

УДК 620.197.6

## ДИФФУЗИОННЫЕ ЦИНКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ В СИСТЕМЕ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ТРУБ И КРЕПЁЖНЫХ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

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

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

<sup>2</sup> 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](mailto:lisk-ns@mail.ru)

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

<sup>4</sup> лаборатория металлических диффузионных покрытий труб, Государственное предприятие «Научно-исследовательский трубный институт им. Я. Е. Осады», ул. Писаржевского, 1, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (068) 851-03-07 e-mail: [provi@optima.com.ua](mailto:provi@optima.com.ua)

**Аннотация.** *Цель.* Исследование защитных свойств диффузионных цинковых покрытий (ДЦП) для труб и крепёжных изделий строительных конструкций под влиянием механических нагрузок резьбовых соединений в слабоагрессивных коррозионных средах. *Методика.* В качестве материала для данного исследования были выбраны диффузионно-оцинкованные высокопрочные болты М24. Исследовалось электрохимическое поведение оцинкованных образцов под влиянием приложенных механических нагрузок. Установлено, что по мере увеличения приложенной к образцам механической нагрузки, скорость анодного процесса растворения цинкового покрытия значительно увеличивается. *Результаты.* На основании полученных данных показано, что при значении нагрузки 0,8 б<sub>в</sub> и одинаковых положительных потенциалах скорость растворения становится в 2,5-3 раза выше, чем у ненапряженных образцов. *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 труб и крепёжных изделий строительных конструкций.

*Ключевые слова:* диффузионные цинковые покрытия, коррозионная стойкость, электрохимические измерения, механические свойства.

## ДИФУЗИЙНІ ЦИНКОВІ ПОКРИТТЯ В СИСТЕМІ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ ТРУБ ТА ВИРОБІВ КРІПЛЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

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

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

<sup>2</sup> 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](mailto:lisk-ns@mail.ru)

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

<sup>4</sup> лабораторія металевих дифузійних покриттів труб, Державне підприємство «Науково-дослідний трубний інститут ім. Я. Е. Осади», вул. Пісаржевського, 1, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (068) 851-03-07 e-mail: [provi@optima.com.ua](mailto:provi@optima.com.ua)

**Анотація. Мета.** Дослідження захисних властивостей дифузійних цинкових покриттів для труб та виробів кріплення будівельних конструкцій під впливом механічних навантажень нарізних з'єднань у слабоагресивних корозійних середовищах. **Методика.** В якості матеріалу для даного дослідження були вибрані дифузійно-оцинковані високоміцні болти М24. Досліджувалася електрохімічна поведінка оцинкованих зразків під впливом докладених механічних навантажень. **Результати.** З'ясовано, що по мірі зростання докладених до зразків механічних навантажень швидкість анодного процесу розчинення цинкового покриття значно зростає. На підставі отриманих даних показано, що при значенні навантаження 0,8  $\sigma_b$  та однакових позитивних потенціалах швидкість розчинення стає у 2,5...3 рази вищою, ніж у у ненапружених зразках. **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 труб та виробів кріплення будівельних конструкцій.

*Ключові слова:* дифузійні цинкові покриття, корозійна стійкість, електрохімічні вимірювання, механічні властивості.

## DIFFUSION ZINC COATINGS IN THE SYSTEM OF CORROSION PROTECTION OF TUBES AND FASTENERS FOR STRUCTURAL ELEMENTS

BOLSHAKOV V.I.<sup>1</sup> *Dr. Tech. Sc., Prof.*

SOTSKOV N.I.<sup>2</sup> *Cand. Tech. Sc.*

SUKHOMLYN D.A.<sup>3</sup> *Cand. Chem. Sc., Docent*

PROSKURKIN Ye.V.<sup>4</sup> *Cand. Tech. Sc., Senior Researcher*

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

<sup>2</sup> Closed Joint-Stock Company "Melnikov TsNIIProektstalkonstruktia". 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](mailto:lisk-ns@mail.ru)

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

<sup>4</sup> Laboratory of Metallic Diffusion Coatings for Tubes, State Enterprise "Ya.Ye. Osada Scientific Research Tube Institute", 1-a, Pisarzhevsky Str., Dnipropetrovsk, Ukraine, 49600, tel. +38 (068) 851-03-07, e-mail: [provi@optima.com.ua](mailto:provi@optima.com.ua)

**Abstract. Purpose.** Study of protective properties of diffusion zinc coatings (DZC) on tubes and fasteners for structural elements under mechanical loads applied to threaded tube joints in weak corrosive media. **Procedure.** As a material for this research work, diffusion zinc coated high-strength bolts M24 were taken. Electrochemical behavior of zinc coated specimens was studied under action of mechanical loads. It was established that the rate of anodic dissolution of zinc coating grows significantly with the growth of mechanical loads applied to the specimens. **Results obtained.** Based on the obtained data, it was shown that the dissolution rate of stressed specimens at a load level of 0.8  $\sigma_b$  and equal positive potentials gets 2.5 to 3 times higher than that for unstressed specimens. **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 tubes and fasteners for structural elements.

