

Хмельницький національний університет
Факультет інженерії, транспорту та архітектури
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Пояснювальна записка до дипломної роботи магістра

Галузь знань: 13 «Механічна інженерія»

Спеціальність: 132 «Матеріалознавство»


Освітньо-професійна програма: «Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

на тему: «Підвищення корозійної стійкості конструкційних сталей
комбінованими методами ХТО»

Шифр: МРТАМ 21.20155.000. ПЗ

Виконав: студент 2 курсу, група МТВАм -20-1  Е.Р. Собко

Керівник  д.т.н., проф. О.В. Диха

До захисту допускаю: 
Зав. кафедри ТАМ _____ Диха О.В.
6 12 _____ 2021_р.

Хмельницький, 2021 р.

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет інженерії, транспорту та архітектури
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Освітньо-кваліфікаційний рівень: магістр
Галузь знань: 13 «Механічна інженерія»
Спеціальність: 132 «Матеріалознавство»
Спеціалізація: «Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

Зав.кафедрою ТАМ
" 15 " жовтня 2021 р.
ЗАТВЕРДЖУЮ
Диха О.В.

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ МАГІСТРАНТУ

Собко Едуарду Романовичу

1. Тема проекту:
«Підвищення корозійної стійкості конструкційних сталей комбінованими методами ХТО»

керівник проекту: Диха Олександр Володимирович, д.т.н., проф.

Затверджено наказом університету від 25 серпня 2021р. № 102

2. Строк подання студентом проекту на кафедру: 15.12.2021 р.
3. Вихідні дані до проекту:

- 1) Технічні умови на технологію виготовлення деталей кузова автомобіля обробки деталей.
- 2) Річна програма ремонту деталей.
- 3) Матеріали науково-дослідної практики.
- 4) Результати літературного огляду і патентного пошуку.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Аналіз сучасних способів захисту сталей від корозії
2. Методи дослідження
3. Теоретичний аналіз фізико-хімічних процесів дифузійного насичення заліза цинком та азотом
4. Будова і фазовий склад модифікованих шарів цинку і азоту
5. Властивості модифікованих шарів після дифузійного насичення цинком і азотом

5. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

6. Дата видачі завдання: 15 жовтня 2020р.

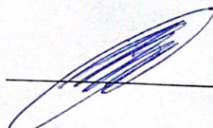
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітки
1	1. Аналіз сучасних способів захисту сталей від корозії	1.11.2021	
2	2. Методи дослідження	15.11.2021	
3	3. Теоретичний аналіз фізико-хімічних процесів дифузійного насичення заліза цинком та азотом	1.12.2021	
4	4. Будова і фазовий склад модифікованих шарів цинку і азоту	5.12.2021	
5	5. Властивості модифікованих шарів після дифузійного насичення цинком і азотом	15.12.2021	
6	Оформлення презентаційних матеріалів	15.12.2021	

Студент

 Собко Е.Р.

Керівник роботи

 Диха О.В.

РЕФЕРАТ

Обсяг пояснювальної записки – 105 сторінок, кількість рисунків – 34, таблиць – 11, додатків – 2, кількість джерел згідно із переліком посилань – 111.

Студент гр. МТВАм-20-1 Собко Е.Р.

Тема «Підвищення корозійної стійкості конструкційних сталей комбінованими методами ХТО»

Дана магістерська дипломна робота спрямована на розробку комбінованих процесів хіміко-термічної обробки сталей, що включають цинкування і азотування, для підвищення корозійної стійкості, зносостійкості і забезпечення адгезії цинкових покриттів до сталевих підкладці.


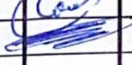


Для досягнення поставленої мети в вирішувались наступні завдання:

- Виконаний порівняльний аналіз методів формування цинкових покриттів на сталях на основі огляду літературних джерел для обґрунтування вибору способів цинкування для комбінованих процесів ХТО в поєднанні з азотуванням.
- Обґрунтований вибір методів експериментальних досліджень структури, хімічного складу модифікованих шарів, методів випробувань на корозію, знос і адгезію.
- Експериментально встановлені і проаналізовані закономірності будови модифікованих шарів в сталях після комбінованих процесів.
- Запропоновані рекомендації по раціональним режимам комбінованих способів обробки, що включали цинкування і азотування, для сталевих виробів, що застосовуються в різних експлуатаційних умовах.

