

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Запорізька політехніка»

О.А. Мітяєв

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни "Фізико-хімічні основи створення покриттів"
для студентів спеціальності 132 – "Матеріалознавство"
за освітньою програмою (спеціалізацією)
"Композиційні та порошкові матеріали, покриття"
денної форми навчання

2024

Конспект лекцій з дисципліни "Фізико-хімічні основи створення покриттів" для студентів спеціальності 132 – "Матеріалознавство" за освітньою програмою (спеціалізацією) "Композиційні та порошкові матеріали, покриття" денної форми навчання / Укл.: О.А. Мітяєв. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2024. – с. 73

Укладачі:

О.А. Мітяєв, професор, д.т.н.

Рецензент:

І.В. Акімов, доцент, к.т.н.

Відповідальний
за випуск:

Т.В. Кавурко, пров. фах.
І.М. Сохрякова, зав. лаб.

Затверджено
на засіданні
НМК ФБАД
Протокол № 1
від «30» серпня 2024 р.

Затверджено
на засіданні кафедри
"Композиційні матеріали, хімія
та технології"
Протокол № 1
від «06» серпня 2024 р.

ЗМІСТ

Тема 1. Основні поняття про фізичні та хімічні процеси, покриття, адгезію. Класифікація покриттів	4
Тема 2. Захист металевими покриттями. Анодні та катодні покриття. Фактори, що впливають на вибір покриття. Практичне використання металевих покриттів.....	10
Тема 3. Нанесення покриттів хімічним способом.....	15
3.1. Хімічне нікелювання.....	15
3.2. Структура і фізико-хімічні властивості Ni-P покриттів.....	16
Тема 4. Гальванотехніка, гальванопластика, гальваностегія. Нанесення металевих покриттів електрохімічним способом	19
Тема 5. Дифузійні покриття. Фізико-хімічні процеси хіміко-термічного оброблення. Характеристика основних видів хіміко-термічної обробки.....	24
Тема 6. Нанесення покриттів способами напилення та наплавлення. Механізм формування зчеплення покриття з основним матеріалом..	32
Тема 7. Електротермічні процеси нанесення покриттів. Створення покриттів за допомогою електричної дуги та плазмового струменю.	37
Тема 8. Газотермічні покриття. Створення покриттів газополуменевим напиленням.....	42
Тема 9. Створення покриттів методом лазерної обробки.....	45
Тема 10. Неметалеві захисні покриття (силікатні емалі; покриття на основі в'язучих матеріалів; конверсійні покриття; гумирувальні покриття).....	51
Тема 11. Захисні покриття на основі полімерів (лакофарбові покриття; антикорозійні ґрунтовки; перетворювачі іржі).....	54
Тема 12. Покриття на основі термопластів (полівінілхлоридні, поліетиленові).....	59
Тема 13. Покриття на основі реактопластів (епоксидні, фенолформальдегідні, поліефірні, фуранові).....	66
Література.....	73

ТЕМА 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ПРО ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ПОКРИТТЯ, АДГЕЗІЮ. КЛАСИФІКАЦІЯ ПОКРИТТІВ

Загальні відомості. До *фізичних* належать процеси, які, змінюючи фізичні властивості речовини, не змінюють будови елементарних частинок, з яких складається дана речовина, і не призводять до зміни її хімічних властивостей. Наприклад, при газотермічних методах нанесення покриттів це нагрівання металу, його плавлення і кристалізація, поширення теплоти; деформація частинок, що утворюють покриття або самого виробу.

Хімічні процеси змінюють будову елементарних частинок, з яких складається речовина (покриття), в результаті чого утворюються нові речовини з новими хімічними та фізичними властивостями. Наприклад, до основних хімічних зварювально-металургійних процесів належать хімічні реакції взаємодії зварювального або наплавленого металу з газами, електродними покриттями та флюсами.

Фізичні та хімічні процеси при нанесенні покриттів різними методами пов'язані між собою в часі та просторі, тому їх можна об'єднати спільним поняттям «фізико-хімічні процеси». Під дією фізико-хімічних процесів створюється характерна будова конкретного виду покриття.

Покриття – це шар або декілька шарів матеріалу певного складу і структури, які штучно створюються на поверхні, що покривається, і служать для функціональних і декоративних цілей.

Метою нанесення покриттів є покращення поверхневих властивостей основного матеріалу, який називається *підкладкою*. Покращують такі властивості: зовнішній вигляд, адгезію, стійкість до корозії, зносостійкість, електропровідність, стійкість до високих температур.

Покриття наносяться в рідинній, газоподібній або твердих фазах, але в результаті вони складають одне ціле з основним матеріалом.

Адгезія (от лат. adhaesio – прилипання, зчеплення, притягіння) – це явище утворення зв'язків між шарами різнорідних матеріалів, які приведені в близький контакт. Є результатом міжмолекулярної взаємодії, іонного або металевих зв'язків. Сила зчеплення

характеризується питомою роботою, яку необхідно докласти для роз'єднання поверхонь.

Довідникові відомості. 85...90% виходу з експлуатації деталей машин відбувається завдяки їх зносу. Сьогодні близько 45% машин і споруд експлуатуються в дуже агресивних середовищах, 30...40% – у слабоагресивних і тільки близько 15% – у неагресивних.

Таблиця 1.1 – Способи нанесення зносо-, корозійностійких і теплозахисних покриттів.

Тип покриття	Процес нанесення	Особливості і призначення покриття
1	2	3
Електролітичне металопокриття	Осадження металу з утворенням покриття на поверхні виробу при пропусканні струму між анодом (шаром з металу, який наносять на виріб) і катодом (виробом, який обробляють). При хромуванні використовують нерозчинні анодні пластини із свинцю.	Нікелювання здійснюють для підвищення корозійної стійкості. Хромування забезпечує одержання твердого або м'якого покриття. Покриття із хрому, яке має високу корозійну стійкість, використовують для декоративних цілей, а тверде (HV 800...1000) з високою зносостійкістю для деталей машин, реставрації зношених деталей і поверхневого зміцнення штампів і прес-форм для обробки металів і пластмас.
Хімічне металопокриття	Утворення покриття на поверхні металевих виробів завдяки осадженню іонів металу із водного розчину хлориду металу без застосування електричного струму.	Використовують для покриття латунню, кадмієм, міддю, золотом, нікелем, оловом та іншими металами.
Хімічне покриття	Утворення фосфатного, оксалатного, оксидного або іншого хімічного неметалевого покриття на поверхні металевих виробів, які занурюють в розчин необхідного складу і витримують у ньому при 200°C.	Використовують при обробці виробів із алюмінію, міді, магнію, сталі та інших металів для підвищення корозійної стійкості, в декоративних цілях або як ґрунтовку перед фарбуванням, на разі як спосіб підвищення корозійної стійкості високоміцних виробів для кріплення, автомобільних деталей та ін.

1	2	3
Гаряче металопокриття	Утворення покриття шляхом занурення металевго виробу у ванну розплавленого металу.	Гаряче алюмініювання- занурення сталних виробів у ванну розплавленого алюмінію з температурою не нижче 680°C. Утворюється поверхневий шар сплаву заліза з алюмінієм товщиною до 0,1 мм, що необхідно для підвищення стійкості до окиснення та корозійної стійкості при високих температурах. Гаряче цинкування – занурення сталевих виробів у ванну розплавленого цинку з температурою 450°C для утворення металопокриття, яке складається із слою чистого цинку і твердого шару сплаву заліза з цинком.
Дифузійне насичення	Дифузійне насичення поверхневого шару виробу металом або сплавом при високій температурі з використанням составу, який насичує, основним компонентом якого є метал, сплав або металеве сполучення.	Дифузійне насичення алюмінієм здійснюють у суміші алюмінієвого порошку з невеликою кількістю хлористого амонію при 850...1000 °C. На поверхні виробу утворюється шар сплаву заліза з алюмінієм, який має високу стійкість до окиснення та корозійну стійкість при високих температурах. Дифузійне насичення хромом здійснюють у суміші ферохрому, йодистого амонію і порошкового каоліну при 950...1100 °C (обробка сталі, що містить до 0,3 % C) і 800...950 °C (обробка високовуглецевої сталі). Першу обробляють для підвищення корозійної стійкості, другу – для підвищення твердості.

1	2	3
Сульфидування	Утворення сульфідного шару на поверхні сталних виробів у разі дифузії вільної сірки, що утворюється при нагріванні до 600 °C за рахунок розпаду сульфуратору, який складається з нейтральної солі, карбонату або іншої неорганічної речовини з додаванням сірчаного сполучення.	Сульфідний шар попереджає заїдання, підвищує зносостійкість.
Цементация	Дифузійне насичення вуглецем поверхні виробів із низьковуглецевої або низьколегованої сталі при 800...950 °C. За видом карбюризатора цементация буває газовою (середа – оксид вуглецю, метан або інший відновлювальний газ, який містить вуглець), твердою (деревинне вугілля, вуглекислі натрій, кальцій і барій та їх суміші), рідинною (соляна ванна на основі ціаністого натрію).	Для зміцнення поверхневого шару до твердості HV700...850. Використовують для обробки автомобільних і інших деталей машин, інструментів.
Азотування	Утворення нітридного шару на поверхні виробів із сталі, що містить алюміній, хром, молібден та інші легувальні елементи, при нагріванні до 475...580 °C у середовищі аміаку. Азотування буває рідинним і газовим.	Для підвищення зносостійкості, корозійної стійкості і втомної міцності поверхневого шару зубчастих колес і інших деталей машин з твердістю HV 500...1200.
Нітроцементация	Одночасне насичення поверхні виробів із вуглецевої сталі азотом і вуглецем при нагріванні до 750...900 °C в атмосфері із газоподібного карбюризатора з додаванням аміаку і наступним гартуванням виробу.	Для підвищення зносостійкості і корозійної стійкості поверхні виробів.

1	2	3
Газополуменеве гартування	Утворення зміцненого шару після нагрівання поверхні металевих виробів полум'ям горючої суміші (ацетилену, пропану або світильного газу з киснем) з наступним швидким охолодженням.	Для збільшення зносостійкості за рахунок підвищення твердості.
Індукційне гартування	Зміцнення гартуванням внаслідок нагрівання поверхні металевого виробу струмом високої частоти (ТВЧ).	Для збільшення зносостійкості за рахунок підвищення твердості.
Вакуумне осадження	Нанесення шару шляхом осадження атомів або молекул металу на поверхню виробу при їх випаровуванні в умовах високого вакууму (остаточний тиск 13,3...1,3 мПа)	Для покращення металевого блиску і підвищення оптичних та інших властивостей поверхні виробів.
Емалювання	Нанесення на поверхню металевих виробів скляної глазурі та обпалювання.	Для підвищення корозійної стійкості, жаростійкості, зносостійкості, електроізоляційних властивостей.
Електроіскрове зміцнення	Утворення зміцненого шару за рахунок дифузійного переносу сполуки електроду в поверхневий шар виробу в умовах високої температурного іскрового розряду між виробом і електродом при передаванні коливальних рухів від магнітного вібратора на електрод, коливання якого супроводжується періодичним розмиканням електричного ланцюгу, що з'єднує електрод з виробом за допомогою конденсатору, який підключено до джерела струму через резистор.	Використовують як спосіб підвищення зносостійкості за рахунок поверхневого зміцнення, використовують для зміцнення штампів і прес-форм.

1	2	3
Наплавка	Нанесення шару розплавленого металу на оплавлену металеву поверхню шляхом плавлення присадочного матеріалу теплою киснево-ацетиленового полум'я, електричної або плазменної дуги та ін.	Для відновлення зношених деталей і утворення на поверхні шару, який має підвищену зносостійкість, корозійну стійкість, теплозахисні та інші властивості.
Плакування	Виготовлення листа з двох і більшої кількості металевих шарів, з'єднаних між собою способом прокатування, зварювання вибухом або за допомогою лиття.	В якості плакувального матеріалу використовують корозійностійку сталь, нікель, монель-метал, мідь, сплав «хастеллой», титан та інші метали, які мають високу корозійну стійкість.
Поверхнева пластична обробка	Утворення механічно зміцненого шару (наклеп) шляхом бомбардування виробу металевим шротом, обкаткою виробу роликami і кульками, алмазним вигладжуванням робочої поверхні виробу.	Для підвищення втомної міцності виробів зі зміцненням поверхневого шару на глибину 0,3...0,5 мм.
Напилення	Утворення на поверхні виробу покриття з нагрітих до плавлення або близько до цього стану часток матеріалу, який розпилюють, з використанням теплоти згоряння горючої суміші або теплоти дугового розряду в газових середовищах.	Для підвищення зносостійкості, корозійної стійкості, нанесення теплозахисних шарів або відновлення зношених деталей. В якості матеріалу, який напиляють використовують метали, сплави, сполучення металів і інші матеріали.
Лазерна технологія отримання покриттів	Утворення на поверхні виробу захисних оболонок при лазерному нагріванні і плавленні шарів основного і присадочного матеріалів	Для теплозахисту, підвищення зносостійкості, корозійної стійкості та інших експлуатаційних характеристик виробів шляхом термообробки, легування, наплавки і оплавлення лазерним променем напилених покриттів.

ТЕМА 2. ЗАХИСТ МЕТАЛЕВИМИ ПОКРИТТЯМИ. АНОДНІ ТА КАТОДНІ ПОКРИТТЯ. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ВИБІР ПОКРИТТЯ. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ

Легування є способом захисту металевих виробів від дії агресивних середовищ, який є доволі затратним, оскільки дуже часто металеві вироби мають великі розміри, а легувальні елементи дорогі. Саме тому наносити покриття на поверхні металевих виробів економічно вигідніше.

Покриття є металеві, дифузійні і неметалеві. Захисні металеві покриття застосовують з наступною метою:

- запобігти або знизити корозію основного металу;
- змінити фізичні або механічні властивості основного металу;
- отримати та підтримувати певний декоративний вигляд.

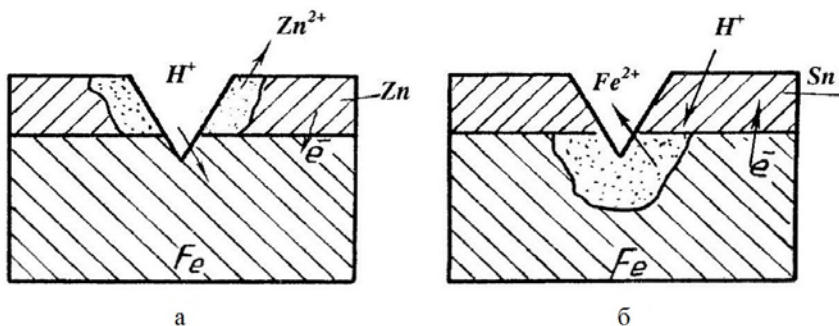
Для захисту виробів металевими покриттями обирають такі метали, які мають високу зносо- і корозійну стійкість у певних робочих середовищах. Необхідно враховувати корозійну поведінку системи покриття – основний метал, оскільки вона визначає та зберігає бажані властивості.

Вибір основного металу визначається вартістю, масою і загальними фізичними, механічними та технологічними властивостями. Поєднання цих властивостей визначає дуже обмежену кількість придатних матеріалів, ні один з яких не може бути ідеальним за опором корозійному середовищу та умовам експлуатації.

Призначення металу захисного покриття – максимально виключити вплив корозійного середовища на основний метал. За механізмом захисної дії металеві покриття поділяють на катодні і анодні (рис.2.1)

Суть захисту металевих виробів *анодним покриттям* полягає в тому, що в агресивному середовищі розчиняється або руйнується саме покриття, чим забезпечує захист основного металу. Поверхню виробу покривають металами, які мають великий негативний електродний потенціал. У разі пошкодження покриття виникають гальванічні пари, в яких метал виробу виконує роль катода й не руйнується (див. рис. 2.1, а). Наприклад, для залізобетонних сталей такими покриттями є кадмієве та цинкове. При експлуатації в

промисловій атмосфері цинк захищає сталь більш тривалий термін, ніж кадмій, у той час, як у морській або сільській атмосфері кращий захист забезпечує кадмій.



а – цинкове (анодне); б – олов'яне (катодне).

Рисунок 2.1 – Схема корозійного руйнування покриття

Катодні покриття наносять із металів, які мають більший електродний потенціал у конкретному середовищі, ніж основний метал (виріб). Проте незначне порушення суцільності покриття (риски, тріщини, пори та ін.) спричиняє руйнування основного металу, що забезпечує захист покриття (див. рис. 2.1, б). У місця порушення суцільності покриття проникає агресивне середовище і утворюється гальванічна пара, в якій метал виробу виконує роль аноду й швидко руйнується, наприклад, олов'яне покриття на поверхні вуглецевої сталі. Крім олова використовують мідь, нікель та інші метали. Декоративні покриття нікелю з хромом є катодними по відношенню до сталі, цинку та їх сплавів.

