

3. Получить одинаковые значения микротвердости 1000–1050HV_{0,1/10} по всей толщине карбидной зоны цементованного слоя.

Литература

1. Ляхович, Л.С. Влияние хрома на глубину и свойства цементованного слоя низкоуглеродистой стали / Л.С. Ляхович, Л.Г. Ворошнин, А.Н. Ростовцев // *Металловедение и термическая обработка металлов: сб. науч. тр.* – М.: МиТОМ. – 1975. – № 8. – С. 9–12.
2. Барский, Л.А. Проблемы планирования эксперимента / Л.А. Барский, Ю.Б. Рубинштейн. – М.: Наука, 1969. – 275 с.
3. Рузинов, Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов / Л.П. Рузинов. – М.: Химия, 1972. – 200 с.
4. Горский, В.Г. Планирование промышленных экспериментов / В.Г. Горский, Ю.П. Адлер. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.
5. Стефанович, В.А. Исследование процесса многокомпонентного насыщения углеродом и металлами стали 45 / В.А. Стефанович, С.В. Борисов, Е.С. Серегина // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск: Бел. наука, 2006. – Вып. 30. – С. 115–121.
6. Ляхович, Л.С. Карбохромирование стали / Л.С. Ляхович, Э.Д. Щербаков // *Металловедение и термическая обработка металлов: сб. науч. тр.* – М.: МиТОМ. – 1974. – № 10. – С. 11.

УДК 621.785.539

Л.А. АСТРЕЙКО, канд. техн. наук (БНТУ)

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

Основными эксплуатационными характеристиками защитных покрытий являются антикоррозионные свойства, устойчивость к абразивному изнашиванию и высокая степень сцепления покрытия

с подложкой (поверхностью обрабатываемого изделия). Основным фактором, влияющим на комплекс получаемых свойств, является строение покрытия. Механизм получения диффузионных покрытий позволяет получить защитные покрытия, состоящие из интерметаллических фаз, что изначально дает преимущество в использовании такого рода покрытий в различных сферах деятельности. Диффузионные цинковые покрытия по сравнению с гальваническими и металлизационными имеют более прочную (диффузионную) связь с защищаемым металлом, а постепенное изменение концентрации цинка по толщине покрытия обуславливает менее резкое изменение его свойств.

Диффузионным способом можно получить безпористые цинковые покрытия, что позволяет наносить на изделия цинковые покрытия небольшой толщины, например, 25–30 мкм. При горячем цинковании при нанесении тонких покрытий (до 30 мкм) требуется очень тщательная предварительная подготовка поверхности изделия, и все равно остается вероятность образования в покрытии различных несплошностей, что резко снижает защитную способность. Гальванические цинковые покрытия отличаются большой пористостью, особенно если слой этих покрытий небольшой толщины. Поэтому эти покрытия пропитывают различными органическими составами.

В диффузионном цинковом покрытии, полученном путем химико-термической обработки в порошковых смесях на основе цинка при температурах около 450 °С и продолжительностью обработки до 5 ч. четко наблюдаются, в основном, две фазы: Г-фаза, представляющая собой тонкий (до 5 мкм) слой, расположенный непосредственно на поверхности покрываемого изделия и следующая за этим слоем δ -фаза.

Г-фаза, являясь интерметаллическим соединением с содержанием железа до 28 %, с одной стороны граничит с твердым раствором цинка в железе (α -фазой), а с другой – с δ -фазой (δ -фаза – интерметаллическое соединение с содержанием железа в нем от 7 до 11,5 % (рисунок 1)). По результатам рентгеноструктурного анализа цинковых покрытий, полученных в насыщающих средах с содержанием цинка более 60 %, установлено наличие на поверхности оцинкованных изделий из углеродистой стали следов ζ -фазы. Причем эта фаза

не располагается по всей обработанной поверхности. Примерная схема диффузионного цинкового покрытия приведена на рисунке 1, представлена авторами в работе [1] и характеризует термически обработанную горячеоцинкованную сталь, что, в свою очередь, может свидетельствовать о корреляции структур получаемых покрытий после вышеуказанных обработок.

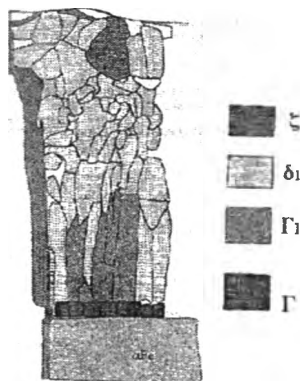


Рисунок 1 – Схема цинкового покрытия, полученного диффузионным методом [1]

Известно [2], что на гальванических, металлизационных цинковых покрытиях образуются рыхлые, легко удаляемые (дождем, ветром, движущейся водой и др.) продукты коррозии, что способствует дальнейшему протеканию коррозионного процесса и разрушению слоя покрытия. На диффузионных цинковых покрытиях, полностью состоящих из железоцинкового сплава, в эксплуатационных условиях при воздействии агрессивной среды образуются плотные слои из продуктов коррозии, которые обладают защитными свойствами и предохраняют нижележащие слои покрытия от разрушения (эффект самозащиты).

Анализ продуктов коррозии после ускоренных коррозионных испытаний в среде 3%-го водного раствора NaCl подтвердил образование на образцах с диффузионным цинковым покрытием плотных, прочно сцепленных и трудноудаляемых с поверхности образцов соединений.

