

УДК 620.197.6

DOI: 10.30838/P.CMM.2415.200418.223.34

ДИФУЗИОННЫЕ ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ДЕТАЛЕЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ В СВЕТЕ ТРЕБОВАНИЙ МЕЖДУНАРОДНОГО СТАНДАРТА ISO/FDIS 17668:2015

БОЛЬШАКОВ В. И.¹ *д.т.н., проф.*,СОТСКОВ Н.И.² *к.т.н.*СУХОМЛИН Д.А.³ *к.х.н., доц.*,ПРОСКУРКИН Е.В.⁴ *к.т.н., с.н.с.*

¹ кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепр, Украина, тел. +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

² ЗАО «ЦНИИПроектстальконструкция им. Мельникова» ул. Архитектора Власова, 49: 117997, г. Москва, РФ Тел./факс:+7(499)128-77-77,(495)-660-79-40, e-mail: lisk-ns@mail.ru

³ кафедра физической химии, Государственное высшее учебное заведение «Украинский Государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005, Днепр, Украина, тел. +38 (0562) 47-33-05, e-mail: sukhomlyndmitrij@gmail.com

⁴ лаборатория металлических диффузионных покрытий труб, Государственное предприятие «Научно-исследовательский трубный институт им. Я. Е. Осады», ул. Писаржевского, 1, 49600, Днепр, Украина, тел. +38 (068) 851-03-07 e-mail: provi38@ukr.net

Аннотация. *Цель.* Исследование защитных свойств диффузионных цинковых покрытий (ДЦП) для крепежных изделий строительных конструкций под влиянием механических нагрузок резьбовых соединений в слабоагрессивных коррозионных средах. *Методика.* В качестве материала для данного исследования были выбраны образцы с резьбой М10 и реальные болты М24 из высокопрочной стали марки 40Х без покрытия, с ДЦП, гальваническим цинковым покрытием толщиной 22-24 мкм. Исследовалось влияние подготовки поверхности и способов нанесения цинковых покрытий на физико-механические свойства образцов с резьбой М10 из стали 40Х. *Результаты.* На основании полученных данных показано, что длительные коррозионные испытания продолжительностью до 18 месяцев под нагрузкой 0,7 предела прочности образцов М10 с диффузионным покрытием не привели к значительным изменениям прочности и пластичности, а также содержанию остаточного водорода в стали. Химическое травление и нанесение гальванического покрытия приводит к снижению пластичности и повышению содержания остаточного водорода в стали. Диффузионное цинкование при температуре 450°C восстанавливает пластичность стали за счёт удаления диффузионно-подвижного водорода. *Научная новизна.* Установлены закономерности коррозионного поведения диффузионных цинковых покрытий нового поколения на металлоизделиях, работающих под напряжением. *Практическая значимость.* Понимание механизма и получение количественных закономерностей коррозионного процесса защитных диффузионных цинковых покрытий с целью увеличения срока службы и эксплуатационной надёжности крепежных изделий строительных конструкций.

Ключевые слова: диффузионные цинковые покрытия, структурные составляющие, коррозионная стойкость, наводороживание, охрупчивание, физико- механические свойства.

ДИФУЗИЙНІ ЦИНКОВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ ДЕТАЛЕЙ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ У СВІТЛІ ВИМОГ НОВОГО МІЖНАРОДНОГО СТАНДАРТУ ISO/FDIS 17668:2015

БОЛЬШАКОВ В. И.¹ *д.т.н., проф.*,СОТСКОВ М.И.² *к.т.н.*СУХОМЛИН Д.А.³ *к.х.н., доц.*,ПРОСКУРКИН Е.В.⁴ *к.т.н., с.н.с.*

¹ кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

² ЗАТ «ЦНДІПроектстальконструкція ім. Мельникова» ул. Архітектора Власова, 49: 117997, м. Москва, РФ Тел./факс:+7(499)128-77-77, (495)-660-79-40, e-mail: lisk-ns@mail.ru

³ кафедра фізичної хімії, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-33-05, e-mail: sukhomlyndmitrij@gmail.com

⁴ лабораторія металевих дифузійних покриттів труб, Державне підприємство «Науково-дослідний трубний інститут ім. Я. Ю. Осади», вул. Пісаржевського, 1, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (068) 851-03-07 e-mail: provi38@ukr.net

Анотація. Мета. Дослідження захисних властивостей дифузійних цинкових покриттів для виробів кріплення будівельних конструкцій під впливом механічних навантажень, нарізних з'єднань у слабоагресивних корозійних середовищах. **Методика.** В якості матеріалу для дослідження були вибрані зразки з нарізкою М10 та болти М24 з високоміцної сталі марки 40Х без покриття, з ДЦП, гальванічним цинковим покриттям 22-24 мкм. Досліджувався вплив підготовки поверхні та способів нанесення цинкових покриттів на фізико-хімічні властивості зразків з нарізкою М10 зі сталі марки 40Х. **Результати.** На підставі отриманих даних показано, що довготривалі корозійні випробування тривалістю до 18 місяців під навантаженням 0,7 граничної міцності зразків М10 з дифузійним цинковим покриттям не призвели до значних змін міцності та пластичності, а також вмісту залишкового водню у сталі. Хімічне травлення та нанесення гальванічного покриття призводить до зниження пластичності та підвищення вмісту залишкового водню у сталі. Дифузійне цинкування при температурі 450°C відновлює пластичність сталі за рахунок видалення дифузійно-рухомого водню. **Наукова новизна.** Встановлені закономірності корозійної поведінки дифузійних цинкових покриттів нового покоління на металовиробах, що працюють під навантаженням. **Практичне значення.** Розуміння механізму та одержання кількісних даних корозійного процесу захисних дифузійних цинкових покриттів з метою збільшення строку експлуатації та надійності виробів кріплення будівельних конструкцій.