Перелік ключових слів: покриття, комбінована обробка, корозія, ХТО, цинкування, азотування

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
Розділ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ СПОСОБІВ ЗАХИСТУ СТАЛЕЙ ВІД КОРОЗІЇ.....	8
1.1. Проблема корозії в машинобудуванні та основні тенденції її рішення.....	8
1.1. Особливості корозії деталей і металоконструкцій в атмосферних і промислових умовах атмосферної корозії.....	8
1.2. Фізико-хімічні механізми корозійних процесів.....	11
1.2.1. Види корозії.....	13
1.2.2. Електрохімічні процеси корозії металів.....	15
1.2.3. Зіставлення способів захисту сталей від електрохімічної корозії.....	17
1.3. Порівняльний аналіз способів нанесення цинкових покриттів.....	21
1.4. Захист сталі від корозії за допомогою сучасних способів хіміко термічної обробки.....	27
Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	33
2.1. Обґрунтування вибору сталей для дослідження.....	33
2.2. Методи дослідження структури і фазового складу зразків.....	39
2.3. Методи корозійних випробувань.....	43
Розділ 3. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ЗАЛІЗА ЦИНКОМ ТА АЗОТОМ.....	51
3.1. Фізико-хімічний аналіз взаємодій в системі Fe-Zn-N.....	51

МРТАМ 21.20155.000. ПЗ							
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	Літ.	Аркуш	Аркушів
Розроб.	Собко					4	104
Перевір.	Диха						
Н.контр.	Бабак						
Затвер	Диха						
Підвищення корозійної стійкості конструкційних сталей комбінованими методами ХТО					ХНУ, гр. МТВАм-20-1		

3.2. Опис кінетики насичення заліза цинком на основі дифузійної моделі.....	54
3.3. Аналіз механізмів корозійного захисту цинкових покриттів.....	58
Розділ 4. БУДОВА І ФАЗОВИЙ СКЛАД МОДИФІКОВАНИХ ШАРІВ ЦИНКУ І АЗОТУ.....	63
4.1. Будова дифузійних шарів в сталях після дифузійної металізації цинком в середовищі аміаку (ДМЦ + азотування).....	63
4.2. Будова азотованих цинкнаповнених покриттів.....	72.
Розділ 5. ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ШАРІВ ПІСЛЯ ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ЦИНКОМ І АЗОТОМ.....	78
5.1 Корозійна стійкість шарів і покриттів, що формуються комбінованими методами цинкування і азотування.....	84
5.3. Зносостійкість комбінованих цинкових покриттів.....	86
5.4. Приклади можливого застосування комбінованих ХТО для конкретних виробів.....	89
ВИСНОВКИ.....	92
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	93
Додатки.....	105

Зм.	Адк.	№ докум	Підпис	Дата

МРТАМ 21.20155.000. ПЗ

Ст.

5

ВСТУП

Корозія металевих виробів становить серйозну проблему, оскільки завдає значної економічної та екологічної шкоди національним економікам.

Світові запаси металів обмежені, втрати через корозійних процесів ведуть до додаткових витрат, і можуть досягати 4% ВВП [1]. З-за корозії щорічно витрачається до 20% виплавленого в світі металу.

Прямі втрати від корозії включають витрати на заміну конструкцій, обладнання, деталей машин, що зазнали корозії, а також витрати на антикорозійний захист. Непрямі втрати від корозії пов'язані з простоем і ремонтом обладнання, усуненням наслідків виробничих аварій, що сталіся через корозію. У зв'язку з цим підвищуються вимоги до експлуатаційно-технічної надійності машин і металоконструкцій, довговічності, безпеки та їх корозійної стійкості. Збільшення металоємності таких галузей, як металургія, будівельна, хімічна, нафтохімічна, целюлозно-паперова галузі, де металоконструкції експлуатуються в середовищах підвищеної агресивності, веде також до зростання втрат від корозії.

У сучасних умовах необхідність підвищення ефективності корозійного захисту металів в машинобудуванні та інших галузях визначається такими міркуваннями:

- підвищеними вимогами до терміну служби деталей машин і металоконструкцій, їх надійності в разі виникнення аварійних ситуацій;
- економічними факторами, пов'язаними зі зменшенням матеріальних втрат металу і ремонтних витрат;
- екологічними факторами, пов'язаними із запобіганням забрудненню навколишнього середовища продуктами корозії.