*Keywords:* zinc diffusion coating, corrosion resistance, electrochemical measurement of the mechanical properties.

Соединения элементов конструкций на высокопрочных болтах широко применяются при монтаже металлоконструкций мостов, промышленных и гражданских сооружений. С развитием прогрессивной технологии монтажных соединений на высокопрочных болтах повышаются требования к качеству болтов, надёжности и долговечности соединений. Одной из наиболее часто встречающихся причин разрушения высокопрочного крепежа является коррозионное растрескивание (КР) при эксплуатации конструкций на открытом воздухе и внутри зданий вследствие агрессивного влияния окружающей среды. Высокопрочные болты М24, поставленные с усилием натяжения 0,7  $\sigma_b$  (нагрузка примерно 27 т) хрупко разрушаются, в результате чего

снижается надёжность и долговечность металлоконструкций, повышается вероятность обрушения сооружений. Для защиты от коррозии применяют различные способы нанесения цинковых покрытий на крепежные изделия: гальваническим способом получают покрытие небольшой толщины (10...15 мкм), но частичное наводороживание ухудшает механические характеристики самого изделия, цинкование в расплаве цинка позволяет получить более толстые, но неравномерные покрытия, что ограничивает их применение для изделий с резьбой. Все более широкое применение для защиты крепежных изделий находят цинковые покрытия, наносимые на изделия диффузионным методом из порошковых смесей, обладающие более высокими

защитными свойствами, чем гальванические, горячецинковые или металлизационные цинковые покрытия [1,2] они более равномерны по толщине и точно копируют профиль покрываемого изделия. Склонность высокопрочных болтов к КР ограничивает объемы их использования для монтажных соединений в строительных металлоконструкциях, ухудшает условия безопасности работ [3]. Для надежной защиты болтовых соединений от коррозии и КР необходимо применять покрытие, обладающее повышенной коррозионной стойкостью и обеспечивающее высокие технологические свойства. Наиболее эффективно предотвращает КР и водородное охрупчивание (ВО) высокопрочных болтов при эксплуатации металлических конструкций диффузионное цинкование крепёжных изделий. Диффузионные цинковые покрытия были использованы для защиты крепёжных изделий диаметром 3-30 мм из стали обыкновенного качества, эксплуатируемых в промышленной атмосфере и в условиях повышенной влажности; защиты болтов из высокопрочной стали диаметром 16...24 мм для ответственных строительных конструкций, закладных деталей буровых нефте- и газодобывающих скважин, крепёжных деталей пружинных клемм крепления железнодорожного полотна [4]. В соответствии с методикой оценки долговечности цинковых покрытий [1] в средах, содержащих агрессивные компоненты, определено время до появления ржавчины на 5% поверхности образца. Результаты исследования кинетики коррозионного разрушения образцов с диффузионным цинковым покрытием жестким методом периодического погружения в 3% раствор NaCl в течение 156 часов, показали его высокие защитные свойства. Признаки коррозии на них были отмечены только через 78 часов, а к концу испытаний (156 ч) коррозии подверглось лишь 5% поверхности указанных образцов. Для сравнения: на гальванически оцинкованных образцах коррозия наблюдалась уже через 38 часов испытаний и к концу испытаний она занимала 80% поверхности образцов. Испытания оцинкованных образцов методом периодического погружения в 3% раствор NaCl показали, что диффузионные цинковые покрытия имеют более высокие защитные свойства по сравнению с гальваническими и горяче-цинковыми покрытиями (табл. 1).

Таблица 1.

**Зависимость доли поверхности покрытия, пораженной коррозионным процессом от способа нанесения покрытия. Периодическое погружение в 3% раствор NaCl / Dependence of the portion of coating surface damaged by corrosion process on the coating application method. Periodic immersion in 3% solution of NaCl**

Доля поверхности, % подвергшаяся коррозии через	Вид цинкового покрытия			
	Гальваническое	Гальваническое из сплава Zn-23% Fe	Горячецинковое	Диффузионное
50 часов	12	10	6	3
100 часов	60	40	32	4
150 часов	80	50	60	5

Визуально признаки коррозии на диффузионных цинковых покрытиях были отмечены через 78 часов, а к концу испытаний (156 часов) на 5% поверхности образцов наблюдалась коррозия основного металла (углеродистая сталь).

Для изучения характера воздействия коррозионно-активной среды на материал покрытия сложнопрофилированных **нагруженных** изделий, таких как муфтовые соединения труб нефтяного сортамента, болтов 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 (ГОСТ 26294-84), со следующим недельным циклом:

3 суток – в камере влажности с изменяющейся концентрацией SO<sub>2</sub> (100...800 мг/м<sup>3</sup>) при относительной влажности воздуха 98% и периодически изменяющейся температуре (+20...40°С);

4 последующих суток – при периодическом (6 раз/час) погружении образцов в 0.001 н. раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. с рН 3 по 12 ч ежедневно, остальные часы образцы находились на воздухе [5,6].

