

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДИФфуЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Канд. техн. наук КУХАРЕВА Н. Г., инж. ПЕТРОВИЧ С. Н.

Белорусский национальный технический университет

В проведенном исследовании рассмотрены вопросы повышения стойкости цинковых покрытий на углеродистых сталях путем регламентации фазового состава диффузионного слоя, а также количественного соотношения цинка и железа в поверхностных зонах.

В работе представлены результаты изучения атмосферостойкости стали Ст.3, диффузионно-цинкованной с использованием порошковых насыщающих сред. Составы порошковых сред и условия химико-термической обработки (ХТО) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля компонентов в насыщающих средах, %	Условия ХТО	
	t, °C	τ, ч
$x\% \text{ Zn} + (99 - x)\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ NH}_4\text{Cl};$ $x = 20, 30, 40, 50, 60, 80$	400, 450, 500, 550	4
$x\% \text{ Zn} + (99 - x)\% (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}) + 1\% \text{ LiF};$ $x = 20, 30, 40, 50, 60, 80$	400, 450, 500, 550	4
$40\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 59\% [x\% \text{ Zn} + (100 - x)\% \text{ Fe} - \text{Si}] + 1\% \text{ NH}_4\text{Cl};$ $x = 35, 50, 65, 80$	400, 450, 500, 550	4
$40\% (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}) + 59\% [x\% \text{ Zn} + (100 - x)\% \text{ Fe} - \text{Si}] + 1\% \text{ LiF};$ $x = 35, 50, 65, 80$	400, 450, 500, 550	4

Структуру, фазовый и химический состав диффузионных слоев изучали с помощью металлографического (с использованием микроскопов ММР-4 и Neophot-21), рентгеноструктурного (на дифрактометрах ДРОН-0,5, ДРОН-3, используя отфильтрованное медное излучение), микрорентгеноспектрального (микроанализаторы MS и Nanolab-7) методов.

Исследования позволили установить, что при осуществлении процесса диффузионного цинкования в интервале 400...550 °C при использовании всех исследуемых в работе составов на углеродистой стали формируется цинковый слой, состоящий из ξ -, δ_1 -, Γ -фаз и α -твердого раствора. Причем в δ_1 -фазе выявлены две зоны: прилегающая к Γ -фазе зона столбчатой структуры и следующая за ней компактная зона с мелкокристаллической структурой $\delta_{1к}$; и две зоны Γ -фазы: Γ -фаза ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) и собственно Γ -фаза ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$).

Установлено, что концентрация цинка в поверхностной зоне слоя, в зависимости от условий ХТО, колеблется от 83 до 93 %, причем максимальная концентрация цинка характерна для зоны слоя мелкокристаллического строения δ_1 -фазы, формирующегося при 550 °C.

Сравнительный анализ атмосферостойкости цинковых покрытий проводили с использованием электрохимических методов на потенциостате П-5848 в трехпроцентном водном растворе NaCl.

С использованием анодных поляризационных кривых прямого и обратного хода, снятых по методике [1], были получены значения $E_{п.о}$ и $E_{р.п}$, которые позволили определить склонность к питтинговой коррозии цинковых покрытий на стали Ст.3.

Значения $E_{п.о}$ и $E_{р.п}$ представлены в табл. 2–5. Известно, что, чем больше значения $E_{п.о}$ и $E_{р.п}$ [1], тем меньше вероятность возникновения при определенных условиях питтинговой коррозии.

Анализируя экспериментальные данные, приведенные в табл. 2–5, можно утверждать, что склонность к питтинговой коррозии изменяется в зависимости от температуры цинкования, состава и типа насыщающей среды, а именно: с увеличением количества цинка в насыщающих средах, введением в них стабилизирующих добавок, повышением температуры обработки увеличиваются значения $E_{п.о}$ и $E_{р.п}$.

Таблица 2

Влияние состава насыщающей среды в системе Zn-Al₂O₃ и температуры ХТО на склонность цинковых покрытий на стали Ст.3 к питтинговой коррозии в 3%-м водном растворе NaCl

Количество цинка в насыщающей среде, % масс. доли	t, °C	E _{кор.} , В	E _{п.о.} , В	E _{р.п.} , В
20	400	-0,62	0,20	0,11
30		-0,70	0,22	0,12
40		-0,68	0,21	0,12
50		-0,67	0,46	0,38
60		-0,67	0,47	0,40
80		-0,79	0,46	0,41
20	450	-0,65	0,23	0,10
30		-0,71	0,25	0,12
40		-0,73	0,25	0,11
50		-0,73	0,48	0,40
60		-0,74	0,49	0,41
80		-0,76	0,48	0,42
20	500	-0,72	0,24	0,13
30		-0,71	0,25	0,15
40		-0,71	0,38	0,28
50		-0,73	0,48	0,32
60		-0,77	0,57	0,44
80		-0,80	0,59	0,47
20	550	-0,68	0,32	0,22
30		-0,72	0,27	0,23
40		-0,72	0,30	0,21
50		-0,73	0,29	0,25
60		-0,71	0,34	0,29
80		-0,74	0,60	0,48

Учитывая значения E_{п.о.} и E_{р.п.} (табл. 2–5), было установлено минимальное количество цинка в насыщающих средах для всех исследуемых систем и при всех температурах обработки, обеспечивающее атмосферостойкость цинковых покрытий на стали Ст.3.