В загальному випадку вибір між катодним і анодним покриттями визначається призначенням виробу та умовами його експлуатації.

Фактори, що впливають на вибір покриття:

- опір корозії. Залежить від складу, температури, стану агресивного середовища, а також від хімічного складу покриття, наявності домішок, його суцільності та ін.;

- практичне застосування. Матеріал покриття й метод нанесення повинні забезпечити достатню товщину та якісний покривний ефект по всій поверхні металу. Наприклад, гарячеосаджені покриття мають значно більшу товщину, ніж гальванічні, а також при нанесенні можуть викривляти форму тонких виробів за рахунок нагрівання. Проблеми застосування того чи іншого методів нанесення визначаються складністю конфігурації виробу;

- сумісність гальванічних з'єднань. Оцінювання корозійної поведінки різних контактних з'єднань повинно проводитися і відноситися до конкретного середовища. У той же час, якщо умови змінюються, виникають інші гальванічні ефекти. Загальні рекомендації стосовно комбінацій матеріалів «основа-покриття» можна отримати з довідників;

- вплив процесів нанесення покриттів на властивості основного металу. Наприклад, при гарячому осадженні може відбуватися відпал основного металу, що призводить до зниження твердості та міцності (латунь і мідь під час лудіння); утворення крихких інтерметалідних фаз за рахунок дифузії (FeSn_2 при лудінні сталі); окрихчування основного металу в наслідок дифузії водню при електроосадженні покриттів (нанесення Cr і Cd на високоміцні сталі); плакування поверхонь супроводиться нагартуванням металу, що викликає необхідність проведення відпалу основного металу перед використанням;

- властивості покриттів. Декоративні: загальний вигляд, колір, яскравість, блиск (блискучі: Cu, Zn, Cd, Ni, Ag, Au; матові: Al, Sn, Pb). Твердість покриття (найбільша твердість у покриттів з Cr, Ni та родію (Rh); середня: Fe, Zn, Cu, Cd і Ag ; м'яке покриття: Sn, Pb, Au, In). Опір нагріванню та окисленню при температурі описується наступним рядом: Ag, Al, Ni, рений Re, Cr, паладій Pd, Pt і родій Rh. Електропровідність, опір корозії та твердість важливі властивості для електроконтактів: Au, Sn - Pb, Ag, паладій Pd, Cu, родій Rh, Ni.

- економічна доцільність. Має першочергове значення при виборі покриття і методу його нанесення. Підвищення вартості спостерігається від методу гарячого занурення → до електроосадження → до розпилення → до плакування. Групу низької вартості складають: Fe, Zn і Pb; проміжна група за вартістю: Ni, Sn, Sn - Pb, Cd і Al; найбільш висока вартість: Ag, паладій Pd, Au і родій Rh.

Практичне використання покриттів. При сучасній технології нанесення покриттів набір матеріалів, котрі використовуються у якості покриттів, постійно збільшується. У той же час, найбільш широко застосовуються наступні металеві покриття:

1. Цинкове – є анодним по відношенню до основного металу. Наноситься шляхом занурення у гарячий розплав, розпилення металу або електроосадженням (гальванічним способом); добре опирається корозійному середовищу. Термін служби цинкових покриттів пропорційно залежить від товщини покриття й дуже мало визначається методом його нанесення. Порівняно з кадмієвими покриттями цинкові більш дешевші та менш токсичні.

2. Кадмієве – є анодним по відношенню до основного металу та демонструє більш високі результати захисту, ніж цинкове. Доцільно застосовувати в електричних схемах, де важливе значення має здатність до паяння, а також у гвинтових з'єднаннях, які часто розбирають; забезпечує кращий захист від органічних речовин. Кадмій більш дорогий, ніж цинк. Кадмієве покриття дуже стійке проти тьмяніння і забруднення. Строк служби кадмієвого покриття залежить пропорційно від його товщини. Є дані, що при збільшенні товщини покриття від 25 мкм до 42 мкм термін служби у морській атмосфері збільшується від 9 місяців до 8 років.

3. Олов'яне – є катодним до основного металу (вуглецевої сталі). Наноситься методом занурення у гарячий розплав або методом електроосадження. Товщина покриттів найчастіше становить від 12 до 50 мкм. В цьому інтервалі товщин покриття має найменшу пористість. Покриття широко застосовують в електротехнічній промисловості завдяки гарним контактним властивостям, а також у харчовій галузі завдяки відсутності токсичності. У спеціальних випадках у якості покриттів застосовують сплави: Sn – Pb (сплав «Терн»), Sn – Zn, Sn – Cd, Sn – Ni, Sn – бронза.

4. Алюмінієве – є анодним покриттям по відношенню до сталі та для менш корозійностійких алюмінієвих сплавів. Алюміній у якості покриття може бути нанесений шляхом розпилення, плакування, занурення до рідкого розплаву та електроосадженням (рідкий процес для Al через труднощі нанесення). В промислових умовах швидкість корозії Al становить одну третину швидкості корозії Zn і затухає в часі завдяки добрій адгезії продуктів корозії до покриття. Строк експлуатації покриття залежить від його товщини і якості. Наприклад,

в умовах дуже агресивної промислової атмосфери покриття, нанесене методом напилення на сталь при товщині покриття 38 мкм пропрацювало 4,5 років, а при товщині 75 мкм – більш, ніж 11,5 років.

5. Нікелеве – є катодним покриттям до основного металу. Має високу корозійну стійкість в атмосферних умовах у відсутності хлоридів і широко застосовується у хімічній промисловості. Нікелеве покриття швидко тьмяніє, тому його часто використовують у якості нижнього підслою під Cr, однак при порушенні суцільності Cr покриття розвиваються глибокі та наскрізні пітінги, що обмежує використання нікелю.

6. Свинцеве – є катодним покриттям до основного металу. Покриття Pb в основному наносять плакуванням. Головне застосування знаходять у хімічній промисловості для захисту від дії сірчаної кислоти (H_2SO_4); для кабелів з метою захисту від ґрунтової корозії; для архітектурного використання з метою захисту від атмосферної корозії. Захисна дія базується на утворенні нерозчинних продуктів корозії Pb, які значно гальмують швидкість корозійних реакцій і подовжують термін служби. Однак захисні властивості цього покриття знижуються, якщо у середовищі присутні хлориди.

7. Мідне – є катодним покриттям. Широко застосовується в електротехнічній промисловості та у якості декоративного покриття. Часто мідне покриття використовують у якості підшару при нанесенні Ni та Cr, що забезпечує підвищення опору корозії, захищає основний метал більш тривалий термін.

8. Хромове – є катодним покриттям. Має високу корозійну стійкість в атмосферних умовах. Використовують як тонкий (0,3...1,3 мкм) блискучий шар по відношенню інших покриттів, щоб надавати декоративний вигляд впродовж тривалого часу. Також Cr – дуже твердий метал з високим опором зношуванню, що забезпечує використання цього покриття у багатьох інженерних конструкціях і деталях машин. Покриття наносять методом електроосадження, який дозволяє отримати шар до кількох міліметрів.

9. Покриття дорожочінними металами. Найвищу корозійну стійкість мають Au, Pt. Срібло має нижчу, ніж Au і Pt, корозійну стійкість. Золото у вигляді покриття до 0,05 мкм знаходить застосування в електротехнічній промисловості та електроніці (різні контакти). Покриття отримують методом електроосадження. Також покриття застосовуються як декоративні та у медичних цілях.

ТЕМА 3. НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ ХІМІЧНИМ СПОСОБОМ

Найбільш розповсюджений спосіб хімічного нанесення покриттів є хімічне нікелювання, потім йде хімічне нанесення міді, яке є основним процесом при металізації пластмас.

В останній час практичне використання отримали хімічне кобальтування і осадження дорогоцінних (коштовних) металів (Ag, Au, Pt). Також є багаточисельні рекомендації складів розчинів для нанесення хімічних покриттів Sn, Cr, Pb і деяких сплавів.

3.1. Хімічне нікелювання

Властивості покриття:

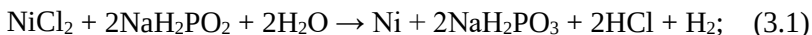
- висока однорідність розподілу;
- велика твердість;
- значні корозійно- і зносостійкість.

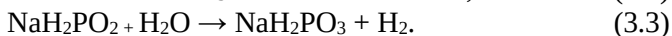
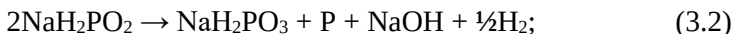
Хімічно осаджений Ni має більш високі захисні властивості внаслідок меншої пористості, ніж у Ni, осадженого електрохімічним методом, а також тому, що містить у хімічному складі фосфор (P), який робить його більш стійким до агресивних середовищ.

Застосування:

- для покриття металевих виробів складного профілю (з глибокими каналами та глухими отворами);
- для підвищення зносостійкості поверхонь деталей машин, які між собою піддаються тертю;
- для підвищення корозійної стійкості в середовищі кип'ячих лугів та перегрітого пару;
- з метою заміни хромового покриття, щоб замість корозійностійкої сталі використовувати більш дешеві сталі, які покриті хімічним Ni;
- для нікелювання крупногабаритної апаратури;
- для покриття електронепровідних матеріалів (пластмас, скла, кераміки та ін.).

Відповідно до сучасних уявлень в основі хімічного нікелювання три реакції:





Процес утворення Ni-P покриттів починається самостійно тільки на каталітично активних металах (Ni, Fe, Co, Al). Для нанесення на інші метали та сплави (мідь або латунь) після їх занурення у розчин потрібно провести контакт з більш електронегативним металом, ніж Ni (наприклад, з Al). В результаті контакту виникає гальванічний елемент, який провокує виділення Ni на поверхні та підтримує процес відновлення Ni.

Другий спосіб включає нанесення на каталітично неактивні метали (наприклад, мідь або її сплави) каталітично активного (наприклад, палладію) шляхом занурення деталей на кілька секунд до палладієвого розчину.

Не можна отримати покриття із Ni на Sn, Pb, Cd, Zn, Bi, Sb.

Кислі розчини мають перевагу у порівнянні з лужними. Також на процес нікелювання значною мірою впливає температура розчинів. Значний вплив на швидкість процесу виявляє концентрація складових розчинів.

3.2. Структура і фізико-хімічні властивості Ni-P покриттів

Зовнішній вигляд. Покриття, які отримано з кислих розчинів мають більш гладку та блискучу поверхню. Для збільшення блиску до розчинів додають блискоутворювальні речовини (наприклад, солі Co), які у лужному розчині підвищують блиск покриттів з 5 % до 40 % по відношенню до срібного дзеркала.

Структура. Хімічно відновлений Ni має аморфну структуру. Також, у вихідному стані, спостерігається шаруватість покриття, яка пов'язана зі зміною концентрації P за товщиною шару покриття.

При нагріванні покриття (у вакуумі > 300°C) воно з аморфного набуває кристалічний стан. Після нагрівання покриття складається з наступних фаз: твердого розчину P і Ni (гратка ГЦП) і включень Ni₃P, Ni₅P₂ та Ni₂P. При нагріванні покриттів P дифундує з них до основного металу, на кордоні якого, найчастіше, утворює фосфіди (наприклад, Fe₃P).

В процесі хімічного нікелювання до покриття потрапляє водень. При цьому його концентрація в декілька разів менша, ніж у гальванічних покриттях. Вміст водню зростає зі збільшенням товщини

покриття. Також у покриттях, які отримано з кислих розчинів, водню на 50 % більше, ніж у покриттях лужних розчинів. Водень погіршує характеристики міцності покриттів, тому його потрібно видаляти з покриття шляхом нагрівання.

Міцність зчеплення покриття з основним металом. Після осадження покриття адгезія доволі мала. На адгезію покриття впливають:

- якість підготовки поверхонь;
- розчин, з якого отримано покриття. Покриття з лужного розчину більш міцно зв'язані з основою, ніж з кислого;
- термічне оброблення. Термічна обробка підвищує адгезію покриття до основи внаслідок дифузії Ni та P до основного металу з утворенням перехідного дифузійного шару; максимальна $\sigma_{\text{зчеплення}}$ досягається при нагріванні покриття до 400...500°C впродовж 1 години;
- матеріал основи. При однакових умовах термічного оброблення адгезія на зразках із легованих сталей нижча, ніж на зразках із вуглецевої сталі.

Пористість. Покриття Ni-P є катодним по відношенню до багатьох машинобудівних матеріалів (сталь, алюмінієві сплави та ін.) В цьому випадку дуже велике значення має пористість.

Хімічні Ni-P покриття менш пористі, ніж гальванічні покриття тієї ж товщини. Покриття, які отримано в два прийоми менш пористі, ніж котрі за один прийом. Застосування термічного оброблення при 400°C впродовж 1 години призводить до зменшення пористості. Покриття, отримані з лужних розчинів, більш пористі, ніж які з кислих. На пористість покриттів впливає шорсткість поверхонь основного металу. Чим нижча шорсткість, тим менша пористість.

З метою зниження пористості Ni-P покриттів рекомендовано шар заданої товщини наносити у декілька прийомів, а кожен шар перед наступним на нього нанесенням обробляти кашицею з віденського вапна, потім промивати та проводити активацію в розчині соляної (HCl) кислоти (1:1). При такому веденні процесу кількість пор на покритті зменшується у 45 разів. Наприклад, на зразку з площею 1 дм² і товщиною шару 18 мкм при одноразовому нанесенні спостерігали 1100 шт. пор. Покриття тієї ж товщини, яке було отримано у 2 прийоми, мало тільки 29 пор. **Висновок:** переривання процесу та проміжна обробка покриття сприяють утворенню нових

додаткових центрів кристалізації, завдяки чому відбувається перекривання пор у нижніх шарах.

Зносостійкість. Ni-P покриття без термічного оброблення схильні до відшаровування в процесі роботи, тому їх зносостійкість у такому стані низька.

У покриттів після термічного оброблення знос $\sim$ у 6 разів менший, ніж у сталевих зразків без покриття, але у 2...3 рази більший, ніж у хромових покриттів.

Зносостійкість значною мірою визначається:

- величиною навантаження;
- умовами змащення;
- навколишнім середовищем;
- умовами експлуатації;
- температурними режимами.

Мікротвердість Ni-P покриттів. Твердість покриттів значною мірою визначає експлуатаційні характеристики Ni-P покриттів.

Твердість хімічно відновленого Ni вища за твердість електрохімічно осадженого. Після осадження хімічним способом мікротвердість Ni-P покриття становить 4500...5000 МПа, що приблизно в 1,5...2,0 рази вище за твердість електрохімічних нікелевих покриттів. Максимальна твердість Ni-P покриття досягається після термічного оброблення (400°C впродовж 1 години – інертна атмосфера) і становить 10 000 МПа.

ТЕМА 4. ГАЛЬВАНОТЕХНІКА, ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА, ГАЛЬВАНОСТЕГІЯ. НАНЕСЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ СПОСОБОМ

Гальванотехніка – розділ прикладної електрохімії, який описує фізичні та електрохімічні процеси, що відбуваються при осадженні катіонів металів на якомусь виді катода.

Під гальванотехнікою також розуміють набір технологічних прийомів, режимних параметрів і обладнання, які використовуються при електрохімічному осадженні різних металів на заданій підкладці.

Гальванотехніка поділяється на гальванопластику і гальваностегію.

Гальванопластика – процес осадження металу на форму, який дозволяє отримувати ідеальні копії первинного предмету. Товщина осаду становить 0,25...2,0 мм.

Гальваностегія – це способи декоративного оздоблення виробів шляхом надання їм відповідного кольору при їх окисдуванні або покритті сріблом, золотом, нікелем та іншими металами.

Історія. Гальванопластику відкрив російський фізик Борис Якобі. Це визначне відкриття в історії культури було порівняно Російським технічним товариством з відкриттям книгодрукарства. Винахід був продемонстрований у 1838 році в Академії наук у Петербурзі. Борис Семенович Якобі отримав за своє відкриття «Демидовську премію» і велику золоту медаль Паризької виставки. Ця технологія швидко розповсюдилася в Російській імперії. Цим способом були виготовлені скульптури Ісаакіївського собору в Санкт-Петербурзі.

Теорія. Теорія гальванотехніки базується на сучасних уявленнях про склад і властивості електролітів; дисоціацію з'єднань на заряджені катіони й аніони; здатність катіонів рухатись під впливом зовнішнього електричного поля і відновлюватись до металу, завдяки прийманню електронів. Практика гальванотехніки потребує формування в результаті фізико-хімічних процесів, що відбуваються, цілісного рівномірного металевих шару на поверхні підкладки, а цей результат визначається: здобутим досвідом використання різних електролітів, вибором оптимальних складів і концентрацій, значень

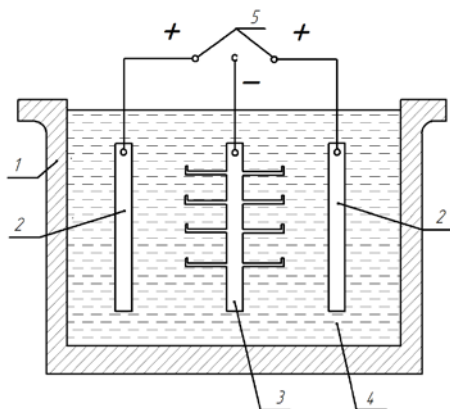
щільності струму та вирівнювання цих щільностей за всією поверхнею виробу.