Фактическая продолжительность увлажнения поверхности за период испытаний (60 суток) превышает 1400 часов, если за указанный период испытаний образцы не проявили склонности к коррозионному растрескиванию, то по окончании испытаний определяли остаточные механические свойства не разрушившихся образцов [7].

Условия эксплуатации пары «винт-гайка» в металлоконструкциях, изучались по схеме, описанной в работе [8] с изменением некоторых элементов, обеспечивающей создание растягивающих напряжений в болтах в сочетании со свободным доступом коррозионной среды к поверхности резьбовой и стержневой частей образца. Механическая нагрузка образцов высокопрочных болтов М24 производилась в макроупругой области от 0,5 до 0,85 предела прочности; величина нагрузки определялась по показаниям датчиков, закреплённых на упругом элементе, вся система помещалась в специальные пакеты с прорезями для доступа коррозионной среды к поверхности болта.

Для изучения характера воздействия коррозионно-активной среды на стальные образцы сложнопрофилированных нагруженных изделий с диффузионным цинковым покрытием (муфтовые соединения труб нефтяного сортамента, болты), были исследованы анодные потенциодинамические кривые (АПК), полученные в электролитах, имитирующих воздействие промышленной атмосферы, содержащей SO<sub>2</sub>, а также и влияние сульфатов, накапливающихся на поверхности стали при коррозии в промышленной атмосфере [9].

Анализ АПК, полученных на образцах оцинкованной стали в 0,1 н. растворе ZnSO<sub>4</sub> при развёртке до значительных положительных величин (+600...800мВ) потенциала показал, что они

подчиняются закономерностям Тафеля. При подкислении 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  серной кислотой до pH 5, анодный процесс заторможен в большей мере, а при высоких плотностях анодного тока возможно небольшое солевое пассивирование, т.е. осаждение на поверхности электрода сульфатов, образующихся при интенсивном анодном растворении [10]. Дальнейшие электрохимические исследования проводили в этом растворе, который позволяет более дифференцированно оценивать анодные характеристики покрытия по торможению анодного процесса с различным состоянием поверхности. Процесс коррозии протекал в условиях имитирующих воздействие слабоагрессивной промышленной атмосферы, на поверхности корродирующих образцов накапливались сульфаты, оксиды и гидроксиды железа и цинка.

На рис.1 представлены АПК, полученные на поверхности оцинкованной стали после испытаний различной продолжительности. На диффузионно оцинкованных стальных образцах с увеличением продолжительности испытаний наблюдалось торможение анодного процесса, которое при малых изменениях потенциала возрастало и подчинялось закономерностям

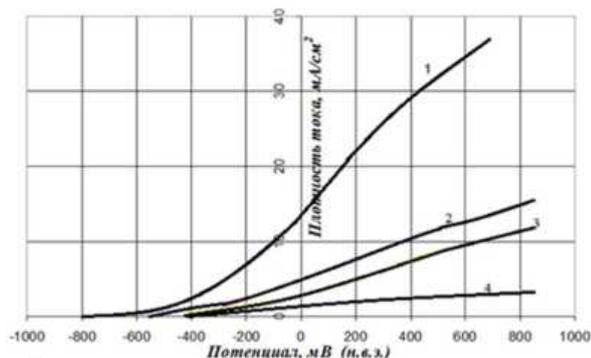


Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые, полученные на поверхности образцов оцинкованной стали диффузионным методом в 0,1 н растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , подкисленный  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 5. Время испытаний, суток: 1 - 0; 2 - 14; 3 - 28; 4 - 60 / Anodic potentiodynamic curves obtained on the surface of diffusion zinced steel specimens in 0.1 n.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution acidated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to pH 5. Test time, days: 1 - 0; 2 - 14; 3 - 28; 4 - 60

Тафеля, а при более положительных значениях потенциала происходило значительное торможение процесса, связанное, с солевой пассивацией. Продукты коррозии, образовавшиеся на поверхности стали с покрытием, сокращали активную поверхность образца, снижая плотность тока, что могло быть связано с образованием плотных внутренних слоев ржавчины на поверхности покрытия, или, если покрытие уже растворилось, то обогащенного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности стали [11].

Подобный вывод можно сделать, исходя из того, что стационарный потенциал термодиффузионного цинкового покрытия по отношению к нормальному водородному электроду (н.в.э) в исследуемом

растворе составляет примерно -730 мВ и в процессе ускоренных испытаний в течение 60 суток составлял уже -560 мВ. С увеличением экспозиции, когда покрытие уже практически полностью растворено, на поверхности кроме оксидов цинка присутствуют и плотные слои оксидов железа, особенно коррозионностойкое соединение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , типа шпинели, потенциал, приближался к еще более положительному значению, а продукты коррозии экранирующие поверхность, предотвращали зарождение трещин в материале подложки.

