

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГОРЯЧЕЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАНН, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ

Одним из элементов, представляющих перспективу для использования в качестве лигатуры ванн в горячем цинковании является олово [1–3]. На рисунке 1 представлены данные о влиянии концентраций олова, добавляемого в расплав цинка, на общую толщину цинкового диффузионного слоя и его отдельных фаз. Из рисунка 1 очевидно, что толщина диффузионного слоя, полученного из расплава цинка, незначительно возрастает с увеличением концентрации олова от 0 до 0,3 (% масс.), и существенно увеличивается при дальнейшем повышении концентрации олова (рисунок 2).

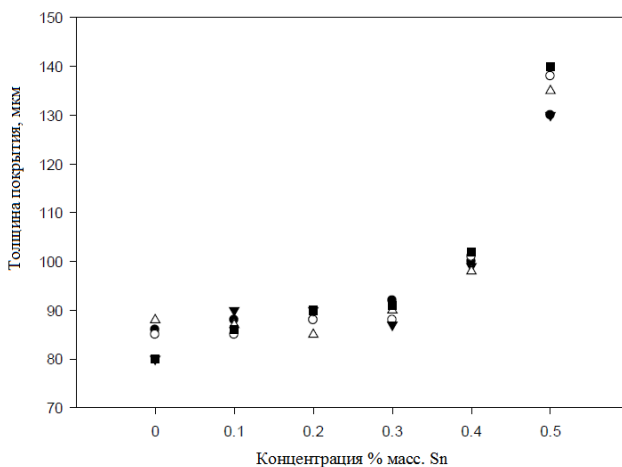
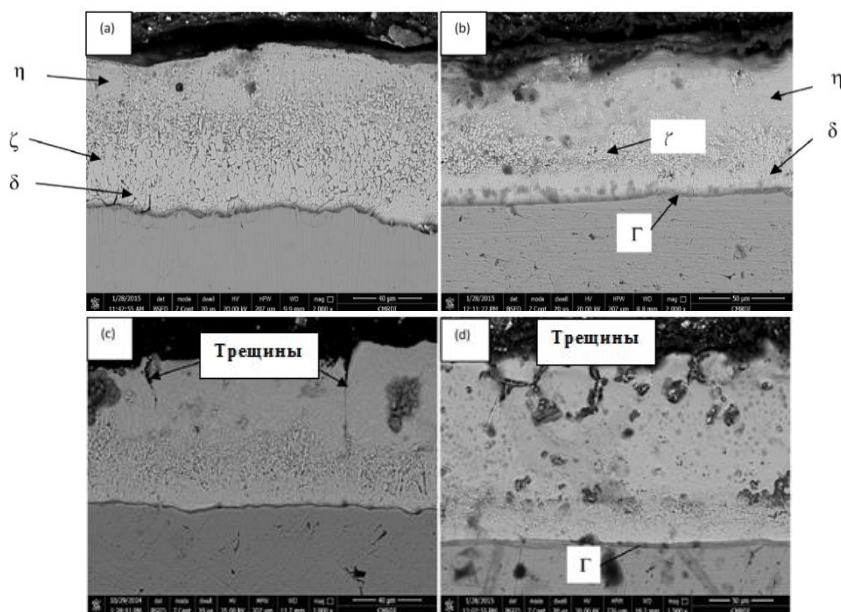


Рисунок 1 – Влияние концентрации олова в расплаве на общую толщину диффузионного слоя, полученного в расплаве при 460 °С в течение времени выдержки 40 с [4]

Анализ влияния легирования оловом расплава цинка показывает, что толщина δ и ζ фаз уменьшается с добавлением олова, в то время как увеличение общей толщины диффузионного слоя происходит за счет роста η фазы (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние легирования оловом расплава цинка на толщину формируемых фаз диффузионного слоя

| Sn, % масс. | | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,5 |
|---------------------------------------|---------------------|----|-----|-----|-----|
| Толщина фаз диффузионного слоя | Гамма (Γ) | – | 3 | 3 | 8 |
| | Дельта (δ) | 27 | 20 | 12 | – |
| | Зета (ζ) | 33 | 28 | 24 | 38 |
| | Эта (η) | 24 | 35 | 53 | 92 |
| Общая толщина диффузионного слоя, мкм | | 84 | 86 | 92 | 138 |



a – расплав цинка без добавления олова; *b* – Zn- 0,1 % масс. Sn;
c – Zn- 0,3 % масс. Sn; *d* – Zn- 0,5 % масс. Sn

