

лей / В.М. Константинов, А.И. Галимский, Б.Б. Хина // *Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр.* – Минск : БНТУ, 2015. – № 36. – С. 177–185.

6. Исследование влияния режимов скоростной термической обработки на структуру и механические свойства трубной стали 32Г2 / А.И. Гордиенко [и др.] // *Литье и металлургия*, 2012. – № 1. – С. 43–47.

7. Андрушкевич, В.В. Энергоэффективные технологии с применением индукционного нагрева в трубной промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.09.10 / В.В. Андрушкевич; Электротехнология, СПб, 2016. – 18 с.

8. Константинов, В.М. Структурообразование диффузионного слоя при термоциклическом предварительном и совместном нагреве / В.М. Константинов, Г.А. Ткаченко // *Ползуновский альманах*. – 2012. – № 1. – С. 45-48.

9. Ивашко, В.В. Исследование и разработка технологии термической обработки горячекатаных труб, изготовленных из стали 30ХМА / В.В. Ивашко, С.В. Авдеев. // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сборник научных трудов в 3 кн. Кн. 1. Материаловедение* / С.А. Астапчик [и др.] ; под ред. С.А. Астапчика. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – С. 83–89.

10. Подкустов, В.П. Исследование и разработка технологии производства труб с ускоренным охлаждением в потоке / В.П. Подкустов // *Сталь*. – № 5. – 2001. – С. 41–42.

УДК 669.58

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
И.А. БУЛОЙЧИК (БНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

В сравнении с непокрытыми сталями скорость коррозии оцинкованных сталей значительно ниже благодаря анодным свойствам цинкового покрытия, а также благодаря образованию защитных

продуктов коррозии цинка на стали, являющейся катодом. В общем случае покрытия на основе цинка корродируют в 100 раз медленнее, чем холоднокатаные стали, благодаря защитному либо барьерному действию продуктов коррозии цинка [1]. Даже на более поздних стадиях процесса, когда покрытие полностью удалено, скорость коррозии может быть снижена за счет оставшихся продуктов коррозии.

Состав продуктов взаимодействия защитного покрытия и коррозионно-активной среды играет существенную роль в обеспечении антикоррозионной защиты изделия в целом. Как известно, процесс коррозии металлов под воздействием окислителя может сопровождаться образованием сплошных (защитных) и несплошных (незащитных, пористых) пленок продуктов окисления. В зависимости от сплошности пленки скорость коррозии при данной температуре будет либо уменьшаться со временем, либо оставаться постоянной. Существует несколько вариантов зависимости скорости роста пленки во времени. При образовании несплошной, диффузионно-проницаемой оксидной пленки, в соответствии с линейным законом, газообразный окислитель практически беспрепятственно попадает к поверхности металла, диффундируя в газовой фазе через поры и трещины. Такой тип пленок не является защитным, а сформированный оксидный слой имеет высокую пористость, обеспечивая активное протекание коррозионного процесса. В отдельных случаях наличие такой пленки может ускорять коррозионный процесс. Если пленка продуктов коррозии формируется по параболическому либо логарифмическому законам, то процесс коррозии во времени будет замедляться. Следует отметить, что окисление цинка может происходить по разным кинетическим сценариям, в зависимости от изменения внешних условий [2].

Изучение продуктов коррозии после длительной эксплуатации (13–16 лет) в различных типах атмосфер [3] показало, что образование основных солей цинка (симонколлеита и гидроцинкита) значительно улучшает долговременную защиту от коррозии (рисунок 1). Поэтому наибольший интерес представляет производство металлических покрытий, способствующих защитному действию продуктов коррозии. Такие продукты коррозии должны быть электрически непроводимыми и компактными.

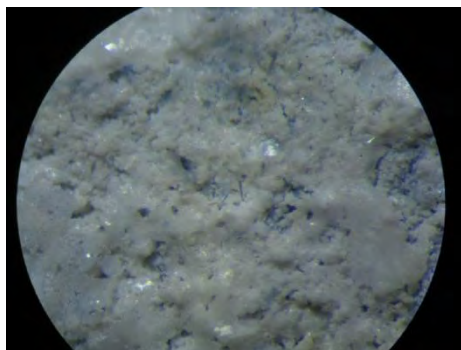


Рисунок 1 – Пленка основных солей цинка на поверхности оцинкованного изделия после 240 ч испытания в камере соляного тумана $\times 80$