Не менш значущими є і соціальні аспекти підвищення ефективності корозійного захисту, пов'язані з надійністю деталей машин і металоконструкцій

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

при виникненні техногенних аварійних ситуацій.

При виробництві виробів машинобудування і металоконструкцій інженерних споруд (будівель, мостів, залізниць) використання дорогих корозійностійких матеріалів найчастіше є економічно не вигідним. У більшості випадків застосовуються недорогі вуглецеві або низьколеговані сталі, які в тій чи іншій мірі схильні до корозії, в тому числі атмосферної.

Метою роботи є розробка комбінованих процесів хіміко-термічної обробки сталей, що включають цинкування і азотування, для підвищення корозійної стійкості, зносостійкості і забезпечення адгезії цинкових покриттів до сталевій підкладці

Для досягнення поставленої мети в роботі поставлені і вирішуються **наступні завдання:**

- Виконати порівняльний аналіз методів формування цинкових покриттів на сталях на основі огляду літературних джерел для обґрунтування вибору способів цинкування для комбінованих процесів ХТО в поєднанні з азотуванням.
- Обґрунтувати вибір методів експериментальних досліджень структури, хімічного складу модифікованих шарів, методів випробувань на корозію, знос і адгезію.
- Експериментально встановити і проаналізувати закономірності будови модифікованих шарів в сталях після комбінованих процесів, що включають цинкування і азотування, в залежності від параметрів комбінованих процесів.
- Запропонувати рекомендації по раціональним режимам комбінованих способів обробки, що включає цинкування і азотування, для сталевих виробів, що застосовуються в різних експлуатаційних умовах.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Розділ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНИХ СПОСОБІВ ЗАХИСТУ СТАЛЕЙ ВІД КОРОЗІЇ

1.1 Проблема корозії в машинобудуванні та основні тенденції її рішення

1.1.1 Особливості корозії деталей і металоконструкцій в атмосферних і промислових умовах

Корозійне пошкодження деталей і металоконструкцій відбувається при будь-яких кліматичних умовах, і його швидкість визначається як зовнішніми чинниками агресивного середовища, так і внутрішніми факторами (схильності металевих конструкцій різної форми до корозії, його електрохімічними характеристиками).

Наприклад, металоконструкції мостів (несучі ферми, рейки, бетонні опори, фундаменти), експлуатація яких відбувається на відкритому повітрі, постійно піддаються руйнуванню, що знижує вантажопідйомність, надійність і термін експлуатації об'єктів. Під впливом агресивного довкілля сталеві деталі мостових споруд піддаються і корозійних пошкоджень [1,4]. Спостерігаються корозійне розтріскування (в зоні дії розтягуючих або стискають напруг, а також залишкових деформацій), корозійнавтома (виникає при знакозмінних навантаженнях і призводить до зниження межі втоми металу в присутність корозійного середовища), контактна корозія, щілинна корозія, корозія при терті.

Розвиток корозійних процесів визначають наступні чинники, пов'язані зі ступенем агресивності середовища: відносна вологість повітря, час періодичного зволоження поверхні сталі, забрудненість атмосфери агресивними газами (SO_2 , NO_2 , CO_2), запиленість, перепади температур повітря, наявність у повітрі солей, бактерій, значення кислотності рН водних плівок конденсату води.

Найбільш поширеними причинами пошкоджень мостових конструкцій, експлуатованих в промислових умовах, є [2,5]:

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						8
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- корозія арматури - 44,3%;
- корозія сталевих елементів (балок і ферм) - 41,2%;
- корозійні тріщини в елементах прогонової будови і опор - 30%;
- корозія опорних частин конструкцій та їх неправильна установка - понад 60%.

Зниження довговічності металоконструкцій в порівнянні з нормативною базою пов'язано з [6,7]:

- посиленням впливу агресивності навколишнього середовища;
- більш інтенсивним розвитком транспорту і більш інтенсивної автомобілізацією і відставанням у розвитку автомобільних доріг та мостових споруд на них;
- зростанням рівня напружено-деформованого стану через збільшення інтенсивності руху;
- недостатністю вимог до якості проектування, виготовлення і монтажу споруд;
- зовнішніми і внутрішніми впливами випадкового характеру, (землетрусу, повені, екологічні катастрофи);
- недооцінкою значущості проблеми первинної і вторинної антикорозійного захисту;
 - відсутністю пересувних лабораторій для контролю за розвитком корозійних процесів в конструкціях.