Рисунок 2 – Сравнение диффузионных слоев, полученных в расплаве цинка при 460 °С в течение времени выдержки 40 с, а также в расплавах цинка с различным содержанием олова [4]

На рисунке 2 приведено сравнение микроструктур цинковых диффузионных слоев, полученных из расплава цинка без дополнительного легирования и легированных различным количеством олова. На рисунке 2, *a* представлен диффузионный слой, полученный из расплава цинка со стандартным набором фаз, представленных гамма Γ , дельта δ , зета ζ и η фазами [4]. Из рисунка 2, *b* видно, что диффузионный слой, полученный путем добавления в расплав цинка 0,1 % олова, имеет более компактное строение в сравнении с диффузионным слоем, полученным из расплава цинка без добавления олова (рисунок 2, *a*).

На основании данных энергодисперсионного рентгеновского анализа, в фазах Γ и δ отсутствует олово (рисунки 3, 4), в то время как ζ фаза содержит 3,67 % масс. Sn и 17 % масс. Fe, а внешний слой η фазы имеет мелкозернистое строение и содержит 1,96 % масс. Sn и 8,84 % масс. Fe.

На рисунке 5, *a* 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 том, что отчетливый анодный пик наблюдается 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 дальнейший распад, в результате чего происходит падение плотности тока после пиковых значений.

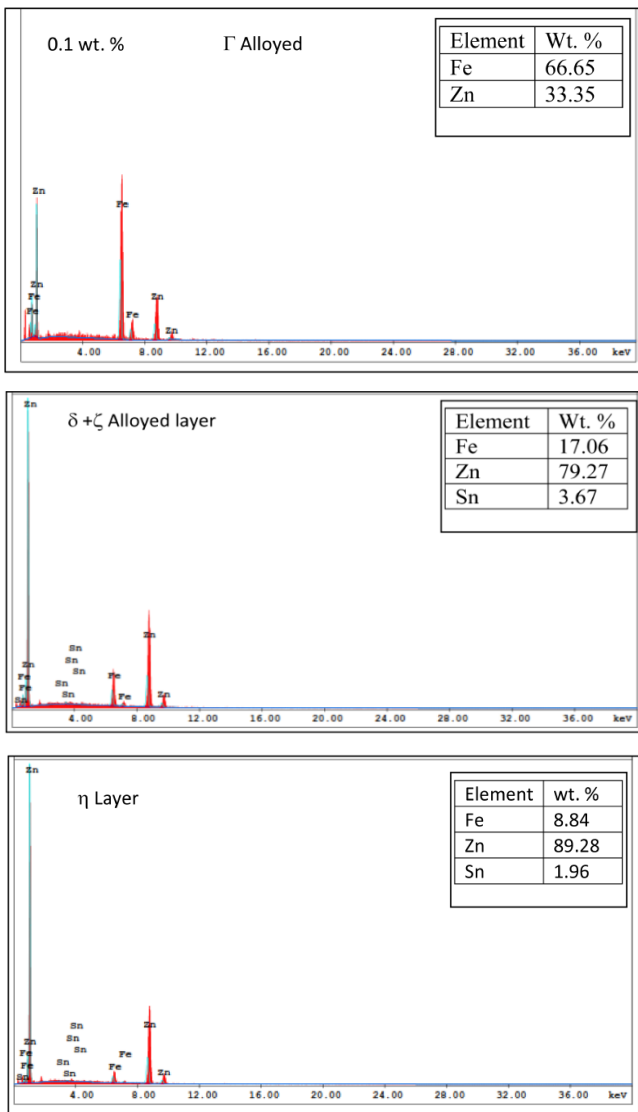


Рисунок 3 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа цинковых диффузионных слоев, полученных из расплавов цинка, дополнительно легированного 0,1 % масс. олова [4]