Для цинка природа проводимости его продуктов коррозии зависит от химического состава, так как большинство продуктов коррозии цинка не проводят ток за исключением ZnO , который является полупроводником *n*-типа. Компактность продуктов коррозии зависит от специфических кинетических характеристик их строения и особо чувствительна к параметрам окружающей среды и истории формирования. Например, гидроксид цинка получают посредством осаждения Zn^{2+} анионами OH^- , несмотря на тот факт, что ZnO термодинамически более стабильная структура [4, 5]. При $34\text{ }^\circ\text{C}$ и выше переход в ZnO наблюдается через определенный промежуток времени, связанный с медленными процессами реакции дегидратации, приводящей к формированию зародышей кристаллов (ZnO) [6]. При $34\text{ }^\circ\text{C}$, когда процесс формирования новых кристаллов протекает медленно, образующийся слой приобретает пористость, а ориентация зародышей кристаллов ZnO зависит от размера, так как более короткое время выдержки способствует образованию текстуры слоя с *c*-аксиальной нормалью к поверхности. В присутствии ионов Cl^- и диоксида углерода продукты коррозии цинка также могут содержать $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ (симонколлеит, гидросихлорид цинка ZHC), $Zn_4CO_3(OH)_6$ (гидроцинкит, HZn), $ZnCO_3$ (смиссонит, S) и т.д. Основные соли цинка также могут быть превращены в оксид цинка с помощью термального разложения. В работах [6, 7] показано, что природа продуктов предшествующей реакции и время

выпадения осадка изменяют водородный показатель и механизм роста кристаллов, заключающийся либо в формировании разветвленных «ветвей» и многослойных наконечников, либо гексагональных трубок с плоскими концами (центры образования гидроксида цинка) или даже пористых сферических образований (центры образования гидроцинкита HZn).

Формирование определенных продуктов коррозии может быть достигнуто посредством изменения термодинамического равновесия системы, что определяется изменением состава сплава и/или состава электролита. Образование искусственных продуктов коррозии в присутствии таких катионов как Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Fe^{2+} для цинковых покрытий на углеродистых сталях ранее было изучено авторами [8]. Для сравнения, было обнаружено, что Al(III) и Fe(II) способствуют образованию основных хлоридов цинка, а не оксида цинка, в то время как Fe(III) и Mg(II) не способствуют образованию симонколлеита при одинаковых условиях ($\text{pH} = 9.2$) при проведении экспериментов, включающих искусственное осаждение из азрированных растворов солей цинка, содержащих различные катионы [9, 10].

Выполненные авторами исследования подтверждают существенную роль состава и строения оксидной пленки на коррозионное поведение сплава. На рисунке 2 представлены фотографии поверхности образцов после коррозионных испытаний в 5 % растворе NaCl в течение 72 ч при 32 °C, полученных способами гальванического (А), термодиффузионного в порошке чистого цинка (Б) и термодиффузионного с добавкой 10 % алюминия (В). Наилучшую стойкость продемонстрировали образцы с наиболее плотным формированием продуктов коррозии на поверхности. Было установлено, что максимальная стойкость характерна для образцов, обработанных в смеси с дополнительной добавкой алюминия. Анализ литературных данных и собственные результаты дают основание полагать, что это обусловлено формированием на поверхности изделия защитных пленок более сложного состава и более плотных, по сравнению с образцами, оцинкованными в порошке чистого цинка.

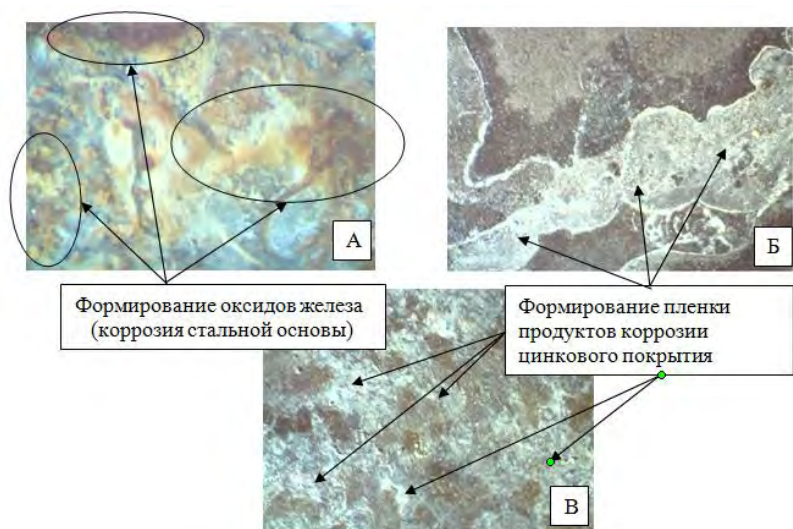
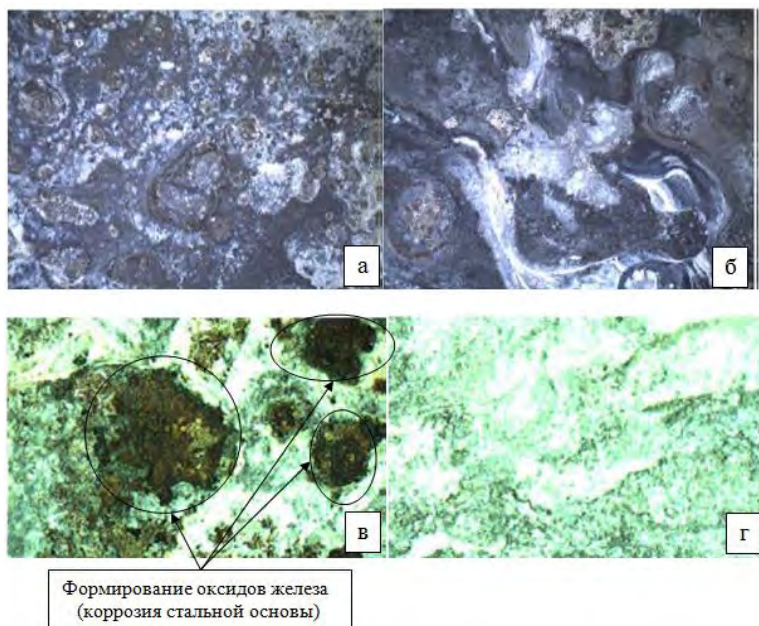