Теоретичний матеріальний баланс гальванічного процесу визначається законами Фарадея. Однак фактичний вихід осадженого металу завжди менший теоретичного. Пояснюється це тим, що в електролітах завжди присутні сторонні катіони, які не осаджуються на катоді, а виводяться з електроліту при відновленні (найчастіше H^+). Оказують свій вплив також витрати на нагрівання електроліту, дифузійні явища, перемішування електроліту за рахунок вібраційних, конвективних і інших механічних впливів.

Електрохімічне осаджування металів та сплавів. Спосіб електрохімічного осаджування металів (гальванічний метод) найбільш розповсюджений в машинобудуванні, оскільки дозволяє отримувати при незначних витратах металу різні покриття, які міцно утримуються на поверхні.

Суть методу полягає в тому, що метал, який захищають (деталі або конструкції), в якості катода занурюють до ванни з розчином, який містить іони металу Me^{n+} , що наносять. Такі розчини називаються електролітами. Електрохімічні процеси відбуваються в агрегатах, які називають електролізерами.

Електролізер складається з ванни **1**, викладеної з середини кислото- та лугостійкими матеріалами, електродів (анода **2** й катода **3**), допоміжних механізмів і пристроїв. Крізь електроліт (розчин або розплав) **4**, яким заповнюють ванну, від позитивного електрода (анода) до негативного (катода) проходить постійний електричний струм від джерела струму **5** (рис. 4.1).



- 1 – корпус ванни;
- 2 – аноди;
- 3 – катод;
- 4 – електроліт;
- 5 – джерело постійного струму.

Рисунок 4.1 – Схема електролізера

Деталі, які покривають, завантажують на катод у коло постійного струму, що живить ванну. Анодом у більшості випадків служать пластини металу, з якого отримують покриття. На аноді відбувається розчинення з утворенням іонів металу:



Ці іони переходять до електроліту та рухаються до катоду, де відновлюються та осаджуються на його поверхні, утворюючи покриття:



Завдяки цьому процесу в розчині зберігається потрібна концентрація іонів металу.

Осаджувані під струмом покриття мають кристалічну будову, а міцність їх тим більша, чим менший розмір кристалів, які утворюються.

Покриття з гарною адгезією отримують електроосадженням, як на металевих виробах так і на неметалевих матеріалах. Найбільш розповсюдженими металевими підкладками є: маловуглецеві та низьколеговані сталі, ливарні сплави на основі цинку, мідь та її сплави (латуні, бронзи). Нанесення покриттів на інші матеріали потребує спеціальної підготовки поверхні.

З електролітів найбільш розповсюдженими є розчини на основі води, солей та лугів, а також сірчаноокислі та ціаністі. Ціаністі ванни токсичні, малостабільні й дають менший вихід металу за струмом, ніж сірчаноокислі. Для збільшення розсіювальної здатності та зменшення розмірів кристалів покриття в електроліт вводять спеціальні колоїдні добавки (клей, желатин, декстрин та ін.).

Кількість речовини, яка виділяється на електродах під час електролізу залежить від кількості електричного струму, який пройшов крізь електроліт. Ця залежність визначається законами Майкла Фарадея.

Перший закон Фарадея: кількість речовини (m , г), яка виділилась на електродах під час електролізу, прямопропорційна до сили струму (I , А) і часу (t , с) його проходження крізь електроліт.

$$m = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \cdot \left(\frac{M}{Z} \right), \quad (4.3)$$

де m – маса осадженої на електроді речовини, грам;

I – сила струму, А;

t – час дії постійного струму, сек;

$F = 96485,3383$ Кл · моль⁻¹ – постійна Фарадея;

M – молярна маса речовини (наприклад, молярна маса води H₂O=18г/моль);

Z – валентність іонів речовини.

У той же час M/Z – це еквівалентна маса осадженої речовини, яка дорівнює атомній масі поділеній на валентність.

Другий закон Фарадея: при проходженні однієї кількості електрики крізь різні електроліти, кількість речовини, яка виділяється на електродах, прямопропорційна до хімічних еквівалентів цих речовин.

Відповідно до закону Фарадея, для виділення грам-еквівалента любого металу необхідна кількість електрики становить 26,8 А·год. Таким чином за 1А·год осаджується: 1:26,8=0,0373 (г-екв).

Розрахунок кількості різних металів, які осаджуються за 1А·год, наведено у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Розрахунок кількості різних металів, які осаджуються за 1А·год

Метал, що осаджується	Іон	Грам-еквівалент (атомна маса, валентність)	Кількість металу (в г), що осаджується 1А*ч (0,0373 екв.маса)
Мідь	Cu^{2+}	63,57:2=31,79	1,186
Нікель	Ni^{2+}	58,69:2=29,34	1,094
Залізо	Fe^{2+}	55,84:2=27,92	1,042
Золото	Au^{+}	197,20:1=197,20	7,357
Срібло	Ag^{+}	107,88:1=107,88	4,025
Водень	H^{+}	1,008:1=1,008	0,0376

При користуванні цією таблицею для визначення кількості металу, який осаджується при визначеній силі струму за якийсь проміжок часу, треба перемножити величину, взятую з останньої колонки, на силу струму в амперах і на час електролізу в годинах.

Основним критерієм використання електричної енергії в процесі електролізу є середній вихід металу за струмом η . Розраховується за формулою:

$$\eta = \frac{m}{I \cdot t \cdot c} \cdot 100\%, \quad (4.4)$$

де m – маса металу, що виділився на поверхні деталі (зразка), г;

I – сила струму під час електролізу, А;

t – тривалість процесу електролізу, год;

c – електрохімічний еквівалент металу, який осаджується, г/А год.

Товщину шару покриття розраховують за формулою:

$$h = \frac{i_k \cdot t \cdot c \cdot \eta \cdot 100}{\rho}, \text{ мкм} \quad (4.5)$$

де i_k – катодна щільність струму, А/см²;

ρ – густина металу покриття, г/см³.

Недоліки електрохімічного способу нанесення покриттів:

- нерівномірність розподілу покриття на деталях складної конфігурації (профілю);

- труднощі при нанесенні покриття на вузли, елементи яких виготовлені з різних металів і неметалів.

ТЕМА 5. ДИФУЗІЙНІ ПОКРИТТЯ. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ. ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ВИДІВ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Дифузійні покриття – це приповерхневі шари виробів, у яких містяться один або кілька дифузувальних елементів.

Дорожчі ніж металеві, оскільки технологія їх нанесення складніша. Ці покриття використовують для захисту металевих виробів від дії агресивних середовищ, які нагріті до високих температур (наприклад, нагрівальні елементи в електричних печах, газові турбіни тощо), а також для підвищення твердості та зносостійкості.

Процес дифузійного насичення приповерхневих шарів металевих виробів (деталей) одночасно чи послідовно кількома хімічними елементами називається **хіміко-термічною обробкою (ХТО)**.

Мета ХТО – надати приповерхневим шарам виробів (для яких це потрібно) твердості, зносо- та жаростійкості, корозійності та інших властивостей. Для цього вироби поміщають у спеціально підготовлене нагріте середовище, з якого внаслідок дифузії у приповерхневий шар виробу переходять деякі хімічні елементи, наприклад, вуглець, бор, азот, хром, берилій, алюміній тощо. Ці елементи називаються дифузувальними.

Середовище, в якому містяться дифузувальні елементи, називають насичувальним. Воно може бути твердим, рідинним, паровим або газовим. Звідси походять назви основних способів ХТО: твердий, рідинний, паровий і газовий.

Вибір дифузувального елемента визначає назву ХТО. Наприклад, якщо приповерхневі шари виробів насичують вуглецем, то вид ХТО називають **цементациєю**, якщо азотом – **азотуванням**, якщо бором – **боруванням**, якщо хромом – **хромуванням** і т.д.

Коли приповерхневі шари виробів насичують двома чи більшою кількістю хімічних елементів, це відображається у назві виду ХТО. Наприклад, якщо приповерхневі шари виробів насичують хромом і алюмінієм, то вид ХТО називають хромоалюмініюванням.

Результатом ХТО є товщина покриття та концентрація дифузуючих елементів у приповерхневому шарі вибору. Результат ХТО залежить:

- від температури;
- часу насичення;
- активності насичувального середовища.

Чим вища температура і триваліше перебувають вироби у насичувальному середовищі, тим кращим є результат насичення, тобто більша товщина покриття та вища концентрація дифузуючого елемента в покритті. Проте, підвищення температури та збільшення часу насичення призводять до перевитрат електроенергії. Альтернативою цьому є пошук більш активніших насичувальних середовищ і шляхів удосконалення способів отримання дифузійних покриттів.

У процесі ХТО вироби певний час перебувають у хімічно-активному середовищі, нагрітому до високої температури. ***За цей час відбуваються наступні фізико-хімічні процеси:***

- утворення активних атомів дифузуючих елементів;
- поглинання активних атомів поверхнею виробу (адсорбція);
- проникнення активних атомів у глибину приповерхневих шарів виробу (дифузія).

Внаслідок цих процесів змінюється склад приповерхневих шарів виробів. Щоб визначити склад майбутнього покриття та температуру середовища, користуються діаграмою стану метал або сплав (виріб) – дифузуючий елемент. Так, згідно з діаграмою стану залізо-цементит, приповерхневі шари залізних виробів потрібно насичувати вуглецем за температурою 930...950 °С, оскільки за цієї температури залізо має ґратку ГЦК, в якій можливе розчинення до 2,14% вуглецю, а це значно більше, ніж в ОЦК ґратці, яка існує за значно нижчих температур.

Цементация – вид ХТО, внаслідок якого приповерхневі шари виробів насичують вуглецем.

Мета цементації – надати приповерхневим шарам виробів високої твердості. Такі деталі під час роботи довший час не зношуються. Найчастіше цементують вироби, виготовлені з маловуглецевих сталей (0,08...0,3%С), які працюють за умов тертя. Ділянки деталей, які не працюватимуть за умов тертя, залишають нецементованими. Приповерхневі шари сталевих виробів насичують

вуглецем за температур, які лежать вище лінії GS (930...950°C). Цементацию проводять у твердому, рідинному або газовому середовищах, які називають *карбюризатором*.

Цементация у твердому карбюризаторі. Нагрівання виробів проводять у жаростійкому контейнері з порошковим карбюризатором. Твердий карбюризатор складається з деревного вугілля (дубового чи березового) і вуглекислих солей (BaCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3). Перед цементациєю поверхні виробів (деталей) очищають від іржі та мастил.

На дно контейнера **1** насипають шар карбюризатора **2** товщиною 20...30мм і утрамбовують. На нього кладуть вироби **3**, зберігаючи між ними відстань не менше 10...15 мм. Потім зверху знову насипають і утрамбовують шар карбюризатора та викладають вироби (рис. 5.1).

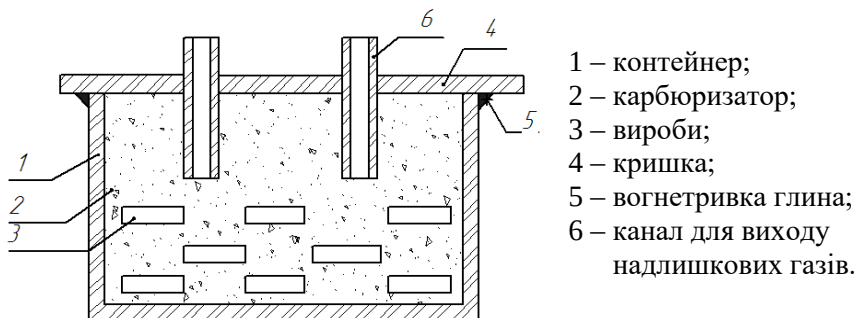
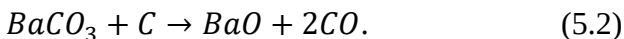


Рисунок 5.1 – Схема контейнера з деталями

Контейнер щільно закривають кришкою **4**, обмазують вогнетривкою глиною **5**, щоб запобігти доступу повітря всередину і встановлюють у печі, розігрітій до температури 930...950°C на 5...10 годин (див. рис. 5.1).

В закритому контейнері в середовищі карбюризатора при нагріванні відбуваються реакції:



Висока температура і наявність залізної контактної поверхні (виріб) спричиняють розпад CO:



У результаті цієї реакції виділяється атомарний вуглець (C_{am}), який осаджується на поверхню виробів і дифундує в глибину, внаслідок чого підвищується його концентрація в аустеніті (Fe_γ). За 8...10 годин глибина дифузії вуглецю досягає 1 мм.

Цементация у газовому карбюризаторі. У процесі газової цементації до контейнеру з виробами безперервним потоком надходить газова суміш, яка містить вуглець (наприклад: 20%CO, 40%N₂ і 3...5%CH₄). У процесі газової цементації час насичення скорочується на 20...40%, оскільки відпадає потреба нагрівати контейнер, а це зменшує витрати електроенергії та підвищує продуктивність цементаційних дільниць. Крім того, газову цементацію можна повністю механізувати й автоматизувати.

Після цементації приповерхневі шари маловуглецевої сталі мають структуру аустеніту. Для надання приповерхневим шарам великої твердості, а серцевині в'язкості, вироби після цементації піддають гартуванню і відпуску. Режим термічного оброблення після цементації залежить від призначення деталі.

В результаті цементації і термічного оброблення вироби отримують високу поверхневу твердість (58...65 HRC при твердості серцевини 20...25 HRC), зносостійкість і підвищену вторинну міцність. Товщина цементованого шару становить 0,5...1,8 мм. Цементацию проводять при зміцненні шестерен, калібрів, валів і осей та ін. Структура поверхневого шару – мартенсит. Твердість зберігається незмінною до 200°C.

Азотування – на виробах підвищує поверхневу твердість, зносостійкість, границю втоми, а також корозійну стійкість у повітрі, воді, парах та інших середовищах. Серцевина зберігає властивості вихідного матеріалу. Перед азотуванням сталі гартують, відпускають на сорбіт при 650°C і піддають механічному обробленню, у тому числі – шліфуванню. Кінцеве шліфування проводять після азотування, але вироби використовують також одразу і після азотування.

Найчастіше азотування застосовується для оброблення легованих сталей, які містять у своєму складі нітридоутворювальні елементи: алюміній, титан, ванадій, хром, молібден та ін. Впроваджені

у кристалічну ґратку заліза, атоми цих елементів підвищують розчинність азоту у фериті в десятки разів, чим посилюють ефект дисперсійного твердіння. Твердість досягає значень 1200 HV. В азотованих шарах утворюються значні залишкові напруження стискання, що забезпечує підвищення границі втоми. Твердість азотованої сталі зберігається до 550...600°C.

Азотування проводять у герметично закритих муфельних пічах в середовищі газоподібного аміаку при 500...700°C. В цьому інтервалі температур аміак дисоціює з виділенням атомарного азоту:



Адсорбуючись на поверхні металу, атомарний азот дифундує в його кристалічну ґратку та утворює різні фази, які містять азот. Відповідно до діаграми стану системи залізо-азот нижче 591°C послідовно утворюються наступні фази: твердий розчин азоту в залізі (азотистий ферит, що містить при звичайній температурі близько 0,01%N); нітрид Fe_4N (5,7...6,1%N); твердий розчин на основі нітриду Fe_3N (8,0...11,2%N). При температурах нижче 450°C можливо утворення фази Fe_2N (~11,35%N).

Ділянки виробу, які не підлягають азотуванню, захищають нанесенням тонких шарів олова, рідкого скла або нікелю. На азотування, яке відбувається при значно нижчих температурах, потрібно значно більше часу, ніж на цементацію. Наприклад, при температурі 500...520°C для отримання азотованого шару товщиною 0,3...0,6 мм необхідно витратити від 24 до 90 годин. Підвищення температури прискорює процес, але знижує твердість поверхневого шару. Тому, наприклад, азотування при температурах 600...700 °C проводять з метою підвищення корозійної стійкості, а не твердості. При цьому на поверхні виробу утворюється тонкий шар (10...40 мкм) нітриду Fe_3N , який має високу корозійну стійкість, однак твердість такого шару доволі низька – 800 HV.