Электродные потенциалы оцинкованной и необработанной стали Ст.3 составляют, соответственно, -0,4 -0,75 и -0,29 В, что подтверждает анодный характер защиты диффузионных цинковых слоев по отношению к стали Ст.3.

Таблица 3

Влияние состава насыщающей среды в системе Zn-(Al₂O₃-Cr) и температуры ХТО на склонность цинковых покрытий на стали Ст.3 к питтинговой коррозии в 3%-м водном растворе NaCl

Количество цинка в насыщающей среде, % масс. доли	t, °C	E _{кор.} , В	E _{п.о.} , В	E _{р.п.} , В
20	400	-0,65	0,24	0,10
30		-0,67	0,49	0,40
40		-0,67	0,50	0,35
50		-0,70	0,51	0,38
60		-0,73	0,48	0,41
80		-0,76	0,53	0,40
20	450	-0,69	0,26	0,13
30		-0,72	0,50	0,42
40		-0,72	0,48	0,44
50		-0,73	0,52	0,40
60		-0,74	0,51	0,39
80		-0,78	0,54	0,45
20	500	-0,70	0,40	0,30
30		-0,70	0,40	0,32
40		-0,72	0,52	0,49
50		-0,73	0,54	0,48
60		-0,73	0,55	0,50
80		-0,74	0,53	0,51
20	550	-0,68	0,25	0,21
30		-0,68	0,30	0,22
40		-0,72	0,39	0,21
50		-0,72	0,32	0,30
60		-0,74	0,50	0,48
80		-0,74	0,54	0,50

Таблица 4

Влияние состава насыщающей среды в системе Zn-(Fe-Si) и температуры ХТО на склонность цинковых покрытий на стали Ст.3 к питтинговой коррозии в 3%-м водном растворе NaCl

Количество цинка в насыщающей среде, % масс. доли	t, °C	E _{кор.} , В	E _{п.о.} , В	E _{р.п.} , В
20	400	-0,59	0,19	0,12
30		-0,68	0,18	0,10
40		-0,77	0,20	0,11
50		-0,76	0,21	0,12
20	450	-0,66	0,35	0,25
30		-0,72	0,36	0,27
40		-0,72	0,54	0,49
50		-0,74	0,55	0,48
20	500	-0,69	0,37	0,30
30		-0,70	0,42	0,36
40		-0,70	0,54	0,47
50		-0,73	0,56	0,45
20	550	-0,73	0,34	0,26
30		-0,73	0,32	0,25
40		-0,75	0,55	0,48
50		-0,71	0,54	0,49

Таблица 5

Влияние состава насыщающей среды в системе Zn-(Fe-Si) – (Al₂O₃-Cr) и температуры ХТО на склонность цинковых покрытий на стали Ст. 3 к питтинговой коррозии в 3%-м водном растворе NaCl

Количество цинка в насыщающей среде, % масс. доли	t, °C	E _{кор.} , В	E _{п.о.} , В	E _{р.п.} , В
20	400	-0,69	0,21	0,12
30		-0,72	0,25	0,10
40		-0,73	0,20	0,13
50		-0,73	0,23	0,11
20	450	-0,73	0,35	0,27
30		-0,71	0,36	0,28
40		-0,76	0,60	0,54
50		-0,76	0,62	0,55
20	500	-0,75	0,35	0,30
30		-0,77	0,41	0,32
40		-0,76	0,60	0,58
50		-0,76	0,61	0,57
20	550	-0,77	0,27	0,24
30		-0,77	0,30	0,22
40		-0,77	0,62	0,57
50		-0,78	0,61	0,59

Как следует из данных, приведенных в табл. 2–5, увеличение содержания цинка во всех исследуемых составах и при всех режимах обработки приводит к росту протекторных свойств защитных покрытий, однако степень влияния количества цинка в смеси на защитные свойства покрытий уменьшается с повышением температуры и введением стабилизирующих добавок.

Таким образом, электрохимические исследования позволили установить, что повышение температуры ХТО, увеличение количества цинка в насыщающих средах, а также введение в них порошков ферросилиция и хромсодержащего вещества приводят к замедлению скорости протекания процесса коррозии цинковых покрытий в 3%-м водном растворе NaCl, не изменяя анодного характера защиты цинковых слоев по отношению к стали Ст.3 и увеличивая их протекторные свойства. Установлено также минимальное количество цинка в насыщающих средах для всех исследуемых систем, обеспечивающее атмосферостойкость цинковых покрытий на стали Ст.3.

