

В.М. Константинов, д-р техн. наук;
А.А. Конон главный технолог завода горячего цинкования ГП «Конус»;
И.А. Булойчик, науч. сотр.
БНТУ, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАНН РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Повышение качества, в частности, коррозионной стойкости горячецинковых диффузионных слоев является важной научно-производственной задачей, результатом решения которой должно стать снижение затрат на восстановление и ремонт, а также экономия сталей и энергоресурсов.

Посредством дополнительного легирования расплава цинка, можно влиять на характер формирования диффузионных слоев, повышая тем самым эксплуатационные свойства покрытий такого типа [1]. В настоящее время, наибольшее распространение получили следующие системы легирования ванн горячего цинкования: Zn-Pb, Zn-Al, Zn-Al-Mg, и Zn-Fe. Варьируя количество вводимого в состав ванны цинкования легирующего элемента можно влиять на защитные свойства цинкового интерметаллидного диффузионного слоя. Слои, сформированные из ванн горячего цинкования, дополнительно легированные рядом элементов, изменяют характер коррозионного взаимодействия с коррозионно-активной средой, формируя на поверхности изделия более плотные защитные пленки в сравнении с цинковыми слоями, полученными из ванн, содержащих “чистый” цинк.

На ГП «Конус» используется технология легирования расплава цинка Ni, Al, Sn, Bi и Pb. Поставщиком данной технологии является немецкая компания «Herwig GmbH». Указанные легирующие элементы улучшают характеристики расплава цинка, в частности, замедляют скорость диффузии на сталях с содержанием Si в интервале 0,05-0,15%, уменьшают степень окисления расплава, увеличивают текучесть. Содержание Ni находится в интервале 0,045-0,055 % масс. Данный интервал характеризуется эффективностью использования, экономической целесообразностью и отсутствием интерметаллидных цинк-никелевых соединений на поверхности покрытия. Содержание Al также имеет очень узкий интервал 0,002-0,006 % масс. Алюминий придает поверхности покрытия блеск и уменьшает скорость окисления расплава цинка. Висмут вводится в расплав цинка в горячем

цинковании для увеличения текучести расплава. Его содержание ограничивается 0,1 % масс. Свинец вводится в расплав цинка с целью увеличения текучести расплава, для улучшения технологических свойств расплава (перемешивание) и как барьер для защиты донной части ванны. Содержание свинца в расплаве цинка составляет 0,5-0,7 % масс.

Особый интерес для использования в качестве лигатуры ванн в горячем цинковании представляет олово [2, 3]. Анализ известных данных свидетельствует, что оптимальное содержание олова находится в интервале от 0,1 до 0,15 % масс. На рисунке 1а представлены поляризационные кривые Тафеля, построенные при оценке коррозионной стойкости горячецинкового диффузионного слоя, полученного из расплава цинка, дополнительно легированного оловом в различной концентрации. На основании полученных результатов, установлено, что коррозионная стойкость диффузионных слоев, полученных из расплавов, дополнительно легированных оловом выше в сравнении с диффузионными слоями, полученными из расплава цинка без добавления олова. Самая низкая скорость коррозии характерна для диффузионных слоев, полученных из расплава цинка дополнительно легированных 0,1 % масс. Sn. Характер поляризационных кривых Тафеля для диффузионных слоев, дополнительно легированных оловом в количестве 0,1 и 0,2 % масс. свидетельствует о наличии отчетливого анодного пика при потенциале в 1,25 В, после которого идет незначительное падение плотности электрического тока. Следует отметить, что характер анодных поляризационных кривых зависит от потенциала поляризации и характеризуется процессами перехода от активных зон к пассивным, которые, в свою очередь, включают образование пленок способных адсорбироваться на поверхности электрода и предотвращать его дальнейшее коррозионное разрушение, в результате чего происходит падение плотности тока после пиковых значений. Более того, поляризационные кривые характерные для диффузионных слоев без добавки олова и с добавлением более 0,3 % масс. олова указывают на формирование трех различных участков в анодной части поляризационных кривых Тафеля. Первый участок характеризует зону активного растворения, на котором плотность тока повышается с увеличением потенциала. Следующая зона характеризуется постепенным ростом плотности тока при увеличении потенциала. В третьей зоне наблюдается резкое повышение плотности тока с увеличением потенциала. В таблице 1 представлены обобщенные данные электрохимического анализа: данные для анодного участка кривой (b_a), данные для катодного участка кривой (b_c), потенциал коррозии ($E_{co(гг)}$), плотности токов коррозии