Приложенное механическое напряжение растяжения оказывало влияние на электрохимические характеристики поверхности резьбовых соединений, реализованных в трещинах или в резьбе болта, значительно усиливая процесс коррозии в начальный период, способствуя локализации процесса анодного растворения металла покрытия. Оценка коррозионной стойкости и склонности высокопрочной стали к коррозионному растрескиванию проводилась методом снятия АПК с поверхностей напряженных образцов после их коррозионных испытаний различной продолжительности.

Данные электрохимических исследований (рис.2) показали, что по мере увеличения приложенной к образцам механической нагрузки, скорость анодного процесса растворения цинкового покрытия значительно увеличивалась, при значении нагрузки  $0,8 \sigma_b$  и одинаковых положительных потенциалах становилась в 2,5...3 раза выше, чем у ненапряженных образцов, в то время как стационарный электродный потенциал уменьшался примерно на 100 мВ.

Большой сдвиг электродного потенциала образцов оцинкованной стали в положительную область при приложении растягивающих напряжений наблюдается на дне концентратора напряжений или во впадине резьбы стальной муфты или болта по сравнению с их стенками или гладкой поверхностью. Разность электродных потенциалов на этих участках в некоторых средах может достигать 200 мВ и более [12].

Сопоставление результатов электрохимической оценки состояния покрытия и окалина на стали 38ХС показали, что приложенная нагрузка  $0,8 \sigma_b$  ускоряет анодный процесс растворения оксидов в 5...10 раз по сравнению с ненагруженными образцами, поэтому можно заключить, что диффузионное цинковое покрытие более пластично, чем высокотемпературная окалина, образующаяся на изделиях при их изготовлении. При растягивающих напряжениях сплошность диффузионного цинкового покрытия нарушается в меньшей степени, а анодный процесс значительно заторможен.

Таким образом, в начальный период коррозии образцов с диффузионным цинковым покрытием приводит к некоторому сближению анодных характеристик поверхности ненагруженных и нагруженных образцов до значения  $0,7 \sigma_b$ . С увеличением продолжительности коррозионных испытаний степень сближения этих характеристик возрастает.

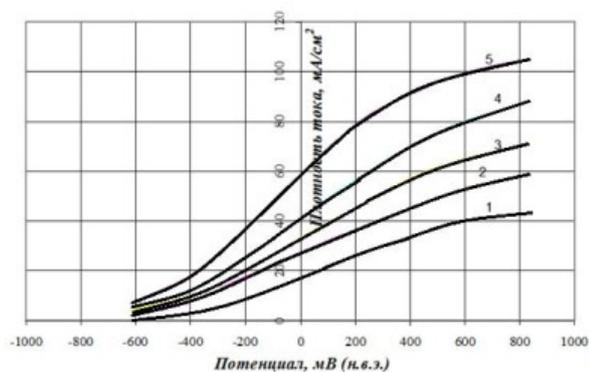


Рис.2. Анодные потенциодинамические кривые, полученные на поверхности диффузионно-оцинкованной стали при различной механической нагрузке: в 0,1 н растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> подкисленном H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 5; 1 - без нагрузки; 2 - 0,5 σ<sub>в</sub>; 3 - 0,6 σ<sub>в</sub>; 4 - 0,7 σ<sub>в</sub>; 5 - 0,8 σ<sub>в</sub> / Anodic potentiodynamic curves obtained on the surface of diffusion zinc coated steel specimens at various mechanical loads: in 0.1 n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution acidated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to pH 5; 1 – with no loading; 2 – 0.5 σ<sub>в</sub>; 3 – 0.6 σ<sub>в</sub>; 4 – 0.7 σ<sub>в</sub>; 5 – 0.8 σ<sub>в</sub>

Сталь 38ХС, используемая для изготовления болтов, традиционно склонна к КР в незащищенном (без покрытия) состоянии, характеризуется большой разницей в интенсивности анодного процесса на поверхности, покрытой окалиной, и в ее несплошностях, о чем свидетельствует разрушение в 1-е сутки испытаний образцов из стали (М10) без покрытия. Разрушение на начальных стадиях испытаний идет по механизму локального анодного растворения (коррозионному растрескиванию), для которого характерна картина явного хрупкого межзеренного разрушения до 44% и квазискола до 19% (рис.3,а,б).

Причиной разрушения является коррозионная трещина, и нагрузка в данном случае не влияет на зарождение трещины в резьбе, начавшееся с локальных коррозионных поражений.