Ключові слова: дифузійні цинкові покриття, структурні складові, корозійна стійкість, насичення воднем, охрупчення, фізико-механічні властивості.

DIFFUSION ZINC COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF BUILDING STRUCTURE ELEMENTS IN ACCORDANCE WITH INTERNATIONAL STANDARD ISO/FDIS 17668:2015

BOLSHAKOV V.I.¹ *Dr. Tech. Sc., Prof.*

SOTSKOV N.I.² *Cand. Tech. Sc.*

SUKHOMLYN D.A.³ *Cand. Chem. Sc., Docent*

PROSKURKIN Ye.V.⁴ *Cand. Tech. Sc., Senior Researcher*

¹ Chair of Materials Technology and Materials Processing, State Educational Institution "Prydniprovsk State Academy of Building and Architecture", 24-a, Chernyshevsky Str., Dnipro, Ukraine, 49600, tel.: +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

² Closed Joint-Stock Company "Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia". 49, Architect Vlasov Str. Moscow, Russian Federation 17997, tel/fax: +7 (499) 128-77-77, (495) 660-79-40, e-mail: lisk-ns@mail.ru

³ Chair of Physical Chemistry, State Educational Institution "Ukrainian State Chemical Engineering University". 8, Gagarin Ave., Dnipro, Ukraine, 49005, tel. +38 (0562) 47-33-05, e-mail: sukhomlyndmitrij@gmail.com

⁴ Laboratory of Metallic Diffusion Coatings for Tubes, State Enterprise "Ya.Ye. Osada Scientific Research Tube Institute", 1-a, Pisarzhevsky Str., Dnipro, Ukraine, 49600, tel. +38 (068) 851-03-07, e-mail: provi38@ukr.net

Abstract. Purpose. Study of protective properties of diffusion zinc coatings (DZC) on fasteners for structural elements under mechanical loads applied to threaded tube joints in weak corrosive media. **Proceeding.** As the test material, specimens with M10 thread and actual bolts M24 of high-strength 40X grade steel with no coating, with diffusion zinc coating and with 22-24 μm thick electroplated zinc coating were taken for this study. Effect of surface preparation and methods of application of zinc coatings on physical-mechanical properties of threaded specimens made of 40X steel was studied. **Results.** Based on the obtained data, it was shown that long-term tests during 18 months under loads equal to 0.7 of ultimate strength of M10 specimens with diffusion zinc coating did not lead to considerable changes in strength and plasticity and in residual hydrogen content in steel. Chemical etching and electroplating operations result in a decrease of plasticity and in an increase of the content of residual hydrogen in steel. Diffusion zining at temperature of 450 °C restores steel plasticity due to removal of diffusion-mobile hydrogen. **Scientific novelty.** Regularities of corrosion behavior of diffusion zinc coatings of a new generation applied on metal products working in stress conditions were established. **Practical significance.** Appreciation of the mechanism and acquisition of qualitative regularities of the corrosion process in protective diffusion zinc coatings with the objective of improvement of service life and reliability of fasteners for structural elements.

Keywords: zinc diffusion coating, structural components, corrosion resistance, hydrogen saturation, embrittlement physical-mechanical properties.

Введение

В современных прогрессивных технологиях монтажа металлоконструкций зданий промышленного и гражданского назначения, мостов и других сооружений широко применяются соединения

элементов конструкций на высокопрочных болтах.

Вследствие агрессивного воздействия окружающей среды при эксплуатации подобных конструкций как на открытом воздухе, так и внутри зданий наблюдается коррозионное растрескивание (КР) высокопрочного крепежа, являющееся одной из

наиболее часто встречающихся причин разрушения последнего, в результате чего снижается надежность и долговечность металлоконструкций, повышается вероятность обрушения сооружений. Для надежной защиты болтовых соединений от коррозии и КР необходимо применять покрытие, обладающее повышенной коррозионной стойкостью и обеспечивающее высокие технологические свойства.

Изучению физико-химических и механических свойств диффузионных цинковых покрытий их перспективы для защиты деталей строительных конструкций от коррозии посвящена данная работа.

Методика проведения исследований, подготовка образцов.

Для исследований использовали образцы с резьбой М10 и реальные болты М24 из высокопрочной стали марки 40Х без покрытия, с диффузионным цинковым покрытием толщиной 22-24 мкм, и гальваническим цинковым покрытием такой же толщины.

Подготовку поверхности образцов к нанесению покрытий осуществляли по следующей схеме:

1). Обезжиривание в растворе (20-40 г/л) Na_2CO_3 при температуре 40-50°C, время 10-15 минут, или в растворе (20-40 г/л) Na_3PO_4 при температуре 60-70°C в течение 10-15 минут с последующей промывкой в горячей и холодной воде.

2). Травление в 20% растворе H_2SO_4 с добавкой 2 г/л ингибитора коррозии И-2В при температуре 65°C в течение 15-20 мин.

3). Декапирование в растворе, полученном при смешивании равных объёмов кислот (40% HNO_3 + 80% H_3PO_4 и 50% H_2SO_4) при температуре 20 °С течение 20-40 сек.

4). Промывку изделий после обезжиривания и травления проводили в горячей ($t=60-70^\circ\text{C}$) и холодной проточной воде, а далее сушили подогретым до 70-80°C воздухом до полного удаления влаги с поверхности крепежных изделий.

Гальваническое цинкование образцов проводили в сернокислом электролите состава (г/л): ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 75, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 40, декстрин – 7); температура 20°C, плотность тока 1,7 А/дм² [1].

Диффузионное цинкование образцов проводили в камерной электрической печи при температуре 450°C в течение 1,5 ч. Насыщение поверхности цинком осуществляли из диффузионной смеси, состоящей из (% масс.): цинкового порошка ПЦ-2 (ГОСТ 12601-76) – 50, кварцевого песка (ГОСТ 2138-76) – 50.