Головною причиною корозії є зволоження поверхонь металу, особливо в місцях скупчення пилу і бруду (горизонтальні листи Т- і Н-образних перетинів, фасонки, зв'язку, вузли наскрізних ферм і балкових клітин) [8-12].

Як показує аналіз, найменший корозійний знос спостерігається у злитих і гладких перетинів круглих і прямокутних труб; ефективні також коробчатое замкнутий перетин з двох куточків і закриті зверху коробчаті перетину з гнутих профілів. Найменш корозійно-стійкі перетину з куточків і швелерів з щілинами, Н-образні профілі [2,13]. Корозійний знос зменшується в 2,5 рази при заміні традиційних типів перетинів з двох куточків трубчастими [13].

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

на степе́нь корозі́онного зносу металоконструкцій впливає також становище металоконструкцій щодо горизонту: при різному куті нахилу до горизонту знос горизонтально розташованого елемента конструкції і знос похило розташованого сильно відрізняються [14].

На металевих конструкціях, що контактують з електролітами, виникають і протікають процеси електрохімічної корозії. Регулярні обстеження і спостереження за станом металевих конструкцій мостів показали, що корозії піддаються пояса поздовжніх і поперечних балок, горизонтальні ребра жорсткості, горизонтальні елементи зв'язків і прикріплюють їх фасонки, пояси ферм коритного профілю, складні конструктивні елементи і вузли, заклепочні і болтові з'єднання.

Аналіз результатів багаторічного обстеження мостових споруд дозволив виділити типові дефекти сталевих конструкцій, фарбованих поверхонь і готових лакофарбових покриттів, що виникають при влаштуванні антикорозійного захисту [2,15]:

- наявність вузьких проміжків між конструктивними елементами, в яких можливе виникнення інтенсивної щілинної корозії, натекання іржі на пофарбовану поверхню;
- наявність місць застою води;
- наявність відкритих зазорів в болтових з'єднаннях між монтажними накладками і частинами конструкцій, в якій можливе виникнення інтенсивної щілинної корозії;
- виразки (питтингов) і кратери на сталевий поверхні;
- механічні дефекти-відколи, розщеплення, прокатні розшарування, грубий профіль зварювального шва, відсутність закольцовку зварного шва, зовнішні пори в звареному шві, кратери на початку і в кінці зварного шва, гострі кромки отворів після свердління та ін .;
- недостатня ступінь абразивно-струминного очищення металевої поверхні (нижче Sa 2,5 ISO 8501-1), залишки прокатної окалини, іржі, залишки старого покриття;

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- недостатній або занадто грубий профіль очищеної поверхні (R_z менше 30 мкм або вище 70 мкм). Зниження шорсткості веде до зниження площі зчеплення фарби з підкладкою і погіршення адгезії. Підвищена шорсткість веде до збільшення витрати фарби для досягнення необхідної товщини покриття;
- наявність сольових і масляних забруднень металевої поверхні (Ступінь нижче 1 по ГОСТ 9.402-2004);
- механічні пошкодження покриття на конструкціях в результаті виконання транспортних, вантажно-розвантажувальних операцій;
- незадовільна адгезія до металевої підкладці (бал більше 2 по ГОСТ 15140-78), спучування і відлущування покриття, розтріскування, кратери в покритті, засміченість і включення в покриття сміття, залишків абразиву і т.п. ;
- термічне пошкодження покриття зварюванням, термічної правкою.

Стан корозійного пошкодження арматури оцінюється за глибиною площі і характеру корозійних пошкоджень (суцільна, плямами, точкова, виразками), товщині і щільності продуктів корозії [8].

Вміст хлору в воді і вплив хлоридсодержащей середовища призводить до значної зміни механічних характеристик матеріалу несучих конструкцій, корозійного ураження арматури. Аналіз натурних досліджень різних авторів [5,16-19] дозволили зробити висновок, що дії хлоридсодержащих середовищ піддається до 75% інженерних конструкцій [8,20-23].

1.1.2 Сталі для деталей і металоконструкцій в умовах атмосферної корозії

Як показує досвід, найбільшою стійкістю проти атмосферної корозії мають леговані сталі, що містять невеликі добавки хрому, нікелю, міді. Значно підвищують корозійну стійкість молібден, ванадій, бор (не менше 0,5%).