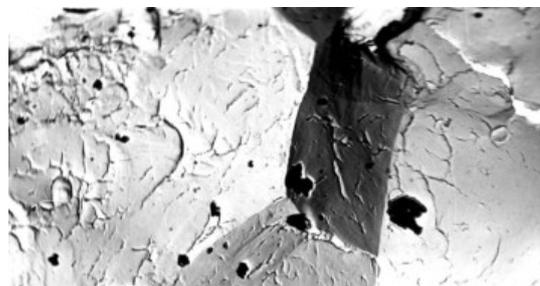
Присутствие в исходном состоянии на изломе зон с межзеренным рельефом свидетельствует о повышенной склонности стали 38ХС к КР по механизму хрупкого межзеренного разрушения.

На рис. 3 (в,г) представлены микрофрактограммы стали 38ХС с диффузионным цинковым покрытием (образцы на статическое растяжение на воздухе).

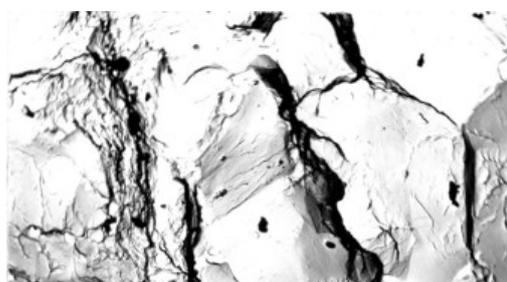
Диффузионное цинковое покрытие на стали 38ХС выполняя роль защитного слоя препятствует наводороживанию. Из-за уменьшения содержания фосфора (до 0,016%), как поверхностноактивного элемента, и его перераспределения в процессе диффузионного цинкования, существенно уменьшается доля хрупких составляющих (7%) и межзеренного разрушения (21%).

Результаты ускоренных коррозионных испытаний образцов после диффузионного цинкования по оптимальному режиму не выявили ни одного случая КР. Однако, в целом, в структуре излома (рис.4) большой процент составляют фасетки межзеренного

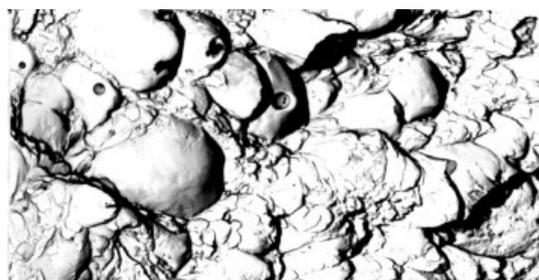
разрушения (8÷40), морфология излома по сравнению со сложнелегированной сталью 40ХСМТР более грубая и представлена фасетками квазискола. Доля вязкой составляющей составляет 57...82%.



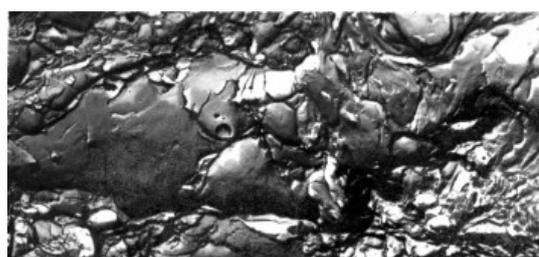
а x2800



б x2000



в x3000



г x3000

Рис. 3. Микрофрактограммы образцов из стали 38ХС без покрытия (а,б) после проведения ускоренных коррозионных испытаний под нагрузкой 0,7 σ<sub>в</sub> (разрушение в 1-е сутки) и 38ХС с диффузионным цинковым покрытием после статического разрушения на воздухе(в,г) / Microfractographs of 38ХС steel specimens with no coating (a, b) after accelerated corrosion tests under load 0.7 σ<sub>в</sub> (breakdown in the 1<sup>st</sup> day) and 38ХС steel specimens with diffusion zinc coating after static breakdown in air (c, d)