Термическую обработку образцов проводили в камерной электрической печи по режиму: закалка от 860°C в масле и отпуск при 450°C.

Для изучения характера воздействия коррозионно-активной среды на стальные образцы сложно-профилированных нагруженных изделий и образцы с диффузионным цинковым покрытием (болты), были проведены ускоренные коррозионные испытания образцов с резьбой М10 и с V-образными надрезами в лабораторных условиях (60 суток) по режиму,

имитирующему воздействию слабоагрессивной промышленной атмосферы, [2]. Механическая нагрузка образцов высокопрочных болтов М24 производилась в макроупругой области от 0,5 до 0,85 предела прочности

Металлографические исследования, изучение физико-механических и электрохимических свойств диффузионно оцинкованных изделий.

Металлографические исследования образцов диффузионных цинковых покрытий проводили с целью изучения структурных составляющих и механизма роста железозинковых фаз, а также толщины и свойств покрытия путём изготовления микрошлифов с применением оксидных компаундов.

Фрактографический анализ тонкой структуры изломов образцов после статического растяжения изучали при помощи электронного микроскопа, для количественного анализа определения доли структурных составляющих использовали методы математической статистики, в частности при увеличении $\times 6000$ доля площадей, занимаемых элементами хрупкого и вязкого разрушения (охват структурных составляющих размером до 1 мкм) подсчитывалась с площади реплики 500 мкм².

Обсуждение полученных результатов

При диффузионном цинковании с использованием порошковых цинксодержащих смесей на поверхности изделий образуется покрытие, состоящее не из чистого цинка, а из железозинкового сплава, представляющего ряд интерметаллических соединений железа с цинком.

На рис. 1 показана структура диффузионных цинковых покрытий на углеродистой стали. В покрытии чётко наблюдаются в основном две фазы: Γ -фаза, представляющая собой тонкий (2-4 мкм) слой темного цвета, расположенный непосредственно на поверхности покрываемого изделия, и δ_1 -фаза, находящаяся над этим слоем. Структура δ_1 -фазы на травлённом шлифе выглядит в виде вытянутых (столбчатых) кристаллов (рис. 1а). Γ - фаза представляет собой интерметаллическое соединение, может содержать до 28% железа и с одной стороны граничит с твёрдым раствором цинка в железе (α -фазой, рис.1б), а с другой - с δ_1 –фазой, также являющейся интерметаллическим соединением, содержание железа в ней от 7 до 11,5%.

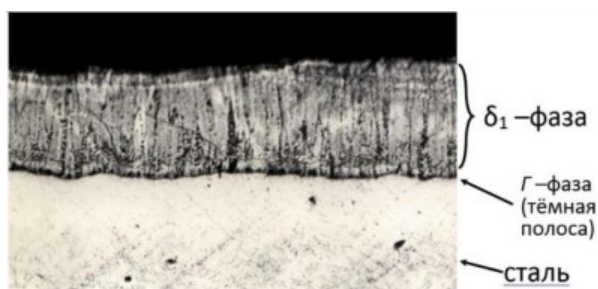
В соответствии с методикой оценки долговечности цинковых покрытий [1] в средах, содержащих агрессивные компоненты, были проведены ускоренные коррозионные испытания образцов с резьбой М10 и с V-образными надрезами в лабораторных условиях по режиму, имитирующему воздействию слабоагрессивной промышленной атмосферы (ГОСТ 26294-84) [2,3].

Результаты ускоренных коррозионных испытаний стальных образцов с цинковыми покрытиями,

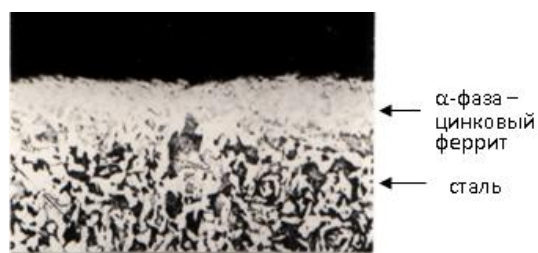
нанесенными различными методами, представлены на рис.2 и рис.3.

На рис.3 (а) представлена кинетика коррозии цинковых покрытий в условиях имитирующих морскую атмосферу (ГОСТ 9.308-85, метод 9) и зависимость глубинного показателя коррозии ДЦП при ускоренных испытаниях в 3 % растворе NaCl при периодическом погружении от времени испытаний рис.3 (б).

Наибольшим защитным эффектом в отличие от покрытий, полученных гальваническим способом и методом погружения в расплав цинка, обладает покрытие, полученное классическим методом диффузионного цинкования в порошковой смеси. Повысить защитный эффект покрытий, полученных по этому методу, можно, при добавлении в диффузионную смесь дополнительных активаторов и специальных добавок, интенсифицирующих процесс насыщения поверхности изделий цинком и создающие благоприятные условия для формирования δ_1 -фазы.



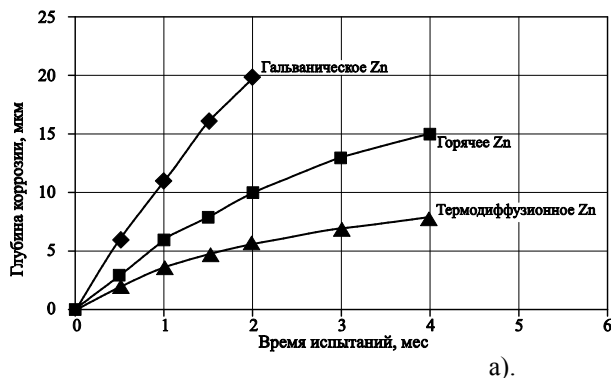
а)