(I_{corr}) и скорости коррозии (мм/год) для электродов из низкоуглеродистой стали, стали с горячецинковым покрытием и электродов с горячецинковым покрытием, дополнительно легированным оловом в различной концентрации. Испытания проводили с использованием 3.5 % раствора NaCl при 25 °С. На рисунке 1б представлены поляризационные кривые Тафеля, характеризующие коррозионную стойкость диффузионных слоев, полученных из расплава цинка без добавления олова, а также из расплавов цинка дополнительно легированного 0.1 % масс. олова и 0.2 % масс. алюминия. На основании полученных данных, минимальные ток коррозии и скорость коррозии характерны для электрода с диффузионным слоем, нанесенным из расплава, дополнительно легированного оловом [4].

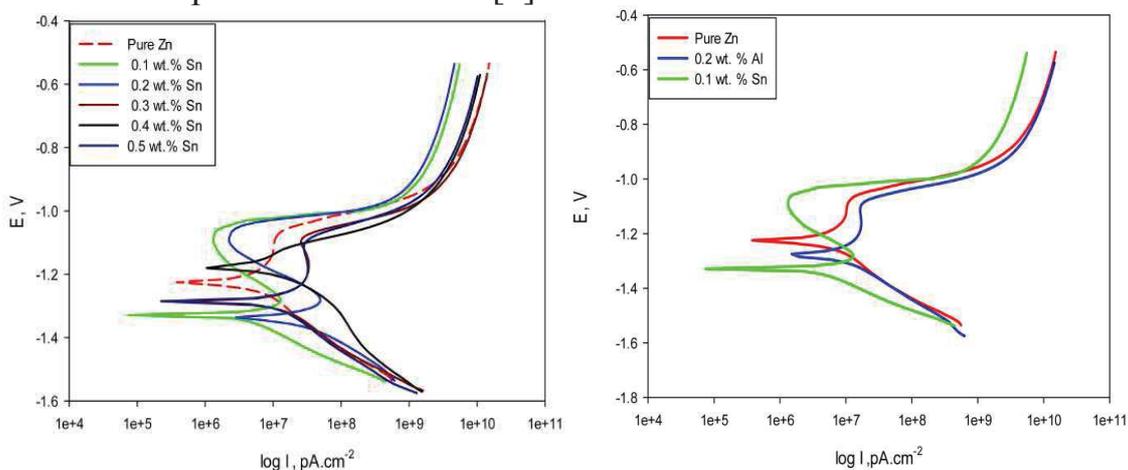


Рисунок 1 – (а) Потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие влияние дополнительного легирования расплава цинка оловом; (б) Сравнение потенциодинамических поляризационных кривых, характеризующих коррозионное поведение стали, оцинкованной в расплаве цинка без дополнительного легирования, в расплаве цинка дополнительно легированном 0.2 % масс. алюминия и в расплаве цинка дополнительно легированном 0.1 % масс. олова. Цинкование проводили при температуре 460 °С.

В течение времени выдержки 40с. Построение потенциодинамических кривых производили после выдержки образцов в 3.5 % растворе NaCl [3].

Таблица 1 – Данные электрохимического анализа для горячецинковых покрытий [4]

% легирующего элемента	$E_{\text{co(тp)}}$ (V)	I_{corr} (Acm^{-2})	$R_p \Omega \text{cm}^2$	b_a (Vdec^{-1})	b_c (Vdec^{-1})	C_{rate} (MMГ^{-1})
Без легирования	- 1.32	1.727E-05	2171	0.21	0.15	1.02
+ 0.2 Al	- 1.28	8.88E-06	3751	0.16	0.15	0.54
0.1	- 1.25	4.27E-07	5.316E+04	0.114	0.097	0.03
0.2	- 1.1782	1.686E-06	1.594E+04	0.116	0.133	0.10
0.3	- 1.3153	1.259E-05	0.2603E+04	0.184	0.128	0.74
0.5	- 1.3074	1.146E-05	0.3042E+04	0.186	0.141	0.68

Анализ данных таблицы 1 свидетельствует, что для значений $E_{\text{co(т)}}$ отсутствует какая-либо закономерность, в то время, как для параметров токов коррозии и скорости коррозии отчетливо наблюдается падение значений, характерное для электродов с диффузионными слоями, дополнительно легированными оловом в сравнении с диффузионными слоями, полученными из чистого расплава цинка. Самая низкая скорость коррозии характерна для стали с горячецинковым покрытием, полученным из расплава цинка с содержанием 0.1 % масс. олова. Повышение коррозионной стойкости можно объяснить более компактным строением слоев, полученных из расплава цинка, дополнительно легированного оловом, а также формированием интерметаллидов типа Fe-Sn.