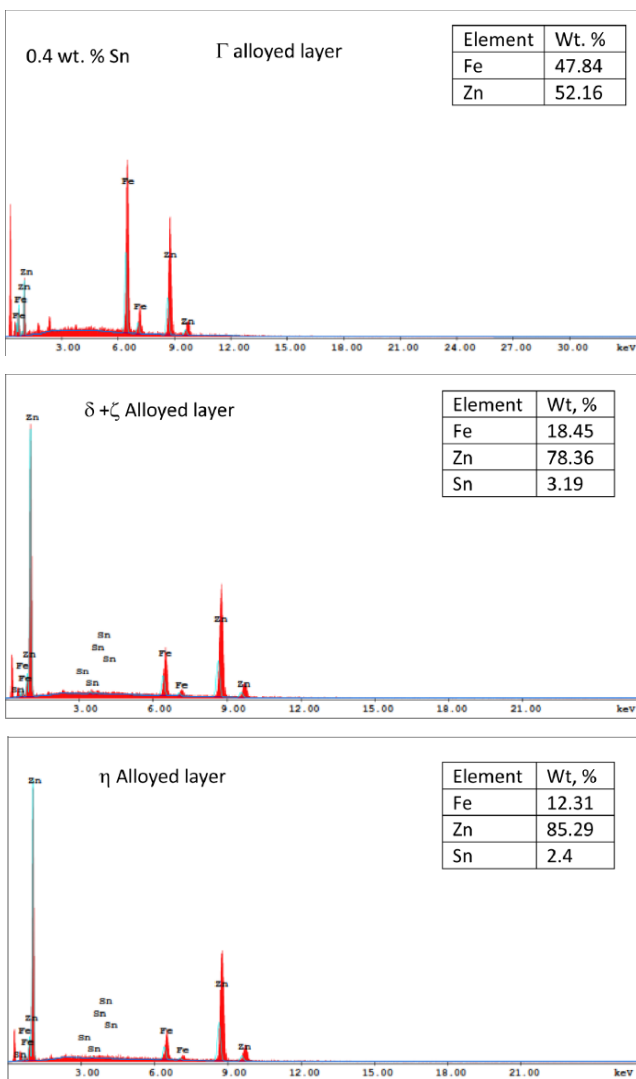


Рисунок 4 – Данные энергодисперсионного рентгеновского анализа цинковых диффузионных слоев, полученных из расплавов цинка, дополнительно легированного 0,2 % масс. алюминия [4]

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. Отчетливое падение значений плотности тока наблюдается для анодной и катодной поляризационных кривых Тафеля за счет добавления олова в расплав цинка.

В таблице 2 представлены обобщенные данные электрохимического анализа: данные для анодного участка кривой (b_a), данные для катодного участка кривой (b_c), потенциал коррозии ($E_{co(rr)}$), плотности токов коррозии (I_{corr}) и скорости коррозии (мм/год) для электродов из низкоуглеродистой стали, стали с горячечинковым покрытием и электродов с горячечинковым покрытием, дополнительно легированным оловом в различной концентрации. Испытания проводили с использованием 3,5 % раствора NaCl при 25 °C.

Таблица 2 – Данные электрохимического анализа для горячечинковых покрытий

| % легирующего элемента | $E_{co(rr)}$ (V) | I_{corr} (Асм ⁻²) | R_p Ω см ² | b_a (Vdec ⁻¹) | b_c (Vdec ⁻¹) | C_{rate} (ммг ⁻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 | 1686E-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 |

Из таблицы 2 видно, что для значений $E_{co(rr)}$ отсутствует какая-либо закономерность, в то время, как для параметров токов коррозии и скорости коррозии наблюдается четкое 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 горячечинковым покрытием, по-

лученным 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, что подтверждено данными энергодисперсионного рентгеновского анализа (рисунки 3, 4). На рисунке 5, б 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.

На рисунке 6 приведены данные рентгеновского анализа продуктов коррозии исследуемых образцов после выдержки в камере соляного тумана в течение 700 ч. Результаты анализа свидетельствуют, что для диффузионных слоев, сформированных в расплаве цинка, дополнительно легированном оловом в количестве 0,1 % масс., характерны следующие продукты коррозии: $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (Симонколлеит), $ZnCl_2$ и $(Sn_3O_2(Cl_4)_4)_2$, которые покрывают диффузионный слой и препятствуют его дальнейшему разрушению.

Таким образом, дополнительное легирование расплава цинка оловом повышает коррозионную стойкость горячецинковых диффузионных слоев за счет снижения дефектности слоя и формирования более мелкозернистых фаз в сравнении с диффузионными слоями, полученными из ванн цинкования без дополнительного легирования. 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. Лучший эффект от легирования расплава цинка оловом был достигнут при введении в расплав 0,1 % масс. олова.