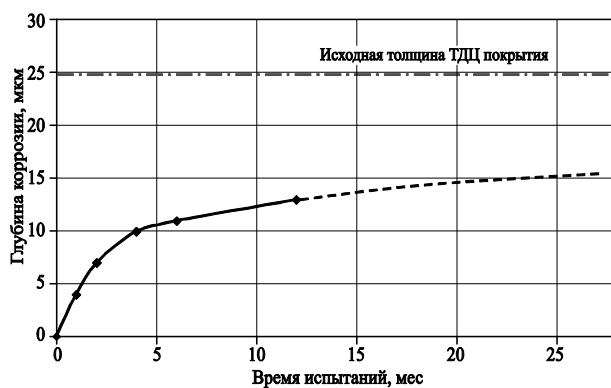
б)

Рис.1. Микроструктура диффузионного цинкового покрытия, полученного в порошковых смесях (а) и α -фазы – цинкового феррита (б), имеющего вид светлой полосы в структуре основного металла и являющегося переходной фазой от стальной основы к слою покрытия. (Растворимость цинка в α -фазе при 250°C составляет 4,5 %) / Microstructure of diffusion zinc coating applied in powder mixtures (a) and α -phase – zinc ferrite (b) having appearance of a light band in the base metal structure and being a transient phase from the steel base to the coating layer. (Zinc solubility in α -phase is 4.5% at 250 °C

Результаты определения прочности и пластичности образцов, содержание остаточного водорода в стали, а также содержание структурных составляющих излома после статического растяжения приведены в табл. 1.



а).



б)

Рис. 2. Кинетика коррозии цинковых покрытий в условиях, имитирующих слабоагрессивную промышленную атмосферу с SO_2 (ГОСТ 26294-84) (а) и зависимость глубинного показателя коррозии диффузионного цинкового покрытия при ускоренных испытаниях в камере влажности с SO_2 и последующего периодического погружения в 0.001 н. раствор H_2SO_4 от времени испытаний (б). (1 месяц испытаний соответствует ~ 1,2 годам натуральных испытаний) / Kinetics of zinc coating corrosion in the conditions simulating lightly corrosive industrial atmosphere with SO_2 (GOST 26294-84) (a) and dependence of the depth index of diffusion zinc coating corrosion in accelerated tests in a humidity chamber with SO_2 and subsequent periodical immersion into 0.001 N solution of H_2SO_4 on the test duration (b). (1 month of tests corresponds to 1.2 years of full-scale tests)

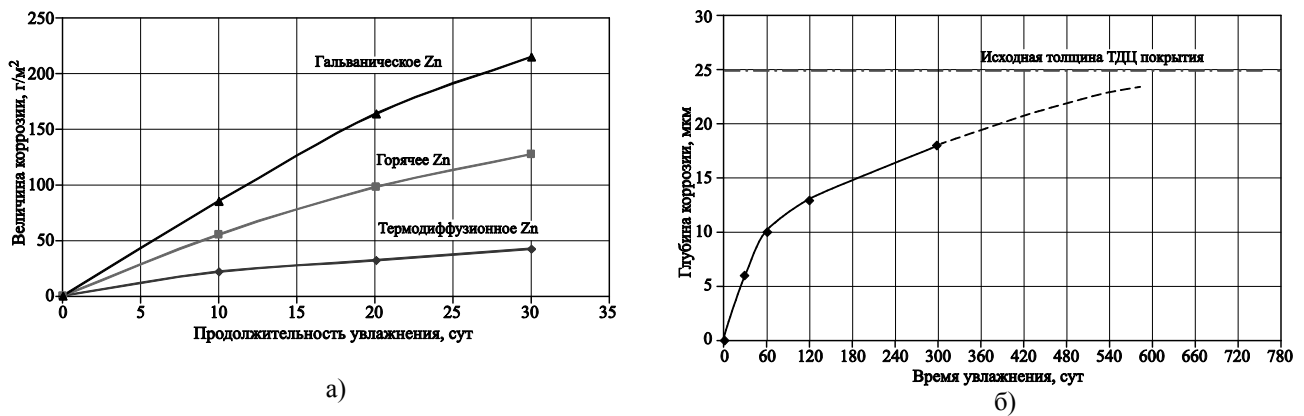


Рис. 3. Кинетика коррозии цинковых покрытий в условиях имитирующих морскую атмосферу (ГОСТ 9.308-85, метод 9) (а) и зависимость глубинного показателя коррозии ДЦП при ускоренных испытаниях (периодическом погружении в 3 % раствор NaCl) от времени испытаний (30 суток увлажнения соответствует ~ 1,4 года натурных испытаний) (б). / Kinetics of zinc coating corrosion in the conditions simulating sea atmosphere (GOST 9.308-85, method 9) (a) and dependence of the depth index of diffusion zinc coating corrosion in accelerated tests (periodical immersion into 3% solution of NaCl) on the test duration (b). (1 month of tests corresponds to 1.4 years of full-scale tests)

Таблица 1

Влияние подготовки поверхности и способов нанесения цинковых покрытий на физико-механические свойства образцов с резьбой М10 из стали 40Х/ Effect of surface preparation and methods of application of zinc coatings on physical-mechanical properties of specimens of 40X grade steel with thread M10

№ п/п	Термическая обработка (закалка, отпуск), °С	Дополнительная химико-термическая обработка поверхности стали	Толщина покрытия, мкм	Механические свойства образцов		Фрактография поверхности изломов образцов				Содержание остаточного водорода в стали, см³/100 г Me	
				σ_b^* , МПа	ψ^* , %	зона наблюдения	% структурных составляющих				
							вязкая	хрупкая	межзеренная	квази-скол	
1	860/450	-	-	1520	24	нестабильная	97	3	-	-	1,65
2	860/450	Химическое травление	-	1510	17	нестабильная	90	2	8	-	4,10
3	860/450	Химическое травление + гальваническое цинкование	20-22	1520	15	нестабильная	83	3	14	-	5,70
4	860/450	Химическое травление + диффузионное цинкование	20-22	1510	25	нестабильная	99	-	-	1	1,51
5	860/-	Химическое травление + диффузионное цинкование	20-22	1500	23	нестабильная	99,5	0,5	-	-	1,70

*) – среднее значение σ_b и ψ по 3-5 образцам.