Существенное значение на коррозионное поведение слоя оказывает фазовый состав продуктов коррозии (рис. 2). Результаты анализа свидетельствуют, что для диффузионных слоев, сформированных в расплаве цинка, дополнительно легированном оловом в количестве 0.1 % масс., характерны следующие продукты коррозии: $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ (Симонколлеит), ZnCl_2 и $(\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{Cl}_4)_4)_2$, которые покрывают диффузионный слой и препятствуют его дальнейшему разрушению [4].

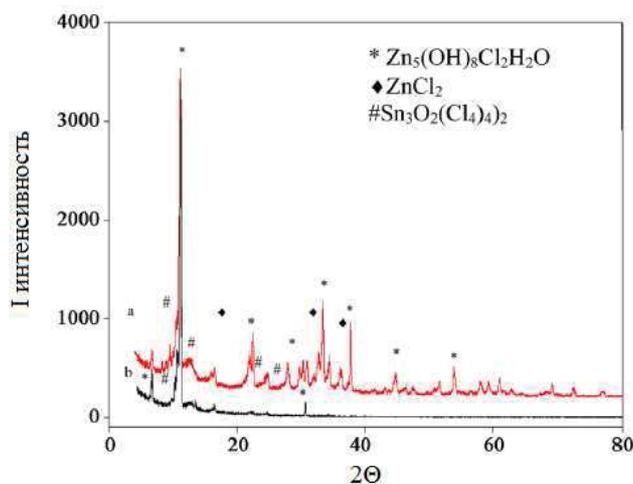


Рисунок 2 – Данные рентгеновского анализа продуктов коррозии цинкового диффузионного слоя, дополнительно легированного оловом 0.1 % масс. Выдержка в камере соляного тумана в течение 700 часов [4]

Таким образом, дополнительное комплексное легирование расплава цинка рядом легирующих элементов позволяет наряду с повышением эксплуатационных свойств формируемого горячецинкового покрытия (коррозионная стойкость, прочность сцепления с основой, снижение дефектности слоя и формирование более мелкозернистых фаз), решать ряд технологических задач, связанных с особенностями

цинкования легированных кремнием сталей, за счет контроля активности взаимодействия расплава цинка с насыщаемой поверхностью. Дополнительный защитный эффект от легирования проявляется при формировании в поверхностной зоне легированного диффузионного слоя защитных пленок продуктов коррозии, являющихся более устойчивыми к коррозионному воздействию окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Знаменский Ю.П. Цинкование погружением [Электронный ресурс] /PDFfile, 2012. Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/2088821/> Дата доступа: 23.10.2017.
2. Kania, H. and Liberski, P. (2012) Synergistic Influence of Al, Ni, Bi and Sn Addition to a Zinc Bath upon Growth Kinetics and the Structure of Coatings. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 35, Article ID: 012004. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/35/1/012004>
3. Katofiris, N. and Papadimitriou, G. (1996) Effect of the Sn Addition Was Investigated. Surface and Coatings Technology, 78, 185-195.
4. Improvement the Corrosion Resistance for the Galvanized Steel by Adding Sn / Z. Abdel Hamid [et al.] // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2016, № 6. – P. 58-71.

УДК 539.8:669.01

Н.В. Мальцева¹, В.А. Головин^{1,2}, Е.Н. Грибов^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

² Новосибирский Государственный университет (НГУ), 630090, Россия г. Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, д. 2

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Решение энергетических проблем может быть достигнуто с помощью разработки альтернативных источников энергии и эффективных систем ее хранения. В качестве источников энергии широкое применение получили топливные элементы (ТЭ), а в качестве систем хранения – суперконденсаторы (СК). В качестве электродов для ТЭ и СК широко используется углеродные материалы (УМ) с развитой системой пор.

В настоящее время, многие компании видят целесообразным использование ТЭ в качестве замены двигателя внутреннего сгорания