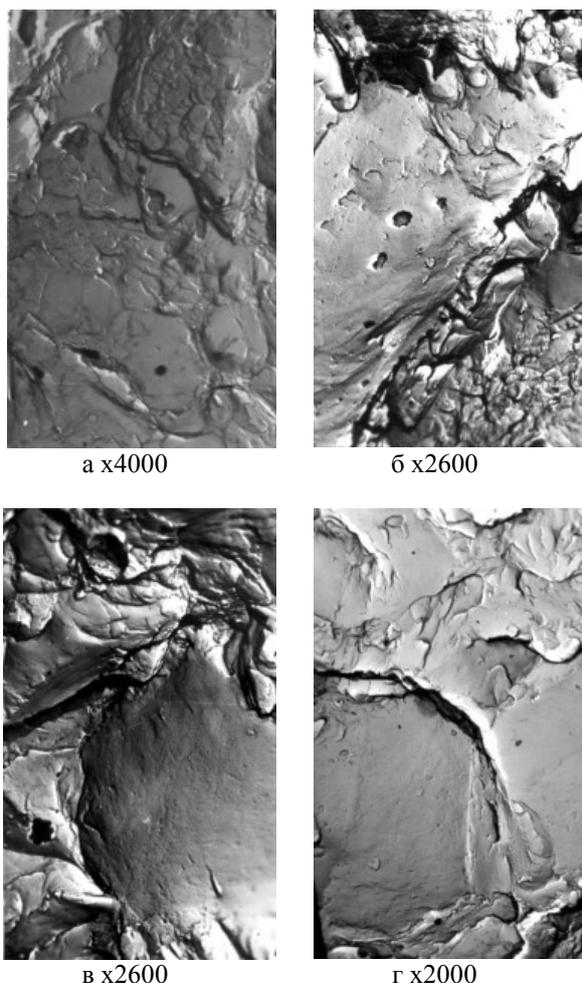


Рис. 4. Микрофрактограммы образцов из стали марки 38XC с диффузионным цинковым покрытием под нагрузкой  $0,7 \sigma_b$  после ускоренных коррозионных испытаний / Microfractographs of 38XC steel specimens with diffusion zinc coating under load  $0,7 \sigma_b$  after accelerated corrosion tests

Определенное повышение коррозионной стойкости на стали 38XC с диффузионным цинковым покрытием обязано протекторному действию защитного антикоррозионного слоя. Наличие в морфологии излома фасеток межзеренного разрушения, так и условиях коррозионных испытаний, связано, очевидно, с отсутствием таких элементов, как бор, который, повышая прокаливаемость стали, снижает долю зернограницных сегрегаций и повышает сопротивление зарождению и распространению трещин.

Присутствие в изломе до 32% межзеренных хрупких фасеток после длительных ускоренных коррозионных испытаний образцов из стали 38XC под нагрузкой  $0,7 \sigma_b$  можно считать следствием растворения во времени диффузионного покрытия. Очевидно, разрушение начинается на начальных стадиях нагружения и идет по механизму локального анодного растворения, что подтверждается присутствием продуктов коррозии на межзеренных

фасетках. Доля водородного охрупчивания здесь меньшая за счет создания плотного слоя интерметаллида, снижающего диффузию водорода [13-15]. Для детального и дискретного анализа влияния покрытия на склонность стали к КР необходимо рассматривать не только суммарный (конечный) эффект, а также учитывать вид и структуру самого антикоррозионного покрытия, т.е. набор железоцинковых фаз, на которые накладываются окалина и продукты коррозии интерметаллида.

Более длительные коррозионные испытания образцов с резьбой М10 из стали марок 38XC, 40X2Ф и 40X с термодиффузионным цинковым покрытием на толщину 20...24 мкм показывают, что болты из стали 30XC и 40X2Ф с термической окалиной проявляют склонность к коррозионному растрескиванию в промышленной атмосфере, а также в условиях, имитирующих слабоагрессивную промышленную атмосферу с  $SO_2$ . Сталь 40X при оптимальной термической обработке, не склонную к коррозионному растрескиванию, может использоваться как эталонная марка стали для определения изменения физико-механических свойств после испытаний образцов с покрытием. Результаты ускоренных испытаний показали, что разрушение образцов из стали 38X без покрытия начинается с первых суток испытаний в камере влажности с  $SO_2$ , происходит по резьбе и не зависит от величины приложенной нагрузки.

Массовое разрушение образцов из стали 40X2Ф начинается после 3-5 суток испытаний и также не зависит от величины приложенной нагрузки, причем разрушение происходит как по резьбе, так и по гладкой части образцов. За два месяца испытаний разрушению подверглись образцы из стали 38XC до 90%, а из стали 40X2Ф – до 80%.

Диффузионное цинкование увеличивает долю вязких составляющих до 84% с определенным наличием фасеток квазискола. Обнаруживается стойкий экранирующий эффект; хром в результате глубоких микроликвационных процессов уходит в приграничные объемы, идет коагуляция карбидов в теле зерна. Доля межзеренного разрушения (9%) в этих условиях, очевидно, можно связать с высоким содержанием хрома в стали и действием сильного карбидообразующего элемента - ванадия. Видимо, их комплексное влияние приводит к одновременному обогащению границ зерен сложными карбидными и интерметаллидными фазами [14].

Таким образом, структурная и физическая неоднородность стали в исходном состоянии определяет предпочтительные пути коррозионного растрескивания.

Осложнённые условия эксплуатации резьбовых соединений (нефтегазодобыча, блуждающие токи, биметаллический и термоконтакт, дефекты тела болта или резьбового конца трубы, усталостные трещины, высокая турбулентность потока коррозионноактивной среды в области соединения

муфты с НКТ, кавитация) приводят к резкому увеличению скорости коррозионного процесса [16].

Новые возможности увеличения коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности металлоизделий строительных конструкций открываются при использовании защитной дуплекс-системы [17].