В процессах химического травления и гальванического цинкования происходит наводороживание стали, которое при последнем зависит еще и от состава электролита, плотности тока, природы и структуры покрытий. Цинкование в кислом электролите с введением активных добавок таких как, декстрин, а также сульфата алюминия, при гидролизе которого в прикатодном слое образуется коллоидный гидроксид алюминия, увеличивается наводороживание стали.

Как видно из табл. 1, диффузионное цинкование при температуре 450°С восстановило пластичность стали. Это связано с тем, что при травлении в ненагруженных образцах накапливался в большей степени диффузионно-подвижный водород, который легко уходит из стали при нагревании, а незначительная часть остаточного водорода может задерживаться в ловушках, повышая кратковременную прочность [4]. После диффузионного цинкования прочностные свойства стали становятся близкими к исходным значениям.

Исследуемая сталь марки 40X исходно обладает повышенной стойкостью к водородному охрупчиванию и коррозионному растрескиванию в агрессивных средах [5,6], о чем свидетельствует и подавляющее количество вязкой составляющей в стабильной зоне разрушения при всех режимах подготовки поверхности к цинкованию (см. табл. 1, рис. 4).

Доля вязкой составляющей в изломе является одной из важнейших характеристик стали, определяющей ее конструктивную прочность [7,8]. На стали с диффузионным цинковым покрытием она гарантирует достаточный запас вязкости и пластичности в условиях эксплуатации.

Высокая водородная активность и влияние агрессивной среды приводит к тому, что химическое травление и нанесение покрытия традиционным гальваническим способом трансформирует механизм разрушения в сторону резкого охрупчивания, что находит свое отражение в увеличении и преобладании специфических фасеток хрупкого межзеренного разрушения (рис. 4 г). Ослабление границ структурных составляющих вследствие диффузионного проникновения водорода в сталь повышает долю межзеренного разрушения. Установлено, что использование болтов из стали 40X после химического травления и гальванического цинкования сопровождается существенным увеличением долей хрупкой составляющей и межзеренного разрушения, что указывает на ослабление межзеренных трещин в агрессивной наводороживающей среде и, тем самым, предопределяет явную склонность стали к коррозионному растрескиванию по механизму хрупкого межзеренного разрушения. Диффузионное цинкование восстанавливает пластичность высокопрочной стали после химического травления, увеличивает доли вязкой составляющей (рис. 4в).

Наиболее высокое качество поверхности покрытия толщиной 20-24 мкм в зависимости от диаметра резьбы высокопрочных болтов может быть достигнуто при совмещении операции отпуска стали с процессом цинкования в диффузионной смеси состава (масс.%) (50% цинкового порошка ÷ 50% SiO₂), температура нагрева печи 450 °С; время насыщения поверхности болтов около 2 часов.

В табл. 2 приведены физико-механические свойства реальных болтов М24 из стали марки 40X с диффузионным цинковым покрытием. Испытания показали, что кратковременная прочность находится в исходном состоянии, пластичность и ударная вязкость повышаются, что улучшает физико-механические свойства высокопрочной стали.

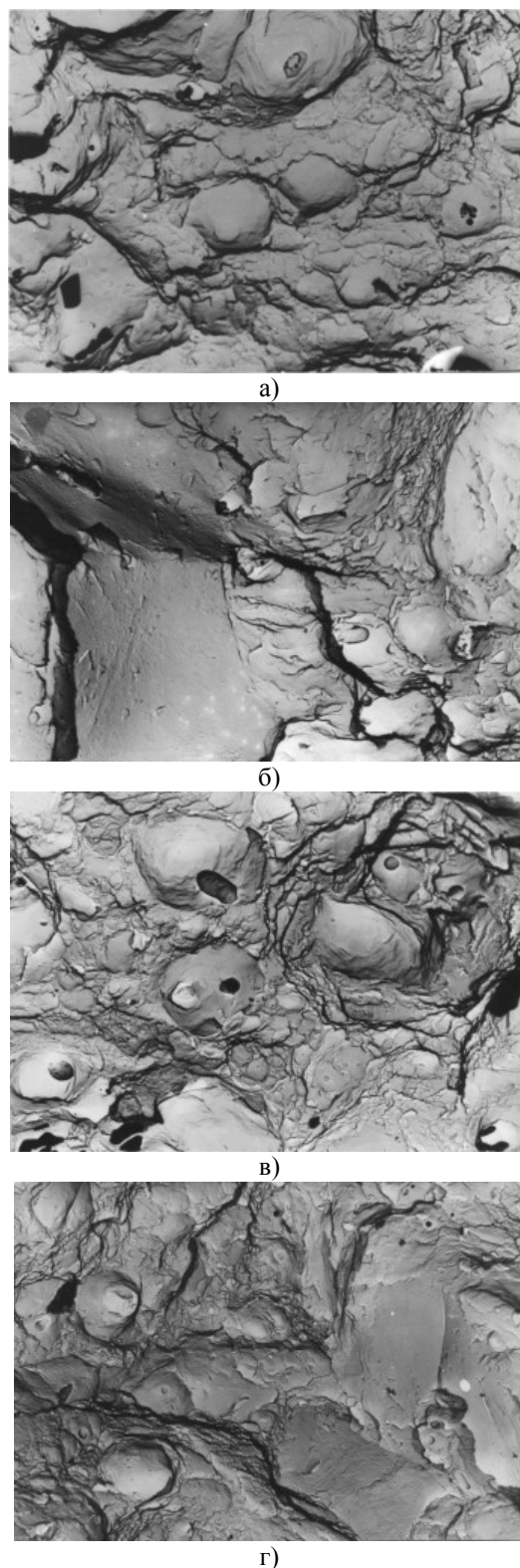


Рис. 4. Микрофрактограммы поверхности изломов образцов из стали 40X в исходном состоянии (а), после химического травления (б), после химического травления и диффузионного насыщения поверхности цинком (в), после химического травления и гальванического цинкования (г) / Microfractograms of the fracture surface in specimens of 40X grade steel in an initial state (a), after chemical etching (b), after chemical etching and diffusion saturation of the surface with zinc (c), after chemical etching and electroplating zincing (d)

Таблица 2.