Рисунок 2 – Состояние поверхности образцов, полученных различными способами цинкования, после коррозионных испытаний

Следует отметить, что помимо алюминия, одним из перспективных легирующих металлов при получении защитных покрытий на основе цинка является магний. Присутствие магния в легированных покрытиях влияет на механизм торможения коррозии на различных стадиях коррозионного разрушения [11]. Во многих случаях магний является более электроактивным чем цинк, что влечет изменение гальванических характеристик. Результаты авторских сравнительных коррозионных испытаний цинковых и цинк-магниевых покрытий, представленные на рисунке 3, свидетельствуют о лучшей долговременной защите покрытия, легированного магнием. Повышение коррозионной стойкости связано с формированием продуктов коррозии цинк-магниевого покрытия более сложного химического состава в сравнении с покрытиями из чистого цинка [12]. Существенное значение в этом случае имеет электроотрицательность магния и смещение электрохимического потенциала всего покрытия.



- а – цинковое покрытие без добавления магния, 7 циклов испытаний;
 б – цинк-магниевое покрытие после 7 циклов испытаний;
 в – цинковое покрытие без добавления магния, 27 циклов испытаний;
 г – цинк-магниевое покрытие, 27 циклов испытаний [12]

Рисунок 3 – Сравнение внешнего вида поверхности образцов с защитными цинковыми покрытиями на основе цинка, дополнительно легированных магнием, после коррозионных испытаний в соответствии с ЕСС1

Таким образом, выборочное, целенаправленное легирование цинковых покрытий и диффузионных слоев атомами примесных металлов позволяет формировать на поверхности изделия защитные пленки, более стойкие к воздействию внешних механических и химических факторов, повышая срок эксплуатации изделия в целом. Наибольшую перспективу представляет использование алюминия и магния в качестве дополнительных легирующих элементов при формировании защитных цинковых покрытий, обеспечивающих при воздействии коррозионно-активной среды формирование на поверхности покрытия стабильных форм основных солей цинка, стойких к коррозионному воздействию.

Литература

- 1. Ульянов, Е.А.** Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник / Е.А. Ульянов. – М.: Metallurgy, 1980. – 257 с.
- 2. Семенова, И.В.** Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
- 3. D. de la Fuente.** Long-term atmospheric corrosion of zinc / D. de la Fuente, J.G. Castano, M. Morcillo // *Corrosion Science*. – 2007. – No. 49. – P. 1420.
- 4. Deroubaix, G.** X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides / G. Deroubaix, P. Marcus // *Surf. Interf. Anal.* – 1992. – No. 18. – P. 39.
- 5. Peulon, S.** Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxy-chloride from oxygenated aqueous zinc chloride solutions / S. Peulon, D. Lincot // *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 864.
- 6. Temperature effects on ZnO electrodeposition / A. Goux [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2005. – No. 50. – P. 2239–2248.**
- 7. Zinc oxide pom-pom-like particles from temperature driven ammonia decomplexation / J.-F. Hochepeid [et al.] // *J. Crystal Growth*. – 2005. – No. 283 (1–2). – P. 156–162.**
- 8. Effect of cations on corrosion of zinc and carbon steel covered with chloride deposits under atmospheric conditions / T. Prosek [et al.] // *Corrosion Science*. – 2007. – No. 49. – P. 2676–2693.**
- 9. Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts / Tatsuo Ishikawa [et al.] // *Corrosion Science*. – 2004. – No. 46. – P. 329–342.**
- 10. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn-Fe and Zn-Ti alloys / Tatsuo Ishikawa [et al.] // *Corrosion Science*. – 2006. – No. 48. – P. 3172–3185.**
- 11. The effect of Al and Cr additions on pack cementation zinc coatings / D. Chaliampalias [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2010. – N 256. – P. 3618–3623**
- 12. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel / P. Volovitch [et al.]. – *Corros. Sci.* – 2009. – No. 51. – P. 1251–1262.**