Широке застосування отримало азотування титанових виробів. Процес проводять у середовищі технічного азоту, який очищено від кисню і вологи, при температурі 850...950°C впродовж 10...50 годин. Більш високі температури неможливі у зв'язку з сильним зростанням зерен у серцевині виробів. На поверхні деталей утворюється

зносостійкий шар нітриду TiN товщиною 0,10...0,15 мм. Азотуванню піддають деталі авіадвигунів, дизелів, турбін, деякі інструменти.

Нітроцементация – процес насичення поверхневих шарів деталей одночасно азотом і вуглецем.

Алітування – насичення поверхонь металевих виробів алюмінієм. Алітований шар добре захищає від окислення виробу, які експлуатуються при підвищених температурах (до 1100°C). Це пояснюється утворенням щільної плівки оксиду, яка захищає метал від окислення. Алітування підвищує корозійну стійкість виробів у середовищах, що містять азот, а також захищає від науглецювання при нагріванні у відновлювальному середовищі, яке містить вуглець. Механічні властивості алітованого шару невисокі.

Найчастіше алітуванню піддають вироби з низьковуглецевих сталей; рідше – з середньовуглецевої сталі, чавуну, жароміцної сталі та сплавів на нікелевій або кобальтовій основі.

Способи алітування:

- У порошкових сумішах, які містять алюміній або фероалюміній. Алітування попередньо очищених виробів проводять у жароміцних муфелях при 700...1100°C. Тривалість оброблення становить від 2 до 16 годин. При цьому отримують товщину алітованого шару до 1,5 мм. Спосіб порівняно простий, забезпечує отримання однорідного за структурою і рівномірного за товщиною шару. Недолік – складність нанесення покриття на окремі ділянки виробу (місця спряжинь).

- Шлікерне алітування складається з нанесення на очищену поверхню виробу алюмінієвої фарби (шлікера), наступного сушіння виробу при 100...200°C та високотемпературному відпалюванні при температурі 800...1100°C на повітрі, в аргоні або вакуумі. Спосіб не складний, дає можливість наносити покриття на вироби складної конфігурації (наприклад, лопатки турбін). Головний недолік – складність отримання шару рівної товщини та недостатня повторюваність властивостей в однакових умовах ведення процесу.

- Рідинне алітування проводять в рідкому алюмінії або його сплавах при 670...850°C і витримці 2...15 хв. Застосовується головним чином для алітування виробів з сталі та нікелевих сплавів. Переваги: простота і економічність. Недоліки: висока трудомісткість підготовки поверхонь і отримання однакового за товщиною шару.

- Вакуумне алітування виконується при тиску $10^{-2} \dots 10^{-5}$ мм.рт.ст, температурі $950 \dots 1200^\circ\text{C}$ впродовж 2...8 годин. Спосіб оснований на випаровуванні алюмінію та його осадженні на виробах.

Алітований шар сталі являє собою твердий розчин алюмінія у Fe. При алітуванні виробів із нікелевих сплавів утворюються інтерметалідні з'єднання NiAl, Ni₃Al, твердий розчин Al в Ni.

Алітування застосовують при обробці лопаток турбін, соплових апаратів, автомобільних клапанів; у якості технологічного захисту прокату. Алітування не слід ототожнювати з алюмініюванням.

Алюмініювання – нанесення на поверхню металевих виробів покриттів із алюмінію та його сплавів. Алітування можна розглядати як різновид алюмініювання.

Борування – насичення поверхневих шарів металевих виробів бором. Борування проводять з метою підвищення поверхневої твердості та зносостійкості виробів, рідше їх корозійної та теплостійкості. Боруванню піддають вироби з заліза та сплавів на його основі, а також тугоплавких металів.

Видів борування три (тверде, рідинне та газове).

- Тверде (або порошкове) борування проводять в контейнерах у порошкових сумішах, які містять аморфний бор, карбід бора, феробор та інші з'єднання бору, а також спеціальні добавки. Для отримання шару товщиною 0,1...0,3 мм на сталях, насичення проводять при $900 \dots 1100^\circ\text{C}$ впродовж 5...6 годин. Різновидом твердого борування є вакуумне борування, яке проводять при тиску 10^{-2} мм.рт.ст. і високих температурах у результаті випаровування аморфного бора або карбіду бора. Пари конденсуються на поверхні деталі і бор дифундує в метал.

- Рідинне борування сталей (електролізне або безелектролізне) проводять при $850 \dots 1000^\circ\text{C}$ у розплавах різних солей з введенням до них компонентів, що містять бор (наприклад, бури).

- Газове борування проводять при термічній дисоціації газоподібних з'єднань бору – диборану B₂H₆, трихлористого бору BCl₃ і інших у суміші з воднем. При газовому боруванні насичення відбувається інтенсивніше, ніж при твердому або рідинному. На сталевих виробах шар боридів товщиною 0,1...0,2 мм при температурі $800 \dots 900^\circ\text{C}$ утворюється за 2...5 годин. Боровані шари мають високу твердість ($1800 \dots 2000$ HV) і складаються, як правило, з двох фаз – моноборида FeB (16,25%B) і дибориду Fe₂B (8,48%B). Борувannya

піддають втулки і штоки бурових насосів, елементи гусеничних тракторів, ланки ланцюгових пилок, деталі штампів для витягування та гнуття. Зносостійкість деталей після борування зростає в 2...10 разів.

В промисловості також використовують хромування, силіціювання, фосфатування, сульфидування.

ТЕМА 6. НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ СПОСОБАМИ НАПИЛЕННЯ ТА НАПЛАВЛЕННЯ. МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ЗЧЕПЛЕННЯ ПОКРИТТЯ З ОСНОВНИМ МАТЕРІАЛОМ

Напилення принципово відрізняється від процесу наплавлення покриттів відсутністю оплавлення поверхні основного матеріалу деталі. Найбільше розповсюдження отримало газотермічне напилення.

Газотермічне напилення – це одержання покриття з використанням високотемпературного газового струменя та нагрітих ним і прискорених частинок напилюваного матеріалу, які під час зіткнення з основою або напиленим матеріалом з'єднуються з ним унаслідок зварювання, адгезії та механічного зчеплення.

Сутність процесу полягає в тому, що за високих температур відбуваються процеси плавлення, змочування, адгезії, зчеплення, спікання, які перетворюють механічний конгломерат у міцну суцільну масу. Газотермічні процеси напилення можна класифікувати за енергетичними ознаками або функціональним призначенням.

Електрогазотермічна технологія напилення забезпечує наступні переваги

1. Можливість нанесення покриттів на вироби з любого матеріалу (метал, скло, фаянс, фарфор, деревина, тканина, папір, картон). Цією перевагою не володіє жоден з способів поверхневого оброблення.

2. Відсутність обмежень за розміром напилюваних виробів.

3. Можливість нанесення шарів значної товщини (більш ніж 1 мм), що робить цю технологію ефективною як з позицій зміцнення, так і для відновлення.

4. Широкий вибір матеріалів для напилення.

5. Незначне деформування виробів під дією напилення. Відповідно з умовами призначення режимів напилення температура поверхні основи не повинна перевищувати 260°C.

6. Простота технологічних операцій напилення, відносно невелика трудомісткість, висока продуктивність нанесення покриттів.

7. Простота конструкції та висока надійність обладнання, малі вага та габарити.

Електрогазотермічна технологія напилення має наступні недоліки

1. Невисока ефективність нанесення покриттів на дрібні деталі; низький коефіцієнт використання матеріалу, який напилюється (відношення маси покриття до загальної маси використаного матеріалу). У таких випадках поверхню дрібних деталей доцільно обробляти гальванічним, хімічним, фізичним та іншими способами.

2. Шкідливі умови роботи операторів в процесі попереднього оброблення поверхонь виробів (піскоструминна або дробоструминна обробка).

3. Виділення шкідливих димів і аерозолів при напиленні, що потребує необхідності наявності потужних витяжних і вентиляційних систем.

Механізм формування зчеплення покриття з основним матеріалом.

Аналіз працездатності деталей з покриттями засвідчує, що однією з головних причин руйнування та погіршення експлуатаційних властивостей нанесених матеріалів є їх недостатня міцність зчеплення з підкладкою. Тому міцність зчеплення є важливим критерієм оптимізації режимів нанесення покриттів. Адгезійні зв'язки на межі «покриття – підкладка» формуються за рахунок механічного зчеплення, сил фізичної та хімічної взаємодії.

Механічне зчеплення утворюється при напиленні на пористі або спеціально протравлені поверхні з високою шорсткістю, які забезпечують якірне зачеплення покриття. При використанні механічних методів підготовки поверхонь реалізується, як правило, клинове зачеплення покриття на мікронерівностях поверхні. Нестабільність і мала величина механічного зчеплення дозволяють вважати її другорядною в загальній міцності зчеплення покриттів.

Утворення фізичного контакту забезпечується при співударенні частинок матеріалу, що напилюється, о тверду поверхню внаслідок їх деформування. Утворення фізичного контакту визначається пластичною деформацією, котра має місце, як у матеріалі напилених частинок, так і у приповерхневому шарі підкладки. Пластична деформація напряму пов'язана з тиском, який виникає при ударі частинок і діє впродовж усього часу їх твердіння. Крім того, високий імпульсний тиск, який розвивається під час удару в місці контакту

«частинка – підкладка» і інтенсивна радіальна течія матеріалу забезпечують руйнування тонких оксидних плівок на поверхні підкладки, очищують її та забезпечують необхідний для розвитку хімічної взаємодії фізичний контакт.

Наступним етапом, який забезпечує утворення міцного з'єднання, є повнота хімічної взаємодії між частинками матеріалу, який напильюється, та матеріалом основи. Утворення осередків схоплювання між матеріалами відбувається не по всій поверхні, а тільки на активних центрах, у якості яких виступають домішкові атоми, вакансії, ступеньки дислокацій. Для того, щоб процеси взаємодії відбулись, потрібна енергія. Ця енергія надається у якості теплоти (термічна активація), енергії пружно-пластичної деформації (механічна активація); електронного, іонного та інших видів випромінювання (радіаційна активація).

Розвиток об'ємної взаємодії матеріалів при напильненні визначається взаємною дифузією елементів системи «покриття – підкладка». Дифузія суттєво полегшується за рахунок пластичного деформування (збільшення площі контакту), а також підвищення температури у контакті (активація атомів). Значно легше об'ємні процеси відбуваються у напильненому матеріалі, який відзначається пористістю, дефектною нерівномірною структурою, сильно викривленою кристалічною ґраткою.

У ряді випадків об'ємна взаємодія пов'язана з механічним перемішуванням матеріалів системи «покриття – підкладка», яке відбувається за рахунок підплавлення тонкого поверхневого шару основи з загальним масоперенесенням матеріалів системи при розтіканні частинок.

Наплавка металів – один з найбільш ефективних способів підвищення довговічності деталей машин – дозволяє відновлювати геометричні розміри зношених деталей, а також зміцнювати їх шляхом застосування спеціальних електродних матеріалів, які забезпечують отримання наплавленого шару з заданими фізичними властивостями. Наплавлення застосовують для відновлення та зміцнення деталей і конструкцій машин шляхом нанесення на їх робочі поверхні металевих покриттів, які володіють необхідним комплексом властивостей: зносостійкістю, термостійкістю, кислотостійкістю і т.п. За допомогою наплавки утворюють біметалеві

вироби, у яких вигідно поєднуються властивості наплавленого й основного металу.

Маса металу, яка наноситься на деталь, невелика і складає 2...6% маси деталі, що визначає високу економічну ефективність наплавки, особливо при використанні механізованих засобів.

Наплавлення – нанесення шару сплаву необхідного складу і властивостей на робочу поверхню деталей.

Існує багато різних способів наплавлення, однак найбільш розповсюджені наступні: ручне дугове, полуавтоматичне і автоматичне дугове, газовим полум'ям, вібродугове, струмом високої частоти, електрошлакове.

Електрохімічні процеси наплавлення широко застосовуються завдяки наступним перевагам

1. Можливість нанесення металевого покриття значної товщини, що дуже ефективно при відновленні деталей з високою величиною зносу.

2. Висока продуктивність (1...25 кг/год).

3. Відносна простота конструкції і транспортабельність обладнання. Наплавлення електродами або полуавтоматична технологія дозволяють ремонтувати зношені деталі будівельного та металургійного обладнання в умовах виїзду до місця призначення.

4. Відсутність обмежень на розміри поверхонь виробів, які наплавляються. Наплавлення застосовують по відношенню таких великогабаритних об'єктів, як судини високого тиску атомних реакторів і конуси завальних апаратів доменних печей. Товстостінні посудини високого тиску технологічно можна виготовляти з сталевих листів з наступним зносостійким наплавленням внутрішньої поверхні, що значно простіше, ніж використання плакованого сталевих листів, який не має достатньої технологічності.

5. Простота виконання, можливість механізації та автоматизації процесу. Механізоване наплавлення не потребує високої кваліфікації зварювальника, яка необхідна при ручному виконанні процесу покрити електродом.

6. Можливість нанесення покриття на основний метал любого складу. Якщо основний метал має низьку здатність до зварювання або наплавлення, то попередньо наносять шар низьковуглецевої сталі, а потім наплавляють шар твердого металу. Відсутність обмежень на склад сталі для виробів, що піддають наплавленню, дозволяє знизити

собівартість виробництва та спростити технологію вироблення виробів.

7. Підвищення ефективності наплавлення у поєднанні з іншими способами поверхневого оброблення (механізація процесів, охолодження покриттів рідиною, обкатування покриття роликami).

8. Обмеження або повне виключення витрат дефіцитних газів (ацетилен, аргон).

Недоліки

1. Погіршення властивостей наплавленого шару внаслідок потрапляння елементів основного металу.

2. Нерівномірність властивостей наплавленого шару. Наприклад, при індукційному наплавленні мікротвердість знижується від поверхневого шару до основного матеріалу на 10%. Після механічної обробки наплавленого шару, що отримано вібродуговим наплавленням, спостерігається чергування поверхневих ділянок з різною твердістю, яка змінюється на 30%.

3. Деформування виробу, яке пов'язане з високою питомою енергією наплавлення. Неправильний вибір режиму наплавки призводить до значної деформації виробу або його руйнуванню. Для збереження відповідності форми та розмірів, наплавлення виробу проводять у фіксованому стані, що виключає його деформацію; створюють попередню деформацію виробу, яка спрямована у протилежну сторону, що забезпечує повернення до вихідної правильної форми виробу; виконують механічне оброблення до кінцевих розмірів.

4. Складність наплавлення дрібних виробів складної конфігурації. Наплавлення супроводжується оплавленням поверхні основного металу та проходить в умовах безперервного переміщення зварної ванни, що являє розплав основного та електродного металів. При швидкоплинній електротермічній наплавці дрібних виробів, умови для формування та утримання зварної ванни погіршуються. При складній формі виробів також ускладнено її плавне переміщення, що виключає при наплавленні утворення якісного шару.

ТЕМА 7. ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНІ ПРОЦЕСИ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ. СТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ДУГИ ТА ПЛАЗМОВОГО СТРУМЕНЮ

Одними з найпоширеніших є дугові способи нанесення покриттів. Сутність технологічного процесу полягає у встановленні міжатомних або міжмолекулярних зв'язків між матеріалом основи та шаром покриття, яке наноситься, при їх нагріванні (плавленні) або нагріванні та пластичному деформуванні.

Джерелом тепла при дугових способах нанесення є електрична (зварювальна) дуга, у стовпі якої утворюється температура 6000...8000°C. дуга становить потужний стабільний електричний розряд в іонізованій атмосфері газів і парів металів.

Одним з широко розповсюджених способів нанесення покриттів за допомогою електричної дуги є *електродугова металізація*.

Принцип роботи установки для електродугової металізації полягає в тому, що у металізаторі між двома дротами, ізольованими один від одного та розташованими під гострим кутом, збуджується електрична дуга. Ці дроти розплавляються, а потім метал у вигляді крапель розпилюється стиснутим повітрям. У момент відриву розплавленої краплі від дроту її швидкість практично дорівнює нулю, а швидкість витікання стиснутого повітря або іншого газу, що використовується для розпилення, досягає найбільшого значення. Струмінь стиснутого повітря, що надходить скрізь сопло, відриває краплю розплавленого матеріалу та розпилює на більш дрібні частки (розміром менше 100 мкм). Одночасно струмінь повітря додає їм швидкість і прискорення, необхідне для постачання матеріалу до поверхні напилюваної деталі та формування покриття.

Напилюваний матеріал безперервно надходить у металізатор, де між дротами за допомогою джерела живлення збуджується дуга. Джерело живлення може бути змінного або постійного струму. У випадку постійного струму – це випрямляч, а у випадку змінного – знижуючий трансформатор, наділений перемикачем напруги.

Електродугова металізація отримала широке застосування для нанесення корозійностійких покриттів на різноманітних будівельних

спорудах як на морі, так і на суші. Для цієї мети в основному напилюються покриття із алюмінію та цинку.

В якості зносостійких покриттів напилюють різноманітні сталі, бронзи та ін. А перспективними є композиційні покриття, наприклад, зі сталі та міді, міді та олова, а також інших матеріалів.