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1.2 Фізико-хімічні механізми корозійних процесів

1.2.1 Види корозії

За характером руйнування поверхні металів виділяють наступні найбільш часто зустрічаються види корозії [3,20]:

- суцільна (рівномірна);
- місцева або локальна (в основному, виразкова).

Суцільна корозія відбувається, якщо вплив агресивного середовища здійснюється рівномірно по всій її поверхні.

На деяких ділянках поверхонь, наприклад, болтових і клепаних з'єднань через підвищеного рівня агресивності середовища (скупчення солей, підвищення кислотності водних плівок) виникає і розвивається місцева корозія.

Специфічними видами місцевої корозії є контактна (в місцях контакту металів / сталей з різними електродними потенціалами, наприклад, сталь-цинк, сталь-мідь), щелевая- у вузьких зазорах і щілинах, інтенсивно розвивається в агресивних рідких середовищах, підплівкова - під лакофарбовими або полімерними покриттями.

Так, корозія в процесі експлуатації є основною проблемою заклепок і болтів-заклепок з вуглецевих сталей, що використовуються при з'єднанні рам і ферм в мостобудуванні. При корозії утворюються оксиди заліза, які послаблюють стискають напруги в клепанні. Однак варто зазначити, що корозія сталевих елементів заклепок пов'язана не тільки з окисненням їх поверхні внаслідок взаємодії з агресивною атмосферою, але і з межкристалітної корозією, викликаній різницею електрохімічних потенціалів контактуючих матеріалів пари зіткнення болт-ферма. Заклепки і болти-заклепки виготовляються, як правило, з низьковуглецевих сталей марок Ст2 ... Ст5, сталі

									Арк.
									13
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

10, сталі 15, тоді як контактує з ними основа мостових конструкцій - з легованих сталей (15ХСНД, 10ХСНД, 09Г2С).

Під лакофарбовим покриттям також може розвиватися виразкова корозія, це відбувається при порушенні суцільності покриттів або порушення технології нанесення покриттів. На поверхні металу з'являються осередки уражень у вигляді окремих виразок, каверн. Такі корозійні пошкодження, зливаючись, можуть утворювати значні поглиблення на великій площі, що знижує міцність конструкції. Швидкість виразкової корозії перевищує швидкість рівномірної корозії в 3-6 разів і може досягати значень 3-8 мм / рік [9]. Високі швидкості виразкової корозії скорочують термін експлуатації об'єктів.

Залежно від місця розташування металоконструкцій в різних середовищах розвивається електрохімічна корозія певного типу [24-26]:

- атмосферна корозія, що підсилюється в присутності агресивних газів, солей, кислот (середня швидкість корозії сталі 15ХСНД до 0,060мм / рік);
- морська (середня швидкість корозії сталі 15ХСНД до 0,0179 мм / рік);
- підземна (середня швидкість корозії сталі 15ХСНД 0,0436-0.0673 мм / рік).

На металевих деталях і конструкціях, що зазнають механічні знакозміни або статичні навантаження, при впливі агресивного атмосфери з'являються специфічні види корозійних руйнувань:

- корозійне розтріскування;
- корозійно-втомне руйнування;
- водневе охрупчівание.

Корозійне розтріскування розвивається в зоні дії розтягуючих, що стискають, залишкових і термічних напружень. Транскристалитного корозійного розтріскування піддаються високоміцна попередньо напружена арматура, ванти, будівельні троси, пружини.

Корозійне розтріскування спостерігається навіть у атмосферостійких сталей, причина цього - в насиченні повітря кислотними сполуками.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

На протяжних ділянках поверхні конструкцій спостерігається межкристалитна корозія у вигляді тріщин і на ділянках зварювання. Такі дефекти, як підрізи, зовнішні пори, кратери, нерівний профіль зварного шва є осередками корозії [27].

Корозійна втома з'являється при знакозмінних навантаженнях, і виражається в зниженні межі витривалості металу в присутності корозійного середовища.

Конструкції проїжджої частини мостів піддаються корозійній ерозії (корозія при терті) в результаті одночасного впливу на них взаємно підсилюють корозійних і абразивних чинників. На металоконструкціях спостерігається також контактна корозія, щілинна корозія, а також корозія при наявності блукаючих струмів контактних мереж залізничного та міського електротранспорту.