Влияние термической обработки на физико-механические свойства высокопрочных болтов М24 из стали марки 40Х в исходном состоянии и после нанесения диффузионного цинкового покрытия. / Effect of thermal treatment on physical-mechanical properties of high-strength M24 bolts of 40X grade steel in an initial state and after application of diffusion zinc coating.

№ № п/п	Вид изделия	Термическая обработка	Дополнительная химико-термическая обработка	Предел*) прочности σ_b , МПа	Относительные		Ударная**) вязкость КСУ, МДж/м ²
					сужение ψ , %	удлинение ϵ δ , %	
1	Болт М24	Закалка с 800°C, отпуск при 450°C	–	1210	35	10	0,69
2	Болт М24 с покрытием	Закалка с 800°C в течение 45 мин	Диффузионное цинкование при температуре 450°C на толщину 20 мкм	1200	42	14	0,72
*) – среднее значение по 3-5 образцам;							
**) – испытания на ударную вязкость проведены на образцах типа «Шарпи».							

Диффузионное цинкование применяют для длительной защиты болтов от коррозии и (КР) предварительно для образцов с резьбой М10 из этой стали. Для сравнения испытывали образцы с резьбой М10 без покрытия, а также образцы с гальваническим цинковым покрытием.

В табл. 3 представлены данные по механическим свойствам, содержанию остаточного водорода в стали

и продолжительности ускоренных испытаний в среде, имитирующей воздействие слабоагрессивной промышленной атмосферы и ускоряющей процесс коррозии примерно в 12-14 раз [4,9], образцов из стали марки 40Х после оптимальной термической обработки с дополнительной химической и химико-термической обработкой поверхности.

Таблица 3

Механические свойства образцов с резьбой М10 из стали марки 40Х с цинковыми покрытиями в исходном состоянии и в процессе коррозионных испытаний под нагрузкой 0,7 σ_b / Mechanical properties of zinc coated specimens of 40X grade steel with thread M10 in an initial state and in the process of corrosion tests under load of 0.7 σ_b

Температура закалки / отпуска, °С	Доп. химическая, химико-термическая обработка	Толщина покрытия, мкм	Среда испытания	Продолжит. испытаний, мес	Механические свойства		Содержание водорода в 100 г. стали, см ³
					Времен. сопротивл. разрыву σ_b , МПа	Относит. сужение, %	
860/450	-	-	исход.	-	1520	24	1,65
860/450	Химическое травление + гальваническое цинкование	20	исход.	-	1520	14	5,70
860/450	Химическое травление + диффузионное цинкование	20-22	исход.	-	1510	25	1,51
860/450	-	-	Камера влажности с сернистым ангидридом + периодич. погружение в 0,001 н. раствор H ₂ SO ₄ (ГОСТ 26294-84)	6	1680	21	2,67
860/450	Химическое травление + гальваническое цинкование	20		6	1440	17	7,10
860/450	Химическое травление + диффузионное цинкование	20-22		6	1510	24	1,67
860/450	-	-		12	1700	20	3,20
860/450	Химическое травление + диффузионное цинкование	20-22		12	1530	24	1,82
860/450	-	-		18	1750	20	4,40
860/450	Химическое травление + диффузионное цинкование	20-22		18	1600	22	1,94
860/450	-	-					

Данные табл. 3 и рис.5 видно, что длительные коррозионные испытания продолжительностью до 18 месяцев под нагрузкой 0,7 предела прочности образцов М10 с термодиффузионным покрытием не привели к значительным изменениям прочности и пластичности, а также содержанию остаточного водорода в стали. Нанесение гальванического покрытия приводит к снижению пластичности и повышению остаточного водорода в стали. Охрупчивание сказывается и на поведении стали при коррозионных испытаниях. Снижается прочность, пластичность (см. рис. 5, кривая 3) и повышается содержание остаточного водорода в стали, поскольку примерно через 2-2,5 мес. испытаний гальваническое покрытие растворяется, теряет защитный эффект.