Можна проводити напилювання порошковим дротом, складеним з металевої оболонки та порошкового наповнювана. Якість покриттів може бути особливо високою при проведенні процесу в низькому вакуумі з розпилюванням дротів інертними газами.

Електрометалізатор може працювати як на постійному, так і на змінному струмі. При використуванні змінного струму дуга горить не рівномірно, горіння супроводжується великим шумом. При постійному струмі характер роботи виявляється рівномірним, напилюваний матеріал має дрібнозернисту структуру, продуктивність напилювання – висока. Тому в наш час для дугового напилювання використовують джерела постійного електричного струму. Для напилювання використовують дроти Діаметром 0,8; 1,0; 1,6 та 2,0 мм.

Перевагою способу електродугової металізації являється велика продуктивність процесу та значне скорочення витрат часу на напилювання.

У порівнянні із газополуменевим напилюванням, металізація дозволяє отримати більш міцні покриття, які найкраще з'єднуються з основою. Експлуатаційні витрати електрометалізатора невеликі.

Недоліками цього методу є перегрівання та окислення напилюваного матеріалу при малих швидкостях подавання розпилюваного дроту. Крім цього, велика кількість теплоти, відокремленої при згоранні дуги, призводить до значного вигорання легуючих елементів, що складають напилюваний сплав (наприклад, вміст вуглецю в матеріалі покриття знижується на 40...60 %, а кремнію та марганцю – на 10...15 %). Це необхідно мати на увазі та застосовувати для напилювання дрiт, склад якого має велику кількість легуючих елементів.

Використання спеціальних порошкових дротів (ПД) значно розширює області застосування електродугової металізації – найдешевшого та найпростішого методі одержання газотермічних покриттів, що за продуктивністю має певні переваги перед іншими методами (табл. 7.1)

Таблиця 7.1 – Порівняльні характеристики металізаційних процесів та утворених покриттів

Тип напilenня	Швидкість частинок, м/с	Адгезія, МПа	Вміст оксидів у покритті, %	Пористість покриттів, %	Продуктивність, кг/год	Переважаюча товщина покриття, мм
Газополумєневе	40	< 8	10...15	10...15	1...10	0,2...10
Електро-дугове	100	10...30	10...20	5...10	6...60	0,2...10
Плазмове	200...300	20...70	1...3	5...10	1...5	0,2...2
Надзвукове газополумєневе (HVOF)	600...1000	> 70	1...2	1...2	1...5	0,2...2

Проте покриття за ПД мають суттєвий недолік. За товщини, що перевищує 0,5 мм, в них виникають тріщини, які можуть руйнувати покриття. Відсутність комплексних досліджень про вплив хімічного складу шихти ПД та технологічних параметрів формування покриттів на фізико-механічні характеристики стримують впровадження цих дротів у промисловість.

Плазмове напilenня – це процес нанесення зміцнювальних, захисних або відновлювальних покриттів нагріванням і розплавленням матеріалу, що напilenняється в плазмовому струмені, з наступним осадженням частинок на основному металі без його розплавлення.

Нагрівання та перенос напilenного матеріалу проходить в потоці низькотемпературної плазми ($T=10000\text{ K}$). Матеріал для напilenня використовується у вигляді дроту або, частіше, порошку. Покриття можливо наносити на будь які матеріали практично без змін їх властивостей тому, що поверхні виробів нагріваються до температур, що не перевищують 300°C , а іноді й 70°C .

Плазмове напilenня може бути плазмодуговим, за якого плазмовий струмінь утворюється за допомогою електричної дуги, та високочастотним, за якого плазмовий струмінь утворюється за допомогою високочастотного розряду.

Якісні покриття при плазмовому напilenні формуються із частинок, які знаходяться у розплавленому стані. Тому головна задача

вибору режиму напилення – це забезпечення нагріву, плавлення і перенесення частинок напилювального матеріалу до поверхні виробу з мінімальними втратами їх теплової та кінетичної енергії.

Для нанесення покриттів використовується спеціальна установка. Основним робочим органом є плазмотрон, який генерує плазмовий струмінь. Напилюваний порошок транспортується газом із бункера у канал сопла. Система охолодження плазмотрона може бути розімкненою (охолоджувальна вода йде на вилив) або замкненою з теплообмінником (в цьому разі забезпечується найбільша ефективність охолодження). Деталь переміщується за допомогою електромеханічної системи. Усі системи установки комутуються на пульті керування, що забезпечує регулювання і контроль параметрів режиму напилення.

При плазмовому напиленні найбільш ефективно нагрівання досягається при використанні у якості плазмоутворювальних газів – водню, азоту, гелію, аргону. В якості транспортувальних газів при напиленні оксидів може використовуватися повітря, в інших випадках, найчастіше, застосовують інертні гази.

Підготування порошоків для напилення потребує отримання необхідного фракційного складу (10...120 мкм) і попереднього нагріву вихідних порошоків (420...500 К). З підвищенням температури напилюваних частинок, ефективність процесу формування покриттів підвищується.

Міцність зчеплення частинок визначається температурою контакту між частинками та основою, а також часом кристалізації частинок. Підвищувати температуру контакту і час кристалізації можна як збільшенням температури основи, так і перегрівом частинок вище температури плавлення (залежить від матеріалу основи та зміни його властивостей при нагріванні).

Напилювані частинки, окрім теплової, отримують також і кінетичну енергію. Обидва види енергії приймають участь у формуванні покриття і визначають його структуру та якість. Якщо швидкість невелика, то головну роль у механізмі формування міцного з'єднання частинок відіграють термічні процеси. Дослідження показали, що міцне з'єднання частинок з підложкою, без її попереднього підігріву, забезпечується при швидкості розплавлених частинок 300...500 м/с.

Великий вплив на міцність зчеплення покриття чинить енергетичний стан напилюваних частинок у момент формування шару. Оцінювання енергії частинок виконується за їх ентальпією, тому що вона характеризує накопичення частинками енергії за рахунок різних процесів: нагрівання, плавлення, окислення, фазових перетворень і різних видів хімічної взаємодії між матеріалами, з яких складаються частинки. Найбільш високу ентальпію при напиленні мають частинки вольфраму і молібдену в розплавленому стані. Одним з перспективних матеріалів для підшарів при напиленні є термореагуювальний Ni-Al порошок. При екзотермічній реакції ентальпія Ni-Al частинок наближається до ентальпії W і Mo.

Міцність зчеплення напилених металевих покриттів на порядок нижча за міцність основного металу. Основними чинниками низької міцності є неповне зчеплення частинок з основним матеріалом, утворення макро- і мікродефектів по лінії зчеплення, знижена щільність покриттів (80...90%) у порівнянні з щільністю основного металу, залишкові напруження, які виникають у напиленому шарі в процесі його формування.

З метою покращення якості покриттів і підвищення їх механічних і експлуатаційних властивостей покриття піддають додатковим термічній або акустичній обробці. Вони складаються з оплавлення газовими пальниками, термодифузійного відпалювання у печах, лазерного або ультразвукового оброблення. Наприклад, оплавлення забезпечує утворення зносостійких і корозійностійких шарів, які за щільністю наближаються до компактного матеріалу, а міцність зчеплення з основою досягає рівня 300 МПа. Для оплавлення покриття нагрівають до температури 1270...1370 К.

ТЕМА 8. ГАЗОТЕРМІЧНІ ПОКРИТТЯ. СТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ ГАЗОПОЛУМЕНЕВИМ НАПИЛЕННЯМ

Сутність газотермічних способів нанесення покриттів полягає в тому, що необхідна теплова енергія, для нагрівання або плавлення основного та присаджувального матеріалів, виділяється при спалюванні горючих газів у суміші з киснем за допомогою спеціальних пальників.

У якості основного горючого газу найбільше застосування отримав ацетилен (C_2H_2), який має найбільшу теплотворну здатність (табл. 8.1). При роботі з матеріалами, температура плавлення котрих нижче температури плавлення сталі, можуть бути використані інші горючі гази, наприклад, водень, природний газ та інші, що дають більш низьку температуру полум'я (див. табл. 8.1).

Таблиця 8.1 – Властивості горючих газів, що застосовуються при газотермічному нанесенні покриттів

% п/п	Горючий газ	Хімічна формула	Максимальна температура полум'я, °C
1	Ацетилен	C_2H_2	3150...3200
2	Водень	H_2	2400...2700
3	Метан	CH_4	2400...2500
4	Пропан	C_3H_8	2700...2800
5	Бутан	C_4H_{10}	2400...3100
6	Гас	-	2400...2450
7	Бензин	-	2500...2600

Присаджувальний матеріал для газотермічних способів нанесення покриттів використовують у вигляді дроту, литих прутків, металевих гранул або порошків.

Методи газового зварювання та наплавлення, за рахунок плавного та повільного нагрівання матеріалу, використовуються обмежено при виготовленні та ремонті виробів з тонколистової сталі, а також при виправленні дефектів литва.

Дуже широке розповсюдження завдяки простоті способу, нескладності обладнання та незалежності від джерела електричної

енергії отримав спосіб нанесення покриттів газополуменевим напиленням.

Газополуменеве напилення припускає формування крапель розплавленого матеріалу малих розмірів або дрібних частинок сильно нагрітого високопластичного матеріалу і перенесення їх на оброблювану поверхню, де вони утримуються і формують суцільне покриття. Металевий або полімерний матеріал у вигляді порошку або дроту подається у полум'я ацетилен-кисневого або пропан-кисневого (бутан-кисневого) пальника, розплавляється і переноситься стисненим повітрям на напилювану поверхню, де остигає і формує покриття. Метод простий у застосуванні і використовується як в ручному, так і автоматичному режимі. Пористість покриттів становить 5...25%. Покриття обробляються різанням або шліфуванням.

Температура струменю при використанні C_2H_2 досягає $3200^{\circ}C$, бутану – $3100^{\circ}C$, пропану – $2760^{\circ}C$, водню – $2700^{\circ}C$ (див. табл. 8.1). Швидкість виходу частинок з пальника може становити від 150 м/с до надзвукової (>330 м/с). Потрапляючи у струмінь, частинки матеріалу нагріваються до рідкого або високопластичного стану і отримують швидкість від 20...80 до 1000 м/с та більше. Швидкість напилюваних частинок залежить від конструкції апарату, співвідношення кисню і горючого газу у суміші, відстані від зрізу сопла, кількості поданого у полум'я напилюваного матеріалу та його щільності, гранулометричного складу.

Основні переваги газополуменевого напилення:

- можливість отримання покриттів із більшості матеріалів, які плавляться при температурі до $2800^{\circ}C$ без розкладення;
- відносно мала теплова дія на основу (у межах $50...150^{\circ}C$), що дозволяє наносити покриття на поверхню різних матеріалів (пластмаси, дерева, цупкий папір і ін.);
- товщина покриття може становити від 50 мкм до 10 мм і більше;
- можливість регулювання газового режиму роботи пальника дозволяє керувати хімічним складом середовища (відновлювальне, нейтральне, окислювальне) і енергетичними характеристиками струменю і напилюваних частинок;
- висока продуктивність процесу (до 10 кг/год) і високий коефіцієнт використання матеріалу (0,60...0,95);

- можливість нанесення покриттів на вироби без обмеження їх розмірів;
- відносно низький рівень шумів і випромінювань;
- легкість і простота обслуговування обладнання, гнучкість технології і мобільність обладнання, що дозволяє проводити газополуменеве напилення без демонтажу виробів;
- можливість автоматизації процесу і забезпечення техніки безпеки.

Недоліки газополуменевого напилення:

- низька міцність зчеплення покриттів з основою (5...45 МПа) при випробуваннях на нормальний відрив;
- наявність пористості (5...25%), яка обмежує використання покриттів у корозійних середовищах без додаткового оброблення;
- невисокий коефіцієнт використання енергії газополуменевого струменю на нагрівання порошку (2...12%);
- неможливість нанесення покриттів з тугоплавких матеріалів з температурою плавлення вищою за 2800°C.

ТЕМА 9. СТВОРЕННЯ ПОКРИТТІВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ

В останній час все більш широке застосування знаходять технологічні процеси, що основані на використанні енергії лазерного променя. До них відносять: лазерне термозміцнення, легування, різання, зварювання та ін. Дані технології дозволяють по-новому вирішувати задачі з підвищення експлуатаційних характеристик поверхневих шарів виробів, рівня автоматизації виробництва та продуктивності праці, зменшенню енерго- та металоємності, витрат дефіцитних матеріалів.

До основних особливостей даних технологій відносяться: висока концентрація енергії, що вводиться у зону впливу; локальність і прецизійність обробки при суттєво менших сумарних енерговитратах. Практична відсутність інструмента в цих технологіях, його зношування, а також механічного контакту з деталлю, що оброблюють, забезпечує мобільність у керуванні, можливість широкого регулювання режимів оброблення у поєднанні з простотою позиціонування виробів.

Лазер – походить від англійської назви Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation – «підсилення світла за допомогою індукційованого випромінювання». Лазер – оптичний квантовий генератор (ОКГ) електромагнітного випромінювання. ОКГ поділяють за двома ознаками: довжині хвилі випромінювання і агрегатному стану. При класифікації за першою ознакою ОКГ поділяють на лазери та мазери. Лазери працюють в області видимої частини електромагнітного спектру (світлові), мазери – в області інфрачервоного випромінювання або радіочастот. За агрегатним станом ОКГ поділяють на тверді з безперервним випромінюванням або тим, що пульсує та газові з безперервним випромінюванням, рідинні (у якості випромінювача застосовують розчини оксиду неодиму, барвники та ін.).

Тривалість імпульсу – тисячні та мільйонні долі секунди. При роботі в імпульсному режимі потужність в імпульсі сягає кількох кіловат, при безперервному випромінюванні потужність не перевищує кількох міліват. Останній факт обумовлений головним чином проблемою охолодження лазерів.

Принцип дії лазера. Дія лазера пояснюється за допомогою квантовомеханічної моделі будови речовини.

Атоми речовини мають у спокійному та стійкому стані мінімальні значення енергій, що відповідають визначеним енергетичним рівням. Якщо атом переходить до іншого енергетичного стану, наприклад за рахунок підводу енергії зовні, то такий атом називається збудженим. Впродовж визначеного часу атом може знаходитись у збудженому стані, після чого переходить на більш низький енергетичний рівень або навіть у вихідний стан. Кожен такий перехід пов'язаний з випромінюванням визначеного кванту електромагнітної енергії. Різним енергетичним рівням відповідає визначена частота випромінювання (колір у частини спектру, що спостерігається). Якщо якийсь визначений тип атомів здійснює перехід тільки між двома енергетичними рівнями, то випромінювання має тільки одну частоту, тобто є монохроматичним.

Кристал лазера (рожевий рубін) складається з кристалічного оксиду алюмінію Al_2O_3 з додаванням хрому у співвідношенні 1000:1. Кожен з атомів хрому має три енергетичних рівня. При включенні лампи, що опромінює кристал, атоми хрому переходять у збуджений стан, а потім, приблизно за 0,05 мкс, – в проміжний енергетичний стан. Частина енергії, що при цьому вивільняється, передається кристалічній ґратці оксиду алюмінію та підвищує його температуру. Через декілька мілісекунд збуджені атоми починають повертатися із проміжного енергетичного стану у вихідний але при цьому випромінюють фотон червоного кольору.

В лазерах перші довільно випромінені фотони взаємодіють з раніше збудженими атомами та стимулюють більш швидкий перехід останніх у вихідний стан з випромінюванням нових фотонів. Це явище називається індукованою емісією на відміну від спонтанної емісії, що виникає при флуоресценції. Потік фотонів, що спрямовані паралельно осі кристалу, послідовно відбивається від його граней та безперервно збільшується до того моменту, поки його інтенсивність не стає достатньою, щоб він зміг пройти крізь напівпрозору торцеву грань та покинути об'єм кристалу.

Технологічні лазерні установки для зміцнення деталей. Для зміцнення деталей використовують лазерні установки безперервної, імпульсної та імпульсно-періодичної дії з твердим або газовим активним елементом.

Лазери, що мають тверде робоче тіло, поділяють на лазери видимого та ближнього інфрачервоного діапазону довжини хвиль випромінювання, які працюють в основному в імпульсному та імпульсно-періодичному режимах. В цих установках у якості активного середовища застосовують стрижні з рубіну, алюмоітрієвого гранату і скла, що активоване іонами неодиму, ітербію, ербію, гольмію та інших елементів. Лазери з твердим робочим тілом, які задіяні у технологічних процесах у машинобудуванні на сьогодні, досягають середнього рівня потужності 50...500 Вт. В потужних лазерах активний елемент являє собою кристалічну (ітрій-алюмінієвий гранат) або аморфну (скло) речовину, в котру шляхом легування додано домішкові іони (Nd^{+3}), які генерують лазерне випромінювання.

