш, Ю.И. Титов, А.В. Кудина // Агропанорама. – № 3. – 2010. – С. 39-42.
4. Кондратьева, Е.Н. Молекулярный водород в метаболизме микроорганизмов / Е.Н. Кондратьева, И.Н. Гоготов. – М.: Наука, 1981. – 344 с.
5. Присевок, А.Ф. Технология формирования газотермических водородостойких покрытий/ А.Ф. Присевок, Г.Я. Беляев. – Мн.: УП «Технопринт», 2003. – 241с.
6. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справоч./А.А. Герасименко [и др.]. – Т.1. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
7. Гвоздев, А.Е. Кинетические особенности биокоррозии для легированных сталей / А.Е. Гвоздев, Н.Е. Стариков, Н.Б. Фомичева. – Тула: ТулГУ, 2004. – 600 с.
8. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособ. для вузов/ Н.П. Жук. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2006. – 472 с.
9. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку: пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви; под ред. А.Н. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
10. Кураш, В.В. Технологическое обеспечение формирования эксплуатационных свойств машин производств микробиологического синтеза: автореф. ... дис. канд. технич. наук: 05.02.08; 05.02.04 / В.В. Кураш; БПИ. – Минск, 1991. – 15 с.
11. Ивашко, В.С. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий / В.С. Ивашко, И.Л. Куприянов, А.И. Шевцов. – Мн.: Наука и техника, 1996. – 375 с.
12. Кудина, А.В. Технология формирования износостойких композиционных металлопокрытий электродуговой наплавкой с применением ультразвука: автореф. ... дис. канд. технич. наук: 05.03.01/ А.В. Кудина; БНТУ. – Минск, 2009. – 22 с.

УДК 338.436.33:631.3

ПОСТУПИЛА В РЕДАКЦИЮ 21.01.2011

О РАЗВИТИИ ИНЖЕНЕРНО – ТЕХНИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В АПК РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

И.И. Хилько, канд. техн. наук, доцент (БГАТУ)

Аннотация

Дан анализ становления инженерно-технической системы в АПК Республики Беларусь, освещены некоторые проблемные вопросы её развития на современном этапе.

The analysis of the development of engineering technical system in Agro-Industrial Complex in Belarus is given. Some problem areas of its development are discussed.

Введение

В АПК Республики Беларусь достигнут такой уровень производства продуктов земледелия и животноводства, при котором гарантирована продовольственная безопасность страны, а также обеспечен устойчивый рост объемов экспорта продовольствия. Достигнутые результаты во многом стали возможными благодаря постоянному вниманию к развитию инженерно-технической системы АПК. К настоящему

времени в этой системе аккумулированы огромные материальные, финансовые и трудовые ресурсы, а сама система обладает огромным производственным и инновационным потенциалом. В наше время она является наиболее крупным потребителем материальных и энергетических ресурсов, что ставит ее в особое положение и предполагает особую внимательность и последовательность в поиске путей ее совершенствования.