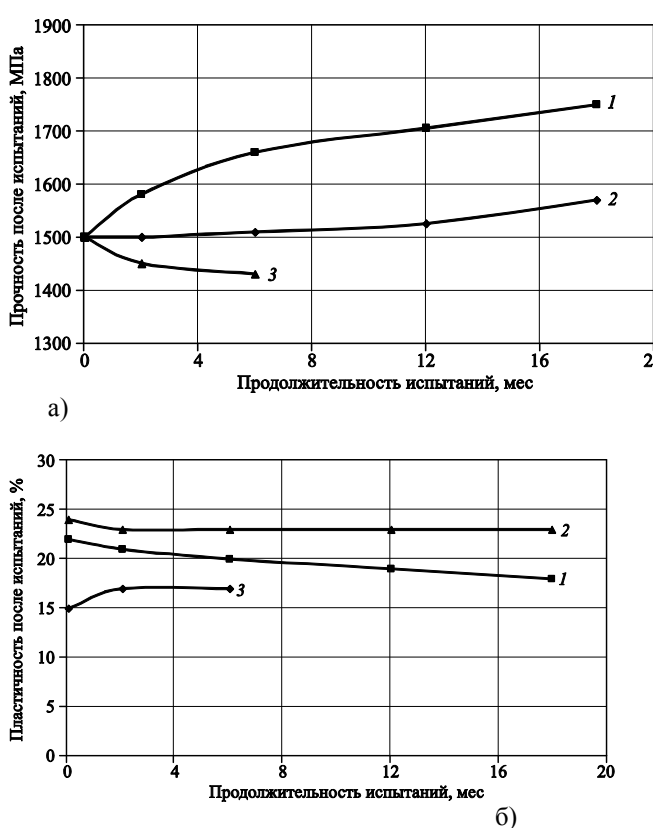


Рис. 5. Влияние природы цинковых покрытий на остаточную прочность (а) и пластичность (б) образцов с резьбой М10 на стали 40Х при ускоренных испытаниях под нагрузкой 0,7 σ_0 (1-40Х без покрытия; 2-40Х с диффузионным цинковым покрытием; 3- 40Х с гальваническим цинковым покрытием)/ Effect of the zinc coating nature on residual strength (a) and plasticity (b) of specimens of 40X grade steel with thread M10 in accelerated tests under load of 0.7 σ_0 (1 – 40X with no coating; 2 – 40X with diffusion zinc coating; 3 – 40X with electroplated zinc coating)

Остаточные механические свойства и содержание остаточного водорода в образцах с термической

окалиной в процессе коррозионных испытаний (см. табл. 4 и рис. 5) изменяются, а именно: кратковременная прочность и содержание остаточного водорода возрастают, пластичность несколько снижается. После 18 мес. испытаний кратковременная прочность составляет 1750 МПа, пластичность 20%, содержание остаточного водорода в стали – 4,40 см³/100 г Ме.

Говоря о защитных диффузионных цинковых покрытиях необходимо отметить, что в последние годы в Европе и мире значительно возрос практический интерес к диффузионным цинковым покрытиям [1], как наиболее эффективным и экономичным покрытиям для защиты от коррозии и абразивного износа стальных изделий, эксплуатирующихся в жестких коррозионно-эрозионных условиях.

Новый Международный Стандарт **ISO/FDIS 17668:2015(E)** устанавливает требования к качеству диффузионных цинковых покрытий:

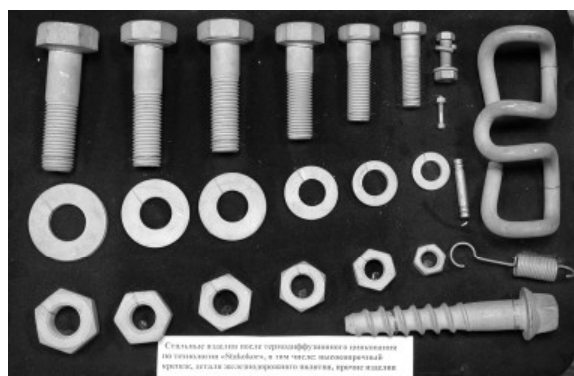
- **внешнему виду,**
- **сплошности покрытия** (отсутствие на изделии непокрытых участков),
- **адгезии (сцепление) покрытия** с основой покрываемого изделия,
- **толщине (массе) слоя покрытия** и его **коррозионной стойкости.**

Необходимо также отметить такую важную характеристику покрытия, как **твёрдость**, которая во многом определяет такие важные эксплуатационные показатели, как износостойкость, пластичность, прочность и в конечном счёте – срок службы цинкового покрытия, особенно на изделиях с резьбой (трубы, крепёжные изделия).

Важным условием качества диффузионно оцинкованного изделия является сплошность образовавшегося покрытия и его сцепление (адгезия) с поверхностью покрываемого изделия. В соответствии с требованием данного стандарта отсутствие на изделии непокрытых участков недопустимо.

Контроль сцепления между покрытием и поверхностью основного материала обычно не требуется, поскольку данный процесс цинкования обеспечивает хорошую диффузионную связь, при которой (в результате диффузии) наносимое вещество (цинк) внедряется в кристаллическую решетку защищаемого металла, обеспечивая высокую прочность связи покрытия с покрываемым материалом.

По сравнению с гальваническими и металлизационными цинковыми, фосфатными и другими покрытиями диффузионные цинковые покрытия за счет прочной диффузионной связи обладают более высокой твердостью и износостойкостью, а также степенью сцепления со стальной поверхностью изделия; не склонны к старению, менее подвержены различным механическим воздействиям.



а)



б)



в)

Рис.6. Внешний вид металлоизделий с диффузионным цинковым покрытием: а). крепежные изделия. б). оцинкованные элементы строительных конструкций в). оцинкованный строительный профиль / Appearance of metal products with diffusion zinc coatings: fasteners; zined elements of building structures; zined building profile

В соответствии с данным Международным стандартом установлены требования к минимальной толщине покрытия для шести классов диффузионных цинковых покрытий, наносимых на изделия из черных металлов, а также приведены рекомендации для их применения. Так, например, **покрытия класса 15** предназначены для малоагрессивной окружающей среды внутри и вне помещений; **покрытия класса 30** предназначены для применения вне помещений в более агрессивной окружающей среде или там, где требуется продолжительный срок службы изделия, а **покрытия класса 45** рекомендуются для применения в высоко-агрессивной окружающей среде или в условиях абразивного износа, например, в промышленных или морских условиях.

С целью улучшения внешнего вида диффузионно оцинкованных изделий их подвергают последующей обработке в пассивирующих растворах (фосфатных или хромсодержащих).

Необходимо отметить, что в новом стандарте установлены требования к природе материала и состоянию поверхности покрываемого изделия, так как состояние его поверхности может влиять на внешний вид, толщину, шероховатость и физико-механические свойства образующегося покрытия.