Новий перспективний етап у розвитку лазерної обробки матеріалів наступив із створенням газових лазерів, які здатні розвивати найбільшу потужність у безперервному та імпульсно-періодичному режимах генерації (більше 15 кВт). В газових лазерах активним середовищем є чистий газ, суміш декількох газів або суміш газу з парами металу, що збуджується електричним розрядом при протіканні хімічних реакцій або в процесі адіабатичного витікання нагрітого газу крізь сопло з надзвуковою швидкістю. Відповідно до цього розрізняють газові електророзрядні, хімічні та газодинамічні лазери. Хімічні та газодинамічні лазери поки не знаходять широкого технологічного використання.

Найбільше розповсюдження та застосування отримали електророзрядні CO_2 -лазери, у котрих використовують нижні рівні коливання «збуджених» молекул CO_2 для генерації інфрачервоного випромінювання з довжиною хвилі 10,6 мкм.

З метою підвищення ефективності генерації випромінювання молекул вуглекислого газу в більшості CO_2 -лазерів використовується газова суміш з різним відсотковим вмістом диоксиду вуглецю (CO_2), азоту (N_2) та гелію (He). Додавання азоту в робочу газову суміш забезпечує підсилення генерації лазерного випромінювання, а гелій інтенсифікує відвід теплоти під час генерації, внаслідок високої теплоємності та теплопровідності, тим самим знижує загальну температуру суміші.

Застосування. Реалізація ідеї лазера, тобто розмноження одного фотону та отримання мільярдів подібних, що не відрізняються за властивостями фотонів, призводить до можливості створення

променю значної інтенсивності. Такий промінь практично не розсіюється і на поперечний перетин променю приходить величезна енергія.

Лазер є джерелом тепла з такою густиною енергії, як і у електронного променю. Питома потужність променя лазера при енергії 1 Дж, тривалості імпульса 1 мкм · с та діаметрі 0,12 мм дорівнює $9 \cdot 10^6$ Вт/см². При зменшенні діаметру променя питома потужність може бути доведена до 10^{10} Вт/см². У зв'язку з тим, що потужність випромінювання імпульсних лазерів може змінюватися від сотен кіловат до гігават їх застосування викликало революцію у багатьох областях техніки. Лазери знаходять використання як генератори випромінювання, що передають не тільки енергію, а також інформацію. Проводять дослідження можливостей застосування лазерів для створення термоядерної реакції. Лазер застосовують у якості ножа, інструменту для проведення надтонких операцій, як засіб розділення матеріалу.

У той же час коефіцієнт корисної дії (ККД) сучасних лазерних установок з твердим кристалом доволі низький і не перевищує 3%. В результаті охолодження кристалу до $(-193...-203)^{\circ}\text{C}$ ККД можна збільшити у 2...3 рази, однак це суттєво не покращує роботу лазера.

Лазер вигідно відрізняється від електронного променю тим, що дозволяє обробити матеріали в будь-якому середовищі, яке передає промені світла: у вакуумі, в атмосфері інертних газів, на повітрі. Можна обробити деталі, які поміщено у герметичні скляні ампули або у камери при наявності у камері скляного вікна. Промінь за допомогою дзеркал або призм можна направити у складнодоступні для обробки місця виробу. Цей метод можна використовувати для оброблення матеріалів у приміщеннях з високою радіоактивністю.

За допомогою променя лазера отримують інтенсивні та гостроспрямовані пучки світла, що дозволяє концентрувати енергію на дуже малі площини, які дорівнюють тисячним долям міліметра. Велика густина потужності, локальність нагріву, мала зона термічного впливу зменшують деформацію виробів і дозволяють виконувати обробку поблизу термочутливих елементів.

Здатність до обробки матеріалів світловим променем визначається теплофізичними властивостями матеріалів (температурою плавлення та кипіння, теплоємністю,

теплопровідністю), а також їх відбивною здатністю. Для зменшення відбивання променя від поверхні її роблять матовою.

У порівнянні з іншими променевими методами лазерна обробка має високу продуктивність – до $100 \text{ мм}^3/\text{хв}$ і особливо ефективна при створенні тонких плівок і сіток, виготовленні алмазних фільтрів та ін.

До лазерної поверхневої зміцнювальної технології відносять: лазерне гартування сталей та чавунів, лазерне легування поверхневого шару матеріалів і комбіновані методи (поєднання дифузійного насичення поверхневих шарів з наступним лазерним обробленням; газотермічне напилення з оплавленням покриття променем лазера та ін.). Вони засновані на використанні енергії лазерного випромінювання різної інтенсивності.

Швидкість охолодження значно впливає на будову, структуру та властивості поверхневого шару, який було оброблено лазером. При забезпеченні надвисоких швидкостей охолодження можливе утворення аморфних структур, коли центри кристалізації не встигають зростати і об'єм металу кристалізується як скловидна маса, у якій існує деякий ближній порядок.

При лазерному зміцненні окремі шари поверхні прогріваються до різних температур за глибиною, внаслідок чого зона лазерного впливу (ЗЛВ) має шарувату будову. Залежно від мікроструктури та мікротвердості за глибиною ЗЛВ розрізняють три шари.

Перший шар – зона оплавлення, має місце при гартуванні із розплавленого стану. Зона оплавлення має стовпчасту будову з кристалами, що витягнуті та орієнтовані у напрямку тепловідводу. При обробці сталей основна структурна складова – мартенсит, карбіди зазвичай повністю розчиняються.

Другий шар – зона гартування з твердої фази. Його нижня межа визначається температурою нагріву до A_{c1} . В цьому випадку разом з повним гартуванням відбувається неповне. За глибиною даний шар характеризується структурною неоднорідністю. При обробці сталей ближче до поверхні присутні мартенсит і залишковий аустеніт, що отримані при охолодженні із гомогенного аустеніту. Ближче до основного металу разом з мартенситом присутні елементи вихідної структури: ферит у доевтектоїдній сталі та цементит у заевтектоїдній.

Третій шар – перехідна зона, у котрій метал нагрівався нижче точки A_{c1} . Якщо сталь має вихідний стан після гартування або

відпуску, то за результатами лазерної обробки в цьому шарі утворюються структури відпуску – троостит або сорбіт, що характеризуються заниженою мікротвердістю.

Подібна шарувата будова характерна для лазерної обробки як імпульсним, так і безперервним випромінюванням. Існує ряд матеріалів, що не піддаються зміцненню лазерною обробкою через відсутність в них фазових перетворень.

Для більш широкої зміни фізико-механічних властивостей поверхневого шару деталей застосовують лазерне легування, що дозволяє отримувати на їхніх робочих поверхнях шари з необхідними хімічними та фізико-механічними характеристиками. Сутність методу полягає в наступному: на поверхню деталей наносять тонкий шар покриття із легувальних елементів, котрий потім оплавляють одночасно з матеріалом основи лазерним променем.

Легувальні покриття можуть бути нанесеними різними способами: напиленням, обмазуванням у вигляді емульсії, прикатуванням фольгою, електрохімічним осадженням, електроіскровою обробкою, однак при цьому повинні забезпечувати легке видалення залишків матеріалу покриття з ділянок, що не піддавали зміцненню та добрий термічний контакт покриття з матеріалом основи. Глибина легованого шару залежить від потужності випромінювання та може становити 0,1...1,5 мм.

Широке розповсюдження для нанесення покриттів отримали методи лазерного наплавлення, особливо газопорошкового. Газопорошкове лазерне наплавлення (ГПЛН) відбувається шляхом подавання порошкового матеріалу з бункеру за допомогою інжекторного пристрою безпосередньо у зону впливу лазерного променя. На розміри та форму валиків, окрім енергетичних параметрів процесу наплавлення, впливають умови подачі порошку, його масові витрати, дистанція нанесення, кут нахилу вісі живильника до лазерного променя.

ТЕМА 10. НЕМЕТАЛЕВІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ (СИЛКАТНІ ЕМАЛІ; ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ; КОНВЕРСІЙНІ ПОКРИТТЯ; ГУМИРУВАЛЬНІ ПОКРИТТЯ)

Силікатні емалі. Їх отримують із силікатної шихти (молоте скло), яку наносять на підготовану поверхню метала (протравлену), а потім нагрівають до плавлення або розм'якшення і зчеплення з поверхнею. Серед неорганічних покриттів вони отримали найбільше розповсюдження. До їх складу входять: полевий шпат, кварц, бура, тугоплавкі оксиди (TiO_2 , BeO , ZrO_2 , MgO та ін). Покриття із емалі в основному наносять на сталь, рідше на чавун, мідь, латунь і алюміній.

Склоемалі ефективно захищають метал від корозії в багатьох середовищах. Високі захисні якості обумовлені їх практичною непроникністю для води та повітря, а також стійкістю при нормальних і підвищених температурах.

Основний недолік – чутливість до механічного пошкодження та розтріскування при термоударах. Основний вид руйнування – утворення в покритті сітки тріщин крізь які утворюється іржа.

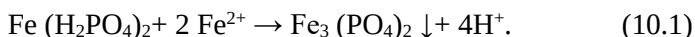
Покриття на основі в'язучих матеріалів. В основному це товстошарові облицьовувальні покриття на цементній основі. Їх переваги – низька вартість, відповідність коефіцієнта розширення до коефіцієнта сталі, простота отримання і ремонту. Цементні покриття підвищують корозійну стійкість поверхонь, тому що переводять їх у пасивний стан за рахунок високого значення показника рН ($\text{pH} \approx 12$). Товщина покриття 5...25 мм, товсті шари армують сіткою. Такі покриття використовують для захисту чавунних або сталевих відовідних труб. Покриття можуть знаходитись у експлуатації більше 60 років. Покриття такого типу також наносять на внутрішню поверхню резервуарів для води та нафти, ємностей для зберігання хімічних продуктів.

Покриття легко ремонтується, а невеликі пошкодження здатні «самозаліковуватися» продуктами корозії. Недолік – нестійкість до хімічного впливу та до термічних ударів.

Конверсійні покриття. До них належать захисні покриття, які отримують в результаті хімічної реакції безпосередньо на поверхні метала (фосфатні, оксидні, хроматні). За захисними властивостями

конверсійні покриття поступаються металевим, однак легкість нанесення, добра адгезія до металу зумовлюють їх широке розповсюдження. Найчастіше такі покриття наносять у поєднанні з покриттями інших типів, наприклад лакофарбовими.

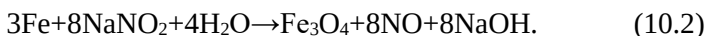
Фосфатні покриття отримують шляхом осадження на металеву поверхню нерозчинних фосфатів металу. Наприклад, фосфатування сталі проводять при температурі 98°C за наступною реакцією:



Фосфатні покриття пористі і не забезпечують надійного корозійного захисту. Їх використовують переважно як основу (грунт) під фарбу, яка гарантує добре зчеплення і зменшує корозійні процеси в місцях подряпин і інших дефектів. Також фосфатні покриття просочують мастилами або воском: це підвищує ступінь захисту від корозії, особливо якщо до них додати інгібітори.

Оксидні покриття створюють шляхом оброблення деталей розчинами окислювачів (концентровані розчини лугів, що містять нітрати або хлорати). Такі покриття мають синій, коричневий або чорний колір. Вони в основному складаються з Fe_3O_4 і також, як і фосфатні, не є надійним захистом від корозії. Ефект захисту підвищується при нанесенні на покриття шару мастила або воску з інгібіторами (стволу зброї).

Хімічне оксидування (вороніння) сталі проводять при температурі 135...145°C впродовж 30...90 хвилин за наступною реакцією:



При термічному оксидуванні сталі деталі, що нагріті до температури 450...470°C, занурюють у льняну олію, а при 300°C – до розплаву солей, який містить 55% NaNO_2 + 45% NaNO_3 . У першому випадку утворюється плівка чорного кольору, а в другому – синього.

Хроматні покриття на цинку отримують після занурення підготовленої металевої деталі на декілька секунд до розчину біхромату натрія (200 г/л), який підкислено H_2SO_4 (8 мл/л), при кімнатній температурі, а потім її промивають і просушують. Хромат

цинку надає поверхні жовтого кольору та захищає її від впливу конденсованої вологи. Строк служби цинку в атмосферних умовах при цьому збільшується.

Гумирувальні покриття. Під гумируванням розуміють нанесення на поверхню виробів, які потребують захисту, покриттів із натуральних або синтетичних каучуків. Це один з найбільш поширених способів захисту обладнання від корозії, кавітаційних, ерозійних і інших видів впливу, які призводять до руйнування матеріалів. Найбільш широко застосовується у хімічній промисловості, що обумовлено вимогами, які висуваються до матеріалів, з котрих виготовляють обладнання (стійкість до дії агресивних середовищ, еластичність, вібростійкість, водо- та газонепроникність і ін.).

Серійні гумирувальні матеріали виготовляють на основі натурального або синтетичного (ізопренового, хлоропренового, бутадієнового, бутадієнстирольного та ін.) каучуків. Гумирувальні суміші переробляють на каландрах у гумове полотно товщиною до 15 мм і застосовують для гумирування виробів методом листового обкладування. Гумові суміші на основі рідких каучукових складів використовують для гумирування невеликих вузлів і виробів складної конфігурації.

При використанні рідких гумирувальних розчинів отримують монолітні покриття з однорідними по всій поверхні фізико-механічними властивостями та хімічною стійкістю. Процес може бути механізований, що значно підвищує продуктивність. Рідкі синтетичні каучуки називаються олігомери. До недоліків відносять:

- висока вартість каучуків;
- неналежна стійкість до деяких органічних розчинників, мінеральних мастил і окислювачів.

ТЕМА 11. ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ (ЛАКОФАРБОВІ ПОКРИТТЯ; АНТИКОРОЗІЙНІ ГРУНТОВКИ; ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ІРЖІ)

Лакофарбові покриття. Лакофарбові матеріали – це рідкі або пастоподібні речовини, які при нанесенні тонким шаром на тверду поверхню утворюють покриття, що утримується за рахунок сил адгезії.

Лакофарбові покриття призначені: для захисту металів від корозії, а неметалів від зволоження та загнівання; надання поверхням спеціальних властивостей (електроізоляційних, теплоізоляційних), а також для надання виробам декоративного вигляду.

Основні переваги:

- порівняно низька вартість;
- відносна простота нанесення;
- легкість відновлення зруйнованого покриття;
- поєднання з іншими способами захисту;
- можливість отримання покриттів, які поєднують високі захисні властивості з привабливим виглядом.

Недоліки:

- низька термостійкість (150...200°C);
- невисока механічна міцність;
- недостатня стійкість до водних середовищ.

Розрізняють 3 основних види лакофарбових покриттів: масляні фарби, лаки і емалі.

Масляні фарби – це суспензії, які отримано з розтовкнених і помелених пігментів у мастилах та оліях, які достатньо легко сохнуть та слугують плівкоутворювальними речовинами. Пігменти надають фарбі відповідний колір і впливають на захисні властивості готового покриття. До них відносяться: оксид цинка, охра, свинцеві білила. До рослинних олій з метою прискорення процесу висихання додають сикативи (оксиди кобальта, марганця і ін.). Отриману суміш називають оліфою. Для підвищення міцності та стійкості покриттів у фарби вводять наповнювачі – тальк, каолін.

Лаки – це розчини природних або синтетичних смол у різних розчинниках. Після нанесення лака розчинник випаровується і утворюється міцна плівка. Розрізняють спиртові та олійні лаки.

Переваги: утворення блискучої поверхні, прискорений процес висушування.

Недоліки: мала адгезія до металів; крихкість покриття.

Емалі – розчини лаків у органічних розчинниках із додаванням пігментів. Емалі дешевше лаків і дають блискучі покриття. Розрізняють олійні емалі (на олійних лаках), глифталеві (на глифталевих лаках) і нітроемалі (на нітроцелюлозних лаках). Нітроемалі – матеріали, які швидко сохнуть. В останній час широко використовують синтетичні емалі на основі синтетичних смол, які вирізняються високими декоративними якостями, еластичністю, твердістю, атмосферостійкістю.

Лакофарбові покриття на поверхню виробів наносять наступними основними способами:

- нанесення щітками та пензлями;
- фарбування розпиленням (дуже висока продуктивність, процес може бути автоматизований). При розпиленні в електростатичному полі досягається висока рівноважність покриття, на 30...50% зменшуються витрати матеріала у порівнянні з нанесенням щітками;
- фарбування зануренням або обливанням (продуктивний і простий у виконанні спосіб) застосовують при використанні емалей, що містять олію. Для дрібних виробів процес нанесення проводять у спеціальних барабанах;
- накатування вальцями (використовується при нанесенні на плоскі поверхні листових матеріалів).

Природне сушіння триває до двох діб (при температурі 15...20°C), а в спеціальних камерах – 1...3 год (при T=100...110°C). Нанесення у декілька шарів забезпечує надійне перекриття пор, які утворюються при випаровуванні розчинника.