Анализ процессов термодинамики коррозионных электрохимических процессов [3] показывает, что на поверхности любого металла, находящегося в электролите, возникают короткозамкнутые гальванические элементы, для работы которых требуется разделение поверхности на катодные и анодные участки. Причинами возникновения электрохимической неоднородности могут быть:

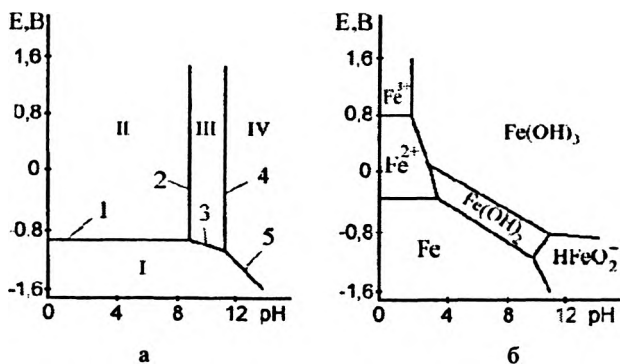
- различная концентрация твердого раствора (что можно заметить на примере ζ -фазы на поверхности покрытия, полученного в порошковых средах);

- наличие несплошных оксидных пленок, пористость защитных пленок, или, возможно, неравномерное распределение на поверхности продуктов коррозии;

- неоднородность жидкой фазы (различие в концентрациях собственных ионов металла в электролите, различных солей, ионов водорода, кислорода и других окислителей);

- различие температур на участках поверхности металла, неравномерное распределение внешнего электрического поля, неодинаковая освещенность поверхности металла и т.п.

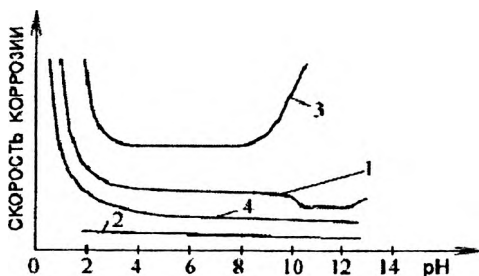
Одним из таких важных внешних факторов является кислотность рабочей среды. Следует отметить тот факт, что применение цинкового покрытия как антикоррозионного неэффективно (или нерационально) для нейтральных сред (рисунки 2 и 3).



а – для цинка; б – для железа [3]

I – область термодинамической устойчивости; II, IV – области коррозии;
 III – область пассивности

Рисунок 2 – Диаграммы Пурбе



1 — железо; 2 — благородные металлы; 3 — цинк и алюминий;
4 — никель и кадмий

Рисунок 3 — Влияние pH раствора на характер зависимости скорости коррозии для различных металлов [3]

Таким образом, в области II устойчив ион цинка, в области IV — ион цинката. Пассивность цинка в области III обусловлена образованием пленки нерастворимого гидроксида $Zn(OH)_2$. Для железа (рисунок 2, б) также обозначены области его термодинамической устойчивости и различные продукты окисления.

Диаграммы Пурбе не учитывают присутствия в системе дополнительных компонентов, поэтому могут использоваться нами для предположительных выводов о составе и характере присутствующих на поверхности оцинкованного образца продуктов коррозии в зависимости от pH среды. Поэтому представляет интерес исследование, проведенное авторами работ [5, 6], учитывающее присутствие в корродирующей системе интерметаллидов.

Диаграмма pH-потенциал системы Fe-Zn-H₂O при 25 °C представлена на рисунке 4 [5]. На ней нанесены линии химических и электрохимических равновесий, играющие роль при коррозии диффузионных цинковых покрытий в водных средах. Равновесные потенциалы Γ -, Γ_1 -, δ - и ξ -фаз близки друг к другу и к равновесному потенциалу цинка, что хорошо коррелируется со стационарными потенциалами фаз [5]. Поэтому эффективность электрохимической защиты стали с помощью диффузионного цинкового покрытия практически не должна уменьшаться по мере вступления в контакт с водным раствором интерметаллидов железа и цинка. Анализируемая диаграмма (рисунок 4) позволяет связать структуры получае-

средах, состоит из фаз FeZn_{11} , FeZn_{13} , $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ и $\alpha\text{-Fe}$. Проведенный микрорентгеноспектральный анализ поверхности оцинкованных образцов из углеродистой стали свидетельствует о следующем. Средняя поверхностная концентрация элементов составляет: Fe – 12 % (ат.), Zn – 88 % (ат.). Слишком большое содержание атомов железа в поверхностном слое может способствовать сквозной коррозии покрытия (питтинги, проходящие до стальной основы).

Поэтому важно контролировать содержание атомов железа в поверхностном слое интерметаллической фазы, т.к. в результате этого цинковое покрытие не обеспечит необходимую защиту. Получение диффузионных цинковых покрытий в порошковых средах позволяет обеспечить подобный контроль.

Литература

1. Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel / T. Kato [et al.] // Thin Solid Films. – 1998. – Т. 319. – P. 132–139.

2. Проскуркин, Е. Защитные цинковые покрытия для жестких коррозионно-эрозионных условий эксплуатации / Е. Проскуркин, ГП «НИТИ», Украина // Территория Нефтегаз. – 2007. – № 9. – С. 42–51.

3. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: Учеб. пособие / Г.Н. Мальцева; под ред. С.Н. Виноградова. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 211 с.

4. Шлугер, М.А. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: в 2 т. / М.А. Шлугер. – М., Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.

5. Повышение коррозионной стойкости покрытий из щелочных электролитов путем электрохимического легирования / Ю.М. Лошкарев [и др.] // Защита металлов. – 1994. Т.30, № 1. – С.79–84.

6. О коррозионно-электрохимическом поведении алюминоцинковых покрытий в условиях холодного и горячего водоснабжения / А.Г. Тюрин [и др.] // Диффузионное насыщение и покрытие на металлах. – Киев: Наукова думка, 1988. – С.11–26.