1.2.2 Електрохімічні процеси корозії металів

Сучасна кінетична теорія електрохімічної корозії стверджує, що руйнування металу настає тоді, коли з'являється межа розділу фаз метал-електроліт (вода, ґрунт, атмосфера, розчини солей, кислот, лугів у воді). У цей момент на поверхні металу, що знаходиться в електроліті, виникають короткозамкнені гальванічні елементи, робота яких обумовлена поділом поверхні на катодні і анодні ділянки.

На цих ділянках, що відрізняються за своїми хімічними і фізичними властивостями, протікають електрохімічні реакції: анодні реакції розчинення металу і катодні реакції деполяризації [20,28,29]. Причини виникнення такої електрохімічної неоднорідності можуть бути різними [3,20,30-32]:

- різна вологість ділянок або наявність вологи на окремих ділянках поверхні металу призводить до нерівномірного розподілу окислювача на границі «метал-електроліт»,
- наявність на поверхні сталей оксидних плівок, забруднень,

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

неметалічних включень;

- нерівномірність розподілу температури;
- неоднорідність структури металу: наявність фаз, що мають різні електродні потенціали (наприклад, ферит і цементит);
- контакт різнорідних металів.

Процес електрохімічної корозії є сукупністю двох протікають на поверхні металу реакцій [20,33,34]: анодної і катодного.

Розвиток корозійних процесів на поверхні металу або сталі пов'язано з вимірюваним струмом корозії або щільністю струму корозії.

Залежність між щільністю катодного струму, що протікає на катодному ділянці поверхні металу (або анодного струму, що протікає на анодном), і перенапруженням ΔE (відхиленням електродного потенціалу від його рівноважного значення на катодному або анодном ділянці) описується рівняннями Фольмера і Ердей-Вантажу [38].

Таблиця 1.2 - Стаціонарні потенціали металів в нейтральних середовищах [39].

метал	Потенціал, В		
	E^0	$E_z, 3\% \text{ NaCl}$	$E_z, 1\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$
Zn	-0,76	-0,83	-0,81
Cr	-0,740	+0,23	-
Fe	-0,44	-0,50	-0,50
Ni	-0,23	-0,02	+0,035

При малих значеннях перенапруги щільність струму прямо пропорційна перенапруження:

Зміна глибинного і вагового показників корозії в часі лежать в основі моделі корозійного зносу.

Побудова універсальної моделі корозійного зносу вимагає враховувати

змінюються в часі процесі впливу агресивного середовища, такі потім зміни фізико-хімічних і механічних властивостей металу, накопичення ушкоджень різного роду і ін.

Для опису зміни глибини корозійного ураження металу δ використовуються фізико-хімічні моделі, які враховують параметри агресивного середовища (температуру, вологість, хімічний склад середовища та ін.) І параметр корозійного процесу (швидкість корозії). Моделі носять строго індивідуальний характер для опису поведінки металоконструкції з характерними конструктивними особливостями з певною сталі в даних кліматичних умовах.

Для опису корозійного процесу одного типу різними вченими пропонуються емпіричні математичні моделі, в яких всі коефіцієнти визначаються експериментально [14]. Метою розробки таких математичних моделей є прогнозування корозійного зносу, тобто визначення параметрів і характеристик металоконструкції за експериментальними даними, отриманими на початковому етапі.

Оскільки фізико-хімічні та математичні моделі описують зменшення товщини металу за час експлуатації, для обліку корозійного зносу конструкцій зазвичай передбачають збільшення її товщини на величину, що дорівнює добутку середньої швидкості корозії і терміну служби конструкції, тобто використовують сталь з запасом «на корозію» [45,46,47].

1.2.3 Зіставлення способів захисту сталей від електрохімічної корозії

Способи захисту від корозії класифікують по об'єкту впливу: на захищається метал або на агресивне середовище, існують також комбіновані способи (рис. 1.2). Одним з найбільш надійних підходів до захисту від агресивного середовища є використання корозійностійких матеріалів (легованих сталей) [24]. Легування застосовують для первинного захисту від корозії, що протікає по електрохімічного механізму. При легуванні певними елементами сталь переходить з корозійно активного стану в більш пасивне.

									Арк.
									17
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Термічна обробка легованої сталі вирівнює хімічний склад, усуває структурну неоднорідність, знімає внутрішню напругу, за рахунок чого знижується схильність металу до міжкристалітної і точкової корозії.