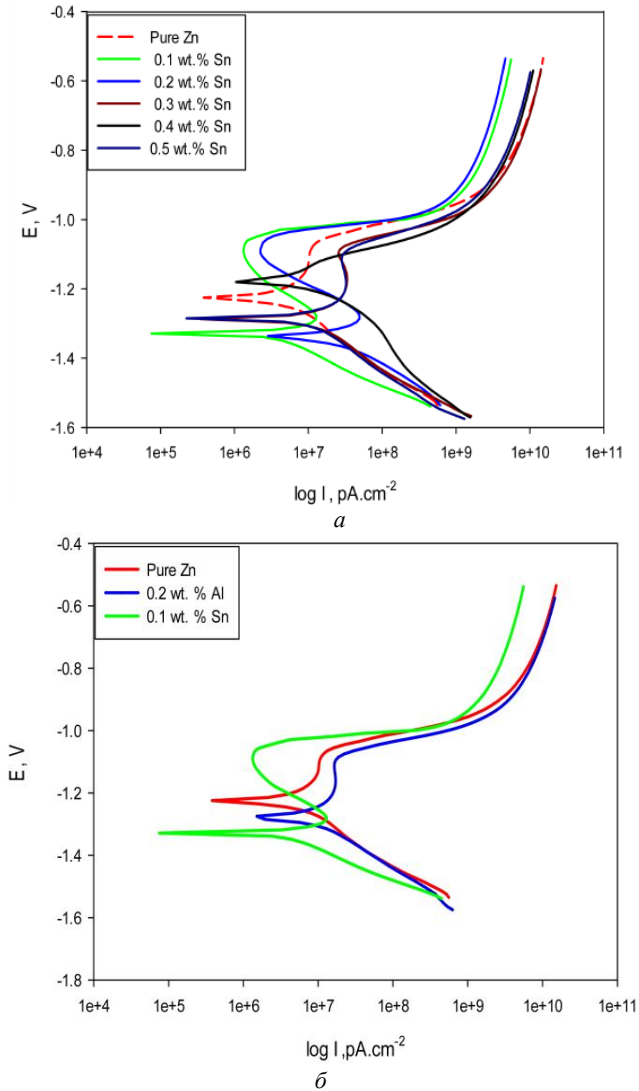


Рисунок 5 – Сравнение потенциодинамических поляризационных кривых, характеризующих коррозионное поведение стали, оцинкованной в расплаве цинка, дополнительно легированного оловом и алюминием [4]

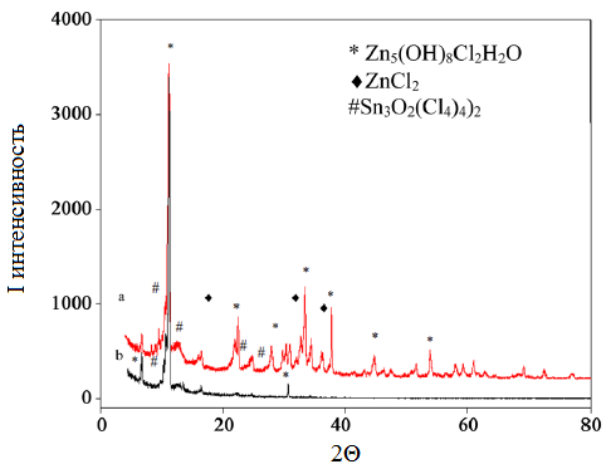


Рисунок 6 – Данные рентгеновского анализа продуктов коррозии цинкового диффузионного слоя, дополнительно легированного оловом 0,1 % масс. [4]

Список литературы

1. **Конон, А.А.** Исследование процесса нанесения и качества цинковых покрытий, полученных методом горячего цинкования в условиях ГП «Конус»: маг. дис.: 1-42 80 01 / А.А. Конон. – Минск, 2013. – 65 л.
2. **Synergistic Influence of Al, Ni, Bi and Sn Addition to a Zinc Bath upon Growth Kinetics and the Structure of Coatings.** [Электронный ресурс] / Kania H. and Liberski P. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, № 35, 2012, Article ID: 012004. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/35/1/012004>. – Дата доступа: 20.06.18
3. **Katofiris, N.** Effect of the Sn Addition Was Investigated / N. Katofiris, G. Papadimitriou // Surface and Coatings Technology. – 1996. – № 78. – PP. 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. – PP. 58–71.