Дуплексную систему на стальной поверхности в целом можно определить как комбинацию металлического покрытия (из цинка, цинкалюминиевого или железоцинкового сплава), на которое нанесен один или несколько слоёв краски или порошкового покрытия. Сочетание в дуплекс-системе металлических и органических покрытий обеспечивает оптимальные противокоррозионные свойства стальному изделию в агрессивных средах. В таких покрытиях сочетается электрохимический защитный эффект цинкового покрытия с гидроизолирующим защитным эффектом лакокрасочного. Комбинированные покрытия можно рассматривать как разновидность электрохимического метода защиты от коррозии. В таких покрытиях цинковое покрытие выполняет не только роль эффективного грунтового слоя, но и обеспечивает электрохимическую защиту стальной основе в местах возможных повреждений (царапины, трещины, сколы) верхнего покровного слоя.

Комбинация цинкового покрытия, образовавшего сплав со сталью подложки, и органического покрытия обладает синергетическим действием, степень защиты дуплексной системы выше суммы степеней защиты цинкового покрытия и покрытия из краски, взятых в отдельности.

### Выводы

1. Показано, что диффузионные цинковые покрытия, структура которых состоит в основном из интерметаллических соединений (железоцинковых

фаз), обладающих более высокой коррозионной стойкостью, чем чистый цинк, могут быть рекомендованы для защиты изделий, эксплуатирующихся в осложненных условиях.

2. Сопоставление результатов электрохимической оценки состояния покрытия и окалины, образующейся на стали при производстве металлоизделий (болты, трубы и др.), показали, что приложенная нагрузка  $0,8 \sigma_v$  ускоряет анодный процесс растворения оксидов железа (окалины) в 5 – 10 раз по сравнению с ненагруженными образцами, поэтому при применении достаточно пластичных диффузионных цинковых покрытий анодный процесс значительно заторможен.

3. Диффузионное цинковое покрытие равномерно распределено по всему профилю резьбы, в результате чего достигается:

- хорошая сопрягаемость резьбовых соединений;
- высокая прочность сцепления покрытия с основным металлом
- значительно повышается износостойкость и срок службы изделия.

4. Особенно эффективно использование диффузионно оцинкованного высокопрочного крепежа и труб (рис.5) для металлоконструкций, применяемых в промышленном и гражданском строительстве, в мостостроении, так как:

- исключается коррозионное растрескивание и водородное охрупчивание в процессе эксплуатации;
- повышается трещиностойкость высокопрочной стали, т.е. значительно, примерно, в 1,7 раз повышается пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{Isc}$ );
- не изменяются механические свойства высокопрочных болтов ( $\sigma_v, \delta, \psi, \alpha_n$ ) после цинкования;
- повышаются технологические свойства высокопрочных болтов, т.е. снижается коэффициент закручивания болтов ( $K_z$ ).



Рис. 5. Внешний вид диффузионно оцинкованных труб прямоугольного и круглого сечения для строительных конструкций / Appearance of diffusion zinc-coated rectangular and round tubes

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Проскуркин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Проскуркин Е. В., Большаков В. И., Дергач Т. А., Сухомлин Г. Д., Петров И. В. Комплексные исследования физико-механических и коррозионных свойств диффузионно оцинкованных насосно-компрессорных труб // Сталь. – 2014. - № 8. – с. 76-79.

3. 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.
4. 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.
5. Сотсков Н. И. Коррозионное растрескивание высокопрочных болтов в промышленной атмосфере. Автореферат ... канд. тех. наук. - М., 1983. - 27 с.
6. 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.
7. Карпенко Г. В. Влияние активных жидких сред на выносливость стали. – К.: АН УССР, 1955. -207 с.
8. Sin C. S. Iouvilliavd I. G. Hood stress Corrosion Cracking of high strength Bolting. – Stress Corros Fest, Philadelphia (pa), 1967. - p. 84-98.
9. Брайнана Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. - М.: Химия, 1982. - 264 с., ил.
10. Шляфирнер А. М., Якубова Г. П., Москалейчик Ф. К. Коррозионное растрескивание высокопрочных болтов // Физ.-хим. механика материалов. – 1971. - № 6. - с. 75-76
11. Исследование защитных свойств крепежных элементов различными металлическими покрытиями, наносимыми на ЗМК. Труды ЦНИИпроектстальконструкция им. Мельникова. - М., 1987. - №57. - 94 с.
12. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Metallurgy, 1974. - с. 186-192.
13. Kanihiro. Свойства стали с механически нанесенным покрытием из сплава Fe-Zn // Тэцу то хаганэ. J Iron and Stil Inst". – 1987, 73 - № 5. - с. 443.
14. Шляфирнер А. М., Якубова Г. П., Голубев А. И., Сотсков Н. И. Исследование свойств ржавчины на атмосферостойкой стали после натуральных и ускоренных испытаний // Защита металлов. – 1975. - т. 11, № 2. - с. 200-204.
15. Браун М.П. Микролегирование стали. К.: Наукова думка, 1982. - 303 с.
16. Проскуркин Е.В., Петров И. В., Журавлев А. Ю., Поликарпов М. П., Большаков В. И., Дергач Т. А. Повышение эксплуатационной надежности и срока службы резьбовых соединений труб нефтяного сортамента // Нефтяное хозяйство. – 2015. - №1. – с. 102-104.
17. Eijnsbergen, J.F.H. van. Duplex systems: hot-dip galvanizing plus painting // Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier Science B. – 1994. –223 p.