Однак цей спосіб захисту не завжди може бути використаний в силу економічних, технічних чи технологічних причин. Тому часто деталі і конструкції виготовляють з дешевих і доступних матеріалів - вуглецевих і низьколегованих сталей, що володіють необхідними технологічними і механічними властивостями, з подальшою їх захистом.

Найпоширенішим методом захисту металоконструкцій від корозії є фарбування поверхні металу лакофарбовими матеріалами (рис. 1.3). Лакофарбові антикорозійні покриття мають незаперечні переваги: вони мають захисні властивості, відрізняються простотою технології нанесення, дають можливість нанесення покриття практично на необмежені площі будь-яких конструкцій. Лакофарбові покриття економічні, добре деформуються під дією різних навантажень, легко відновлюються [2]. Захисні лакофарбові покриття не змінюють електрохімічний природу процесів, що відбуваються на поверхні корродирующего металу, але зменшують швидкість протікання корозійних процесів.

Рисунок 1.2 - Класифікація способів захисту металів від корозії.

Методи впливу на метал

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

поверхні, що захищається металу катодний поляризацію. В результаті анодні ділянки металу конструкції перетворюються в катодні, тобто в електроліті буде відбуватися руйнування не металу конструкції, а приєднаного анода.

Нанесення захисних покриттів за даними Всеросійського НДІ по захисту від корозії на сьогоднішній день є одним з найбільш ефективних способів захисту. Ці покриття повинні володіти високою стійкістю до атмосферної корозії, вологостійкістю, мати високу адгезію до підкладки, достатню міцність, стійкість до динамічних навантажень. Довговічність покриттів складає не менше 10-20 років.

Корозійно-стійкі покриття з сучасних матеріалів є економічними, довговічними, зносостійкими, мають рівномірний розподіл по поверхні, що захищається металу. Їх висока корозійна стійкість обумовлена формуванням захисного бар'єру, який гальмує доступ реагентів з агресивного зовнішнього середовища. Довговічність покриття визначається міцністю зчеплення з поверхнею металу і шарів покриття між собою. Про зростання популярності високоефективної захисту від корозії шляхом нанесення захисних покриттів свідчить збільшення кількості систем антикорозійного захисту, що відрізняються складом.

Як правило, знову розробляються високоякісні матеріали і новітні технології виявляються набагато дорожчі за традиційні, їх використання не завжди економічно доцільно. Вирішення цих проблем можливе шляхом вдосконалення добре зарекомендували себе матеріалів і технологій, які відповідають критеріям довговічності і надійності при експлуатації, але не ведуть до подорожчання.

До числа недорогих і ефективних захисних покриттів відносяться антикорозійні покриття на основі цинку. Вони отримали широке практичне застосування в машинобудуванні та будівельної галузі. Основний споживач цинку в світі - будівництво [49], покриття на основі цинку застосовують для захисту від корозії несучих сталевих елементів каркасів будівель, опорних

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						20
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

конструкцій, мостів. В даний час розроблені різні технології нанесення цинкових покриттів, які забезпечують тривалий захист металоконструкцій, експлуатованих в зовнішніх середовищах, що володіють різним ступенем агресивності.

При сучасному підході до вирішення проблеми корозії необхідно провести порівняння ефективності способів нанесення покриттів по фізичним і механічним властивостям, технологічним і економічним показникам. Захист від корозії шляхом нанесення цинкових покриттів

1.3 Порівняльний аналіз способів нанесення цинкових покриттів

Існує багато способів нанесення захисних цинкових покриттів на сталі, які відрізняються механізмом утворення покриття, [50-52]:

гальванічні (електролітичні) покриття отримують шляхом нанесення в розчинах електролітів (солей цинку) під дією електричного струму; ці покриття містять чистий цинк, хімічні сполуки (інтерметаллідним фази) відсутні;

металізаційні (газотермічні) покриття отримують шляхом розпилення розплавленого цинку струменем повітря (або гарячого газу); ці покриття також складаються з металевого цинку;

цинкові покриття отримують способом гарячого цинкування при зануренні виробу в ванну з гарячим цинком; при цьому утворюються інтерметаллідним з'єднання завдяки дифузійному механізму процесу;

дифузійні (термодифузійного) покриття отримують методом хіміко-термічної обробки при температурах 400-500 0С (по ГОСТ Р 51163- 98) або при температурах 290-3900С протягом 2-3 годин (по ГОСТ Р 9.316-2