В заключение необходимо отметить, что в настоящее время диффузионному цинкованию подвергают различные метизы, крепеж, (рис.6) трубную арматуру, фитинги, полые и резьбовые детали, трубы, детали со сквозными и глухими отверстиями, мебельную фурнитуру, детали автомобилей, элементы железнодорожных и контактных сетей, мостовые и дорожные ограждения, муфты, пружины, цепи и др. и трудно перечислить все области, где используются диффузионные цинковые покрытия, так как число этих областей постоянно увеличивается.

Выводы

Установлены закономерности коррозионного поведения диффузионных цинковых покрытий нового поколения на металлоизделиях, работающих под напряжением.

Приведены данные о влиянии условий подготовки поверхности (травление, обезжиривание, декапирование) образцов из высокопрочной стали марки 40X и различных способов нанесения защитного цинкового покрытия (гальванический, горячий, диффузионный) на физико-механические свойства образцов с резьбой М10, полученных после смягчающего отжига болтов М24.

Показано, что использование болтов из стали 40X после химического травления и гальванического цинкования сопровождается существенным увеличением долей хрупкой составляющей и межзеренного разрушения, что указывает на ослабление межзеренных трещин в агрессивной наводороживающей среде и, тем самым, предопределяет явную склонность стали к коррозионному растрескиванию по механизму хрупкого межзеренного разрушения.

Исследовано влияние подготовки поверхности и способов нанесения цинковых покрытий на крепежные изделия и показано, что:

- диффузионное цинкование не изменяет физико-механических свойств высокопрочной стали, а при химической подготовке поверхности восстанавливает ее пластичность, увеличивает долю вязкой составляющей,

- изолирует поверхность болтов от коррозионной среды и препятствует насыщению стали водородом, тем самым повышая сопротивление стали коррозионному растрескиванию и водородному охрупчиванию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Проскуркин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Сотсков Н. И. Коррозионное растрескивание высокопрочных болтов в промышленной атмосфере. Автореферат ... канд. тех. наук. - М., 1983. - 27 с.
3. Сотсков Н. И. Термодиффузионное цинкование – высокоэффективный метод антикоррозионной защиты высокопрочного крепежа и элементов строительных конструкций // Труды ЦНИИПСК им. Мельникова к 100-летию со дня рождения академика Н. П. Мельникова. – М.: [Б.и.], 2009. - с. 179-196.
4. Сотсков Н. И. Комплексный метод исследования коррозионного растрескивания высокопрочного крепежа и повышение его долговечности в агрессивных средах // Промышленное и гражданское строительство. – 1999. - № 5. - с. 36-38.
5. Шляфирнер А. М., Якубова Г. П., Москалейчик Ф. К. Коррозионное растрескивание высокопрочных болтов // Физ.-хим. механика материалов. – 1971. - № 6. - с. 75-76
6. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974. - с. 186-192.
7. Kanihiro. Свойства стали с механически нанесенным покрытием из сплава Fe-Zn // Тэцу то хаганэ. J Iron and Stil Inst[?]. – 1987, 73 - № 5. - с. 443.
8. Исследование защитных свойств крепежных элементов различными металлическими покрытиями, наносимыми на ЗМК. Труды ЦНИИПроектстальконструкция им. Мельникова. - М., 1987. - №57. - 94 с.
9. Сотсков Н.И., Голубев А. И., Ольшанская О. И., Николаева Л. М. Защита от коррозии крепежных изделий термодиффузионным цинкованием // Сборник научных трудов ЦНИИПСК им. Мельникова. - М.: [Б.и.], 1990.

REFERENCES

1. Proskurkin Ye. V., Popovich V. A., Moroz A. T. Tsinkovanie. – Moskva: Metallurgyia, 1988. - 528 s.
2. Sotskov N.I Korrozionnoje rastreskivaniye boltov v promishlennoy atmosfere. Avtoreferat ... kand. teh.nauk. - M., 1983. - 27 s.
3. Sotskov N.I Termodiffuzionnoe tzinkovaniye –visokoeffektivniy metod anti korrozionnoy zashity visokoprochnogo krepеза i elementov stroitelnyh konstrukziy // Sbornik nauchnih trudov Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia . k 100-letiyu so dnya rozdeniya N.P. Melnikova . – M.: [Б.и.], 2009. - s. 179-196.
4. Sotskov N.I Kompleksniy metode issledovaniya korrozionnoho rastreskivaniya visokoprochnogo krepеза i povisheniye yeho dolgovechnosti v agressivnyh sredah // Promishlennoy e i grazdanskoye stroitelstvo. – 1999. - № 5. - с. 36-38.
5. Shlyafirner A. M., Yakubova G.P., Moskalejchik F. K. Korrozionnoye rastreskivaniye visokoprochnih boltov // Fiz.- him. Mehanika materialov. – 1971. - № 6. - s. 75-76
6. Azhogin F. F. Korrozionnoye rastreskivaniye I zashita visokoprochnih staley. M.: : Metallurgyia, 1974. - s. 186-192.
7. Kanihiro. Svoystva staly s mehanicheski nanesennym pokrytijem iz splava Fe-Zn // Тэцу то хаганэ. J Iron and Stil Inst[?]. – 1987, 73 - № 5. - с. 443.
8. Issledovaniya zashitnyh svoystv krepезnih i elementov razlichnymi metallicheskimy pokrytyjami, nanosimymi na ZMK. Sbornik nauchnih trudov Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia . - M., 1987. - №57. - 94 s.
9. Sotskov N.I., Golubev A.I., Olshanskaja O.I., Nikolajeva L.M. Zashita ot korroziji krepезnih izdelij termodiffuzionnim tzinkovaniyem // Sbornik nauchnih trudov Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia . - M.: [Б.и.], 1990.

Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. Г.Д. Сухомлиним (Україна), д-ром. техн. наук, проф. Д.В. Лаухніним (Україна)