В результате проведения испытаний по ЭСТ-205/3-4612-82 цинковых покрытий, полученных при условиях, приведенных в табл. 1,

установлено, что эти покрытия проявляют свои защитные функции и при температуре окружающей среды больше 70...80 °C, т. е. в условиях, когда они меняют свою полярность по отношению к стали. Это свидетельствует о высоком качестве формирующихся покрытий с точки зрения их бездефектности.

Сопоставление результатов металлографического, рентгеноструктурного, дюрOMETрического и микрорентгеноспектрального методов позволило установить особенности строения, фазового и химического состава цинковых покрытий, определяющих их атмосферостойкость. При цинковании стали Ст.3 с использованием порошковых сред, составы которых приведены в табл. 1, как на основе цинка и оксида алюминия, так и со стабилизирующими добавками для обеспечения атмосферостойкости цинкового покрытия (очаги коррозионного разрушения отсутствуют в процессе всего времени воздействия агрессивной среды) необходимо наличие в его структуре мелкокристаллической зоны δ₁-фазы, а поверхностная концентрация железа в покрытии не должна превышать 12 %.

При исследовании атмосферостойкости стали Ст.3, диффузионно-оцинкованной при температурах выше 550 °C, процесс интенсивного коррозионного разрушения покрытия начинается в течение первых пяти часов испытаний. Цинковые покрытия имеют в этом случае гетерогенную структуру с преобладанием ξ-фазы, а поверхностная концентрация железа не превышает 5...7 %. Данный тип цинкового покрытия обеспечивает протекторную защиту стали Ст.3, однако характеризуется повышенной скоростью разрушения покрытия по сравнению с покрытиями, полученными при прочих равных условиях, но при более низких температурах.

Введение стабилизирующих добавок в насыщающие среды для цинкования препятствует развитию в диффузионных цинковых покрытиях ξ-фазы и способствует формированию мелкокристаллической зоны δ-фазы. При этом поверхностная концентрация железа в зависимости от типа используемой добавки и количества

ВЫВОДЫ

находится в пределах 9...17 %. В то же время снижение температуры цинкования до 400 °С и уменьшение содержания цинка ниже 30...40 % приводят к получению цинковых покрытий с поверхностной концентрацией железа не менее 12 %, которые характеризуются низкой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и снижением их протекторных свойств до уровня, не обеспечивающего надежную защиту стали Ст.3.

По-видимому, регламентация содержания железа в поверхностной зоне цинкового слоя в пределах 9...12 % приводит к торможению катодной реакции электрохимического процесса коррозии. Это может быть связано с легированием образующегося на поверхности оцинкованной стали в процессе коррозии оксида цинка железом и снижением его электропроводности. Как следствие, это приводит к торможению анодного процесса, т. е. к снижению скорости коррозии собственно цинкового покрытия. В этом случае срок службы покрытия определяется его толщиной. Подтверждением служат результаты испытаний в камере влажности в течение 1500 ч. Следов коррозии на оцинкованных образцах за этот время не обнаружено.

1. Введение в насыщающие среды для диффузионного цинкования стабилизирующих добавок (хромсодержащего вещества и ферросилиция) не изменяет анодного характера защиты цинковых слоев по отношению к стали Ст.3.

2. Увеличение содержания количества цинка в средах для диффузионного цинкования и введение в них стабилизирующих добавок способствуют снижению скорости разрушения цинковых покрытий и склонности их к питтингообразованию.

3. Максимальные защитные свойства исследованных цинковых покрытий могут быть получены при концентрации железа в поверхностной зоне 9...12 %, что достигается регулированием состава порошковой среды и температуры химико-термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей стали на стойкость против питтинговой коррозии: Электрохимические испытания / Л. И. Фрейман, Я. Флик, М. Пражак и др. // Защита металлов. – 1986. – Т. 22, № 2. – С. 179.

УДК 688.1.037.97+666.271

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОВОГО ПОЛЯ В РАБОЧЕЙ ЗОНЕ ИНСТРУМЕНТА ДЛЯ ПНЕВМОЦЕНТРОБЕЖНОЙ ОБРАБОТКИ ШАРИКОВ

Ассист. СУХОЦКИЙ А. А.

Белорусский национальный технический университет

При получении высокоточных стеклянных шариков для микрооптики эффективным является метод пневмоцентробежной обработки.

Схема устройства для реализации этого метода содержит два соосно расположенных инструмента, снабженных по периферии рабочими участками в виде алмазонасных конических выступов [1]. При этом на верхнем инструменте закреплена камера расширения с тангенциальными соплами.

Устройство действует следующим образом. Заготовки в виде кубиков помещают в рабочую зону, образованную инструментами, подают сжатый воздух в камеру расширения, который, проходя через тангенциальные сопла последней, разгоняет изделия до рабочей переносной скорости вдоль рабочих участков. В процессе обработки исходные кубические заготовки постепенно принимают форму шарика и при достижении требуемого диаметра выходят из