Антикорозійні ґрунтовки. При нанесенні на металеву поверхню забезпечують високу адгезію до металу і добрі захисні властивості. Це досягається за рахунок використання плівкоутворювальних компонентів; введенням спеціальних пігментів, які гальмують корозійний процес; застосуванням ПАР (поверхнево-активних речовин) та інших добавок.

Властивості покриття визначаються видом пігменту і плівкоутворювальної речовини. За електрохімічним механізмом дії пігменти поділяються на 3 групи:

- 1) пасивувальні, що сприяють пасивації металу;

- 2) ті, що утворюють з металом важкорозчинні з'єднання;
- 3) ті, що забезпечують катодний захист метала основи.

До першої групи належать хроматні пігменти і пігменти, які підлучують електроліт; до другої – фосфатні пігменти; до третьої – цинковий пил. Існують декілька типів ґрунтовок для метала:

Ґрунтовки, що пасивують (пасивувальні) разом з різними пігментами містять хромати та фосфати. При проникненні до шару ґрунтовки волога частково розчиняє ці пігменти та збагачується іонами CrO_4^{2-} , що сприяє пасивуванню метала. До таких ґрунтовок належать алкідні (ГФ-017, ГФ-031, ГФ-032); фенольно-олійні (ФЛ-03К; ФЛ-086); епоксидні (ЕП-076, ЕП-09Т, ЕФ-083); поліуретанові (УРФ-0110) та деякі інші.

Протекторні ґрунтовки забезпечують катодний захист металів завдяки високому вмісту металевих пігментів, котрі розчиняються і електрохімічно захищають метал основи. До протекторних належать епоксидні ґрунтовки ЕП-057 і ЕП-060.

Фосфатувальні ґрунтовки полегшують пасивацію метала, а також забезпечують значне покращення адгезії до чорних і кольорових металів наступних покривних шарів. При їх застосуванні, можна в багатьох випадках виключити попереднє фосфатування поверхні. До таких ґрунтовок належать ВЛ-02, ВЛ-05 і ВЛ-023.

Ізолювальні ґрунтовки – це покриття, які містять у якості пігментів залізний сурик, червоний залізоокисний пігмент, цинкові білила. Вони захищають метал від проникнення вологи шляхом ускладнення її дифузії крізь плівку. Однак опір таких плівок дифузії з часом зменшується, тому строк їх захисної дії незначний. До числа ізолювальних ґрунтовок належать алкідні ГФ-020, ГФ-021, ПФ-020, МС-067 та ін.

Перетворювачі іржі. Лакофарбові покриття надійно захищають поверхню тільки у випадку, якщо вона була попередньо очищена. Застосування механічних методів очищення поверхонь не дозволяє повністю видалити продукти корозії. У випадках, коли неможливо або недоцільно застосовувати ефективні способи очищення поверхонь, її підготування проводять без видалення продуктів корозії. Така підготовка включає нанесення на поверхні спеціальних ґрунтовок – перетворювачів іржі.

Перетворювачі іржі тільки хімічно взаємодіють з продуктами корозії, тому поверхню після їх використання потрібно ґрунтувати. Ґрунтовки-перетворювачі одночасно з перетворенням продуктів корозії утворюють на поверхні метала полімерну плівку, так як містять у своєму складі такі речовини.

Переваги:

1) Універсальний спосіб підготування поверхонь до фарбування. Найбільш придатний для підготування великогабаритних виробів (мости, опорні стовпи ліній електропостачання, трубопроводи).

2) Перетворюють продукти корозії у нерозчинні з'єднання, які утворюють захисний шар і які слугують основою для нанесення лакофарбових матеріалів.

Недоліки: не забезпечують такого терміну експлуатації, як захисні покриття, що нанесені на попередньо очищену за допомогою дробомету або піскомету поверхню.

Принцип дії. Більшість препаратів містить ортофосфорну кислоту і їх дія базується на перетворенні іржі (оксидів заліза) у фосфати заліза $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ або $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Ці первинні фосфати водорозчинні, тому для підвищення водостійкості до складу перетворювачів іржі додають комплексоутворювальні речовини – жовту або червону кров'яну сіль. Жовта кров'яна сіль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ здатна реагувати з фосфатами заліза (III), перетворюючи їх у нерозчинну «берлінську блакить (лазурь)» $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; фосфати заліза (II) реагують з червоною кров'яною сіллю $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перетворюючись у нерозчинну «турнбулеву синь» – $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Необхідною умовою застосування перетворювачів іржі є відсутність окалини, рихлої іржі або у вигляді шаруватих виділень, жирових забруднень. Вони призначені для оброблення шарів продуктів корозії товщиною до 100 мкм. Застосовуються тільки у випадках, коли неможливо або економічно недоцільно використовувати методи очищення поверхонь від продуктів корозії перед нанесенням лакофарбових покриттів.

На сьогодні випускаються наступні перетворювачі іржі та ґрунтовки-перетворювачі:

— ґрунтовка-перетворювач ВА-0112 (полівінілацетатна дисперсія, пігменти, H_3PO_4);

— перетворювач іржі №3 (H_3PO_4 +цинковий пил);

— перетворювач іржі П-ІТ (буванол, H_3PO_4 , танін, ацетон).

ТЕМА 12. ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ТЕРМОПЛАСТІВ (ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНІ, ПОЛІЕТИЛЕНОВІ)

Одним із доволі розповсюджених методів захисту є напилення пластичних мас. Цей метод використовують як для ремонту поверхні різних деталей, так і для захисту металевих виробів від корозії. В таких виробках висока механічна міцність і жорсткість, що характерна для металів, доповнюється добрими антикорозійними та антифрикційними, зносостійкими, електроізоляційними, антиадгезійними та декоративними властивостями, котрі є візитівкою пластмас.

Полімерні матеріали при ремонті машин застосовують з наступною метою: відновлення розмірів зношених деталей, ремонту тріщин і пробоїн, зміцнення різьбових з'єднань і нерухомих посадок, антикорозійного захисту, склеювання деталей і матеріалів, герметизації зварних, клепових і різьбових з'єднань, а також для виготовлення деталей. Також методом напилення отримують декоративні; електро-, тепло- і звукоізоляційні покриття по металу, бетону, склу, кераміці. Трудомісткість методу менша за трудомісткість отримання захисних лакофарбових покриттів у 2...3 рази, гальванічних – в 5...10 разів.

Полімерні покриття можна наносити на поверхню виробів із різних металів. Різноманітність їх позитивних властивостей пояснюється високою адгезією до металевої поверхні, високою міцністю та стійкістю до зовнішніх впливів, широкою гамою кольорів, можливістю отримати покриття різної щільності та товщини фарбового шару. Економічність покриттів або порошкових фарб забезпечується відсутністю розчинників.

Порошкові фарби – це тверді дисперсні композиції, до складу яких входять плівкоутворювальні полімери, затверджувальні речовини, пігменти, наповнювачі та добавки для досягнення певної мети.

Існують дві великі групи порошкових фарб залежно від типу плівкоутворення: термопластичні та термореактивні. Порошкові фарби, що виготовлені на основі термопластичних плівкоутворювальних речовин, формують покриття без хімічних перетворень, за рахунок плавлення та сплавлення частинок і

охладження розплавів. Плівки, що з них отримують, термопластичні та доволі часто здатні розчинятися. Склад таких фарб відповідає складу вихідного матеріалу. До цієї групи відносяться порошкові фарби на основі полівінілбутиралу, поліетилену, полівінілхлориду, поліамідів.

Порошкові фарби на основі полівінілбутиралу використовують як захисто-декоративні, електроізоляційні, бензо- і абразивостійкі для фарбування об'єктів всередині приміщень. Такі покриття витримують вплив водяних і солевих середовищ при кімнатній температурі.

Полівінілхлоридні фарби утворюють покриття, що стійкі до дії засобів для миття, атмосферостійкі. Ці фарби використовують при фарбуванні об'єктів, що знаходяться всередині приміщень.

Дуже розповсюджені поліамідні порошкові склади. Покриття, що утворені ними, мають привабливий зовнішній вигляд, високі твердість і міцність; вони стійкі до зношування та впливу розчинників. Поліамідні порошкові фарби використовуються як для внутрішніх, так і для зовнішніх робіт.

Порошкові фарби на основі поліолефінів (поліетилену, поліпропілену) призначені в основному для захисту поверхонь, так як мають добрі фізико-механічні, антикорозійні та електроізоляційні властивості. Ними фарбують вироби з дроту, труби, акумуляторні баки, кронштейни, склотару, складові частини пральних і машин для миття посуду, металеві меблі. Значний недолік таких покриттів – нахил до розтріскування, а також не дуже висока атмосферостійкість.

Основними представниками органічних полімеризаційних полімерів є поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліфторетилен (фторопласт), полістирол і органічне скло.

Поліетилен – синтетичний полімер, що отримують при полімеризації етилену, котрий являє собою газоподібну хімічну сполуку. Поліетилен має наступні цінні властивості: волого- та газонепроникливий, не вбирає у себе воду, еластичний у широкому інтервалі температур, стійкий до дії кислот і лугів, характеризується дуже добрими діелектричними властивостями.

Поєднання високої хімічної стійкості, задовільних механічних властивостей з технологічністю перероблення (переробляється усіма відомими методами: литтям під тиском, механічною обробкою, вакуум-формуванням, зварюванням та ін.) і низькою вартістю

визначає його широке застосування в машинобудуванні, радіотехніці, хімічній промисловості.

Виходячи з умов полімеризації (тиску, виду каталізатора, температури) отримують поліетилен високого тиску (ПЕВТ) і низького тиску (ПЕНТ). Поліетилен низького тиску більш міцний, ніж поліетилен високого тиску, і за механічною міцністю до двох разів перевищує його. ПЕНТ використовують для виготовлення труб, шлангів, листів, плівок, деталей радіоапаратури, різних ємностей. Литтям під тиском виготовляють вентилі, крани, зубчасті колеса, що працюють при малому навантаженні. ПЕВТ використовують як пакувальний матеріал у вигляді плівки або у вигляді неруйнівної тари (пляшки, ящики, каністри).

Покриття на основі ПЕ мають стійкість до вологи і агресивних середовищ при температурах до 60°C. При кімнатній температурі ПЕ не розчиняється у розчинниках, однак при температурах вище 70°C розчиняється у деяких вуглеводневих речовинах. Не діють на ПЕ наступні кислоти: HCl, HF, H₃PO₄, H₂SO₄, розведена HNO₃, розведена хромова. При температурах вище 60°C H₂SO₄ і HNO₃ руйнують ПЕ.

Недоліки ПЕ – старіння під дією сонячних променів, повзучість (під статичним навантаженням), утворення тріщин у навантажених виробках, вогнебезпека, низькі міцність і температура експлуатації.

Листами з ПЕ футерують ємності для агресивних середовищ. Плівка з ПЕ – ізоляційний і підшаровий елемент у будівництві. Липкими стрічками з ПЕ захищають трубопроводи.

Полівінілхлорид (ПВХ) отримують полімеризацією газоподібного етилену, що містить хлор. ПВХ містить до 60 % атомів хлору, що надає йому здатність не займатися та не горіти. Густина ПВХ перевищує у 1,5 рази густину поліетилену, що свідчить про високу щільність пакування макромолекул ПВХ, тому у порівнянні з поліетиленом він має більш високу міцність і низьку пластичність.

Для полегшення перероблення полімеру у виробі до його складу додають пластифікатори. Полівінілхлорид, що змішаний з пластифікатором, називають пластиком ПВХ. Висока пластичність пластика ПВХ дозволяє формувати з нього деталі інтер'єру автомобіля, отримувати штучну шкіру, застосовувати у виробництві лінолеуму.

Покриття на основі ПВХ мають відносно низьку вартість сировини, відрізняються легкістю нанесення та добрими фізико-механічними властивостями. Випускають жорсткий ПВХ (непластифікований) – вініпласт – і м'який (пластифікований) – пластикат. Вініпласт хімічно більш стійкий але використовується не дуже часто. Основний недолік – низька тепло- та морозостійкість.

Пластикат використовується частіше; він легко формується, добре зварюється. Пластифікатори (найчастіше фталати) підвищують еластичність і морозостійкість пластиката. Він добре опирається дії води, розведеним кислотам і лугам. При нанесенні покриттів обов'язково ґрунтування поверхні клеями на основі фенольних і епоксидних смол, так як пластифікатор знижує адгезію. Пластикат застосовують при захисті металевого, залізобетонного і бетонного хімічного обладнання, будівельних конструкцій і споруд, як у якості самостійного покриття, так і у вигляді підшару під футеровку.

Основними недоліками пластикату ПВХ є різке зниження його міцності при температурі більше 60°C і незворотня деформація при тривалому впливі навантаження.

Перевагами вініпласту є високі механічні властивості та хімічна стійкість, технологічність перероблення у вироби, оброблюваність різанням.

Робоча температура вініпласту від 0 до +40°C, при різких коливаннях температури він коробиться, а при нагріванні вище 40°C втрачає міцність та жорсткість. При низьких температурах вініпласт стає крихким. Він не горить, але при температурі 120...140°C починає пом'якшуватися, що дозволяє виконати його зварювання. Вироби з нього виготовляють пресуванням або штампуванням при температурі 130°C, а також механічним обробленням.

Також для протикорозійного захисту у якості покриттів використовують і інші найбільш хімічно стійкі матеріали: поліпропілен, фторопласти, полістирол, органічне скло.

Поліпропілен – синтетичний полімер, що отримують полімеризацією пропілену, котрий є горючим газом. Він характеризується температурою плавлення ~170°C. У порівнянні з поліетиленом відрізняється більш високою ударною в'язкістю, міцністю, зносостійкістю; має високі діелектричні властивості, низьку паро- і газопроникність, стійкий до впливу гарячої води та лугів, але має низькі термо- та світлостійкість. Використовують при

виготовленні труб, плівок, акумуляторних баків, електроізоляційних покриттів, точних деталей машин (завдяки малій усадці), предметів домашнього вжитку, волокон та ін.

Поліфторетілен (фторопласт) – продукт полімеризації поліетилену та його похідних, що містять фтор. Фторопласт являє собою м'який, слизький на дотик полімер з відтінком сірого кольору.

Перевагами фторопластів є висока стійкість до дії агресивних середовищ, в тому числі сильних кислот і лугів, за виключенням плавикової (HF кислоти). Фторопласти термостійкі – температура їх інтенсивного окислення складає 400°C. Фторопласти деяких марок мають унікальні антифрикційні властивості, зносостійкі в умовах тертя без підводу мастильного матеріалу.

Найбільше використання в промисловості отримали непрозорі для світла фторопласт-4 та фторопласт-3.

Фторопласт-4 хімічно абсолютно стійкий. Піддається дії тільки розплавам солей лужних металів та фтору при високих температурах. Коефіцієнт тертя фторопласту-4 в сім разів нижчий за коефіцієнт тертя полірованої сталі, що забезпечує його використання в машинобудуванні для деталей, що працюють в умовах тертя, без застосування змащення. Фторопласт-4 працює в інтервалі температур -250...+260 °C. Його використовують для виготовлення конденсаторних і електроізоляційних плівок, антифрикційних матеріалів; вкладишів підшипників, що самозмащуються, деталей ущільнень (прокладок, набивального матеріалу, що працюють в умовах агресивних середовищ); труб, гнучких шлангів, кранів, тари харчових продуктів та ін.

Фторопласт-4 не переробляється у вироби звичайними для термопластів методами, тому що не переходить до в'язкотекучого стану. Вироби отримують шляхом пресування його порошків з наступним спіканням при температурі 350...370°C. Фторопласти використовують для захисту поверхонь металу від впливу агресивних середовищ. Для цього на поверхню деталі наносять суспензію, що містить порошок фторопласта, а фіксують і закріплюють нанесений шар за допомогою операції спікання.

Для виготовлення плівок, лаків, волокон, тканин, захисних покриттів використовують фторопласт-3, котрий при нагріванні до температури 210°C пом'якшується та плавиться, що дає змогу переробляти його методом лиття під тиском у відповідну продукцію.

Полістирол отримують шляхом полімеризації стиролу – органічної рідини, котра є продуктом хімічної взаємодії етилену та бензолу. Полістирол являє собою тверду прозору речовину з густиною, що близька до густини води. Він добре розчиняється у багатьох органічних розчинниках, однак хімічно стійкий у середовищі більшості кислот і лугів. Висока хімічна стійкість дозволяє використовувати полістирол для облицювання стін хімічних лабораторій. Полістирол фізіологічно не шкідлив, тому широко використовується у будівництві у якості внутрішнього облицювального матеріалу та зовнішнього покриття побутових приборів.