#### REFERENCES

1. Proskurkin Ye. V., Popovich V. A., Moroz A. T. Tsinkovanie. – Moskva: Metallurgiya, 1988. - 528 s.
2. Proskurkin Ye. V., Bolshakov V. I., Dergach T. A., Sukhomlyn G.D., Petrov I.V. Kompleksnyye issledovaniya fiziko-mekhanicheskikh i korrozionnih svoystv diffuzionnootsinkovanih nasosno-kompressornih trub // Stal. – 2014. - № 8. – s. 76-79.
3. Sotskov N.I., Golubev A.I., Olshanskaja O.I., Nikolajeva L.M. Zashita ot korroziji krepznih izdelij termodiffuzionnim tzinkovaniyem // Sbornik nauchnih trudov Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia . - М.: [Б.и.], 1990.
4. Sotskov N.I Termodiffuzionnoe tzinkovaniye –visokoeffektivnyy metod anti korrozionnoy zashity visokoprochnogo krepza i elementov stroitelnyh konstrukziy // Sbornik nauchnih trudov Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia . к 100-letiyu so dnya rozdeniya N.P. Melnikova . – М.: [Б.и.], 2009. - s. 179-196.
5. Sotskov N.I Korrozionnoje rastreskivaniye boltov v promishlennoy atmosfere. Avtoreferat ... kand. teh.nauk. - М., 1983. - 27 s.
6. Sotskov N.I Kompleksniy metode issledovaniya korrozionnoho rastreskivaniya visokoprochnogo krepza I povisheniye yeho dolgovechnosti v agressivnyh sredah // Promishlennoy e i grazdanskoye stroitelstvo. – 1999. - № 5. - с. 36-38.
7. Karpenko G.V.. Vliyaniye zhidkih agressivnyh sred na vinoslivost staly. – К.: AN USSR, 1955. -207 с.
8. Sin C. S. Iouvilliavd I. G. Hood stress Corrosion Cracking of high strength Bolting. – Stress Corros Fest, Philadelphia (pa), 1967. - p. 84-98.
9. Briyjana H.Z., Nejman H.Ya. Tverdofaznye reakciyi v elektroanaliticheskoy himiyi. - М.: Himiya, 1982. - 264 s., ил.
10. Shlyafimer A. M., Yakubova G.P., Moskalejchik F. K. Korrozionnoye rastreskivaniye visokoprochnih boltov // Fiz.-him. Mehanika materialov. – 1971. - № 6. - с. 75-76
11. Issledovaniya zashitnyh svoystv krepznih i elementov razlichnymi metallicheskimy pokrytyjami, nanosimymi na ZMK. Sbornik nauchnih trudov Melnikov TsNIIProektstalkonstruksia . - М., 1987. - №57. - 94 s.
12. Azhogin F. F. Korrozionnoye rastreskivaniye I zashita visokoprochnih staley. М.: : Metallurgiya, 1974. - с. 186-192.
13. Kanihiro. Svoystva staly s mehanicheski nanesennym pokrytijem iz splava Fe-Zn // Тэцу то хаганэ. J Iron and Stil Inst". – 1987, 73 - № 5. - с. 443.

14. Shlyafirner A. M., Yakubova G.P., Golubev A.I., Sotskov N.I. .Issledovaniya svoystv rzavchiny na atmosferostoykoy staly posle naturnyh i uskorenykh ispitaniy // Z3shita metallov. – 1975. - т. 11, № 2. - s. 200-204.
15. Brawn M.P. Microlegirovaniye staly. K.: Naukova dumka, 1982. - 303 s.
16. Proskurkin Ye. V., Petrov I.V, Zhuravlyv A.U. Bolshakov V. I., Dergach T. A., The ways of improvement of operational reliability and extension of service life of threaded joints in oil-country tubes  
Povysheniye expluatazionnoy nadezhnosti I stroka sluzhbi rezbovykh soedineniy trub neftyanogo sortamenta // Neftyanoye Hozyajstvo. – 2015. - №1. – s. 102-104.
17. Eijnsbergen, J.F.H. van. Duplex systems: hot-dip galvanizing plus painting // Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier Science B. – 1994. –223 p.

*Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, В.И. Большаковым и д-ром техн. наук, Д.В. Лаухиным (Украина)*