До основних недоліків полістиролу слід віднести його крихкість і низьку теплостійкість; вироби з нього працездатні при нагріванні тільки до 60°C. Для усунення цих недоліків полістирол використовують в процесі сополімеризації з іншими полімерами (процес сумісної полімеризації мономерів). Наприклад, сополімеризація стиролу з каучуком підвищує ударну в'язкість полістиролу до 5 разів.

Органічне скло є продуктом полімеризації ефірів метакрилової кислоти. Найбільше застосування отримало органічне скло на основі поліметилметакрилату.

Органічне скло являє собою прозорий безкольоровий полімер, що стійкий до дії світла та атмосферного середовища.

Переваги. Органічне скло пропускає більше 70% ультрафіолетових променів сонячного світла, а звичайне силікатне скло – менш 1%. За температури більше 90°C полімер стає пластичним і легко піддається обробленню тиском. Це дозволяє використовувати органічне скло при виготовленні великогабаритних прозорих виробів, що знаходять застосування в авіаційній промисловості. Деталі з органічного скла легко піддаються клеюванню клеєм, що являє собою його розчин у органічному розчиннику, наприклад у дихлоретані. Деталі з органічного скла піддаються зварюванню при наложенні тиску на поверхні, що з'єднують, попередньо нагріті до 150°C. Полімер добре обробляється різанням, легко шліфується. Це дозволяє широко використовувати органічне скло в оптичній промисловості.

Під дією електричної дуги полімер виділяє велику кількість газів, котрі гасять електричний розряд. Ця властивість

використовується в електротехнічній промисловості у якості матеріалу для гасіння електричної дуги.

Недоліки. Використання органічного скла обмежено низькими абразивною та теплостійкістю. Вироби з органічного скла працездатні до 60°C, а при контакті з полум'ям воно горить яскравим вогнем. Органічне скло розчиняється у дихлоретані, а також інших органічних розчинниках і не має хімічної стійкості в середовищі кислот і лугів.

Органічне скло використовують для виготовлення санітарно-технічного обладнання, фонарів, теплиць, деталей приборів керування.

ТЕМА 13. ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ РЕАКТОПЛАСТІВ (ЕПОКСИДНІ, ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНІ, ПОЛІЕФІРНІ, ФУРАНОВІ)

У багатьох композитах, у якості матриці для зв'язування розрізнених частинок наповнювача та інших компонентів у єдиний моноліт, використовують поліконденсаційні полімери. За деякими поліконденсаційними полімерами, що були відомі ще задовго до появи науки про полімери, збереглося та широко використовується колишня назва – смола.

Композиції із реактопластів з введеними до них каталізаторами, інгібіторами та речовинами, що сприяють твердінню, наносять на поверхні у вигляді суспензій, паст і мастик, листових обкладочних матеріалів, сухих порошоків. Після цього виконується твердіння матеріалу покриття за рекомендованим режимом.

Композиція, що наноситься, містить у собі: смолу, низько- або високотемпературні речовини для твердіння, пластифікатори, розчинники (для зменшення початкової в'язкості) та наповнювачі (для підвищення міцності, зносостійкості, теплостійкості, зниження усадки).

Фенолформальдегідні полімери отримали широке промислове використання. З початку XX століття і по теперішній час вони залишаються найбільш затребуваною матрицею композитів. Дані полімери отримують поліконденсацією фенолу та формальдегіду. Термореактивний фенолформальдегідний полімер називають **бакелітом**, що виробляють у рідкому та твердому стані. Бакеліт добре розчиняється в органічних розчинниках. Ця властивість використовується при виробництві електроізоляційних лаків.

Порошок бакеліту входить до складу так званої прес-маси, що утворює після її оброблення тиском полімерну матрицю композиційного матеріалу. Окрім бакеліту до складу прес-маси входять різні мінеральні та органічні наповнювачі зернистої або волокнистої будови. Композиційні матеріали на фенолформальдегідному зв'язувальному полімері називають фенопластами. Широко відомими представниками фенопластів є текстоліт, гетинакс, азботекстоліт і деревно-шаруваті пластики.

Текстоліт – шаруватий полімерний матеріал, в котрому у якості наповнювача використовують бавовняну тканину, а в якості

зв'язувальної речовини – фенолформальдегідну смолу. Текстоліт характеризується відносно високою механічною міцністю, малою густиною, високими антифрикційними властивостями, високою стійкістю до вібраційних навантажень, зносостійкістю і добрими діелектричними властивостями.

Текстоліт знайшов широке застосування як замінювач кольорових металів для вкладишів підшипників ковзання; для виготовлення зубчастих шестерен та інших технічних виробів у автота авіабудуванні. Із електротехнічного текстоліту виготовляють деталі електроустановок, що працюють на повітрі та у трансформаторному мастилі, а також мають підвищену міцність.

Гетинакс – це шаруватий полімерний матеріал, що виготовляють гарячим пресуванням листів паперу, котрі просочені фенолформальдегідною смолою. Він має високі діелектричні властивості, однак меншу, ніж текстоліт, механічну міцність.

Гетинакс використовують для виготовлення ізоляторів електрообладнання, декоративних матеріалів для оздоблювальних робіт, а також деталей радіоапаратури, втулок, шестерен, плат та ін.

Азботекстоліт – це шаруватий полімерний матеріал, що виготовляють гарячим пресуванням азбестової тканини, котра просочена фенолформальдегідною смолою. З метою підвищення міцності та теплопровідності азбестову тканину додатково армують мідною проволокою. Азботекстоліт стійкий до різких коливань температури та вологості, характеризується високими фрикційними, електро- та теплоізоляційними властивостями. Однак для попередження руйнування азбесту азботекстоліт не слід піддавати дії температури більше 370°C. З азботекстоліту виготовляють фрикційні накладки для гальмівних колодок та дисків зчеплення.

Фенолформальдегідні полімери також широко використовують у якості зв'язувального компоненту при виготовленні деревостружкових і дерево-волокнистих плит, фанери, абразивного інструменту, фрикційних виробів та ін.

Покриття на основі фенолформальдегідних смол наносяться із смол резольного (розгалужені молекули) або новолачного (лінійні молекули) типів. Резольні смоли твердіють при нагріванні самостійно, а новолачні потребують речовини, яка визиває твердіння (формальдегід або гексаметилендіамін). Тверді смоли не плавляться, не розчиняються, мають високу теплостійкість, зберігають міцність

при температурах до 250...280°C, а при температурі вище 280°C починають деструктувати. У воді злегка набухають, стійкі до кислот (окрім концентрованої H_2SO_4 , HNO_3 і хромової). У лугах і кип'ячих фенолах розчиняються.

Епоксидні полімери отримують поліконденсацією фенолу та продукту хімічної взаємодії гліцерину з пропіленом. Промислове виробництво епоксидних полімерів було організовано у середині XX століття. Доля цих полімерів у загальному об'ємі виробництва полімерів становить ~1,5%. В основному епоксидні полімери (до 90%) використовують у якості зв'язувальної речовини при виготовленні композиційних матеріалів конструкційного призначення. Це пов'язано з підвищеними механічними властивостями епоксидних полімерів і доброю їх адгезією з наповнювачем.

Додавання до епоксидної смоли затверджувача призводить до формування просторової об'ємної сітки макромолекул полімеру, внаслідок чого термопластичний епоксидний полімер перетворюється у термореактивний. В твердому стані епоксидні смоли поєднують високі міцнісні властивості, хімічну стійкість і теплостійкість (до 150°C).

До конструкційного недоліку епоксидних смол відносять їх крихкість. Даний недолік з успіхом долають шляхом модифікування епоксидних смол іншими полімерами та вибором відповідного типу затверджувача. Найбільш відомі композиційні матеріали на основі епоксидних смол – скло- та вуглепластики.

Склопластики – полімерні композиційні матеріали, в котрих у якості наповнювача використовують волокна зі скла, а у якості зв'язувальної речовини – епоксидну смолу. Густина склопластиків становить 1800...2000 кг/м³, що в 1,5...2,0 рази менше, ніж у скла. При цьому їх міцність в 5...10 разів вища, ніж у скла ($\sigma_{\text{с}}$ ~ 1000 МПа). Вони мають високу демпфувальну здатність, добре працюють при вібраційних навантаженнях, впродовж тривалого часу витримують температуру 200...400°C, а короткочасно (~ 10 с) – декілька тисяч градусів.

Склопластики використовуються як конструкційний матеріал у вигляді силових елементів в авіаційній та ракетній техніці, в машинобудуванні та залізничній галузі. З них виготовляють кузова і кабіни автомобілів, автоцистерни, залізничні вагони, різні кожухи та захисні загородження, вентиляційні труби, контейнери та ін. В

будівництві їх використовують у вигляді плоских або хвилястих листів для забезпечення світлопрозорої кровлі промислових споруд і будівель, теплиць і оранжерей, оболонок і куполів, виробів коробчастого або трубного перерізів, у якості віконних і дверних блоків, форм для виготовлення бетонних і залізобетонних виробів та ін.

Вуглепластики – полімерні композиційні матеріали, в котрих у якості наповнювача використовують вуглецеве (карбонове) волокно, а як зв'язувальна речовина – епоксидна смола. Густина вуглепластиків становить 1450 кг/м^3 . Вони характеризуються високою міцністю, жорсткістю і малою питомою масою. Вуглепластики значно міцніші за сталь і легші.

Вуглепластики використовують в авіаційній техніці (лопасті гвинтів), в автомобілебудуванні (бампери, пороги, двері, капоти та ін.), для виготовлення спортивного інвентарю (велосипеди, хокейні клюшки, лижі, палки, весла, леза ковзанів, риболовні вудилища), в побуті (корпуса телефонів, ноутбуків та ін.).

Покриття на основі епоксидних смол піддаються твердінню під дією діамінів і поліамінів. Усадка при твердінні незначна, виділення сторонніх продуктів не відбувається. Покриття мають відмінну адгезію, добрі фізико-механічні властивості та стійкість до кислот і лугів. Використовуються для захисту габаритного хімічного обладнання та споруд, транспортних засобів.

Недолік – висока токсичність (за рахунок діамінів і особливо поліамінів).

Поліефірні смоли являють собою розчини у стиролі неконцентрованих поліефірів, дікарбонових кислот і багатоатомних спиртів. Застосовуються для протикорозійного захисту. Твердіння відбувається при нагріванні або під дією стверджувальних речовин (фталевий або малеїновий ангідрид). Стійкі до мінеральних і органічних кислот, нафтопродуктів, розчинників. Піддаються гідролізу, особливо у лужному середовищі. На їх основі виготовляють різні лаки і антикорозійні мастики.

Вид полімерів на основі поліефірних смол, що найбільш широко використовують, відомий під назвою лавсан. Його застосовують для виробництва синтетичних волокон, гнучких плівок, високоміцної електроізоляції дротів та ін. Інші види поліефірів широко використовують у якості дешевої зв'язувальної речовини для

виготовлення склопластиків, санітарно-технічних виробів, клеїв, фасадних фарб і лаків.

У твердому стані поліефіри характеризуються високою водостійкістю, добре опираються впливу мастил, кислот і багатьох органічних розчинників, однак вони менш стійкі в лужному середовищі. Поліефіри є добрими діелектриками. Деякі види поліефірних смол мають високу світлопропускну здатність і можуть забарвлюватися у різні кольори. За адгезійною міцністю до скляного волокна та за теплостійкістю поліефіри поступаються епоксидним смолам. Робоча температура експлуатації поліефірів не перевищує 100°C, тому склопластики на їх основі використовують переважно у будівництві у якості ненавантажених конструкцій і для виготовлення деталей електротехнічного призначення.

Поліуретан отримують шляхом поліконденсації ізоціанатів з багатоатомними спиртами та з простими або складними поліефірами.

Поліуретани відрізняються великим різноманіттям властивостей. Залежно від виду вихідної сировини та технологічних параметрів процесу поліконденсації отримують термопластичні та термореактивні різновиди поліуретанів, котрі можуть бути як еластичними, так і жорсткими. Загальні властивості поліуретанів: стійкість до вібрацій, добра демпфувальна здатність, бензо- і мастилостійкість, низьке водопоглинання. Вони можуть експлуатуватися в широкому діапазоні температур – 60...+ 150°C. Автомобільна промисловість займає перше місце за використанням поліуретану.

Велику групу на основі епоксидних і поліефірних смол, акрилатів, поліуретану складають порошкові фарби. Вони добре підходять для фарбування виробів, що продукує машинобудування, якщо від покриття вимагають твердість, стійкість і високі декоративні властивості.

Епоксидні фарби механічно міцні, мають добру стійкість до розчинників і гарну адгезію, однак при перегріві жовтіють. Під впливом ультрафіолетового опромінювання поверхневий шар руйнується та становиться крейдоподібним.

До складу епоксидно-поліефірних порошкових фарб входять епоксидні та поліефірні плівкоутворювальні речовини, котрі реагують один з одним при затвердінні. Ці фарби мають менший нахил до змін кольору і витримують більш високі температури. Поліефірні

порошкові фарби добре підходять для фарбування об'єктів зовні, так як на відкритому повітрі їх верхній шар не руйнується.

Поліуретанові фарби надають покриттям стійкий блиск. Їх використовують для захисту виробів, що піддаються тертю, абразивному зношуванню. Крім того, ці фарби надають поверхні особливий декоративний ефект – текстуру жатого шовку. Поліуретанові покриття мають високу стійкість до: атмосфери, води, рідкого палива, мінеральних мастил, розчинників.

Акрилатні порошкові фарби використовують при фарбуванні предметів, що піддаються впливу зовні. Вони стійкі до лугів і мають добру термостійкість. Покриття тривалий час зберігають глянець і колір.

Для виготовлення порошкових фарб необхідно використовувати плівкоутворювальні речовини з визначеними властивостями:

- достатньо низькою в'язкістю розплаву;
- оптимальним поверхневим натяженням;
- молекулярною масою у межах від 1500 до 3000;
- визначеною температурою текучості, плавлення, скловання,

ступенем кристалічності;

- оптимальним числом функціональних груп та ін.

Поліаміди отримують в процесі поліконденсації капролактама, що виробляють з фенолу.

Найбільш відомі поліаміди – капрон і нейлон. Зносостійкість капрону у декілька разів вища, ніж сталі, чавуну та деяких кольорових металів.

Найкращими антифрикційними властивостями характеризується капрон з додаванням 3...5 % графіту. Капрон добре обробляється різанням, склеюється та зварюється; для виготовлення деталей широко використовують метод лиття під тиском.

Поліаміди мають високу міцність, добре протистоять ударним і вібраційним навантаженням, характеризуються гарними антифрикційними і діелектричними властивостями, хімічно стійкі до впливу мастил, бензину, спиртів, лужних середовищ; можуть працювати в тропічних умовах.

Властивості поліамідів переносяться на вироби з них, такі як шестерні, привідні ремені, мастило- та бензопроводи, ротори насосів і турбобурів; деталі електротехнічного та медичного призначення,

вузлів тертя та ін. З поліамідного волокна виготовляють корд для шин, буксирні канати, риболовні приспособи та ін.

До недоліків поліамідів слід віднести їх здатність до старіння.

Фуранові смоли утворюються з реакційно здатних з'єднань фурана та його похідних. Характеризуються високою хімічною стійкістю до кислот і лугів, теплостійкістю (до 300...500°C), доброю адгезією до металів, бетону, кераміки та інших матеріалів. Перспективні у якості матеріалів для захисних покриттів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дубовий О.М. Технологія газотермічного і вакумно-конденсаційного нанесення покриттів: Підручник / О.М. Дубовий, А.А. Карпеченко, М.М. Бобров. – Миколаїв: видавець Торуба В.В., 2018. – 202 с.
2. Похмурський В.І. Електродугові відновні та захисні покриття / В.І. Похмурський, М.М. Студент, В.М. Довгунік, Г.В. Похмурська, І.Й. Сидорак. – Львів: Національна академія наук України, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка, 2005. – 192 + вклейка 8 с.
3. Дубовий О.М. Технологія напилення покриттів: Підручник / О.М. Дубовий, А.М. Степанчук. – Миколаїв: НУК, 2007. – 236 с.
4. Корж В.М. Нанесення покриття: Навч. посібник / В.М. Корж, В.Д. Кузнецов, Ю.С. Борисов, К.А. Ющенко; за ред. К.А. Юценка. – К.: Арістей, 2005. – 204 с.
5. Збожна О.М. Основи технології: Навчальний посібник / О.М. Збожна. – Тернопіль: Карт-бланш, 2002. – 486 с.
6. <http://ena.lp.edu.ua/bitstream/ntb/36387/1/Pokryttya-u-pryladobud.pdf>
7. <http://ena.lp.edu.ua:8080/bitstream/ntb/39449/3/Kontrol-pokryttya.pdf>
8. <http://www.univer.kharkov.ua/images/redactor/news/2013-06-21/beresnev.pdf>
9. <http://www.nanoindustry.su/journal/article/2717>
10. <https://metallizator.com.ua/nanesenie-pokritiy>
11. <http://pminstitute.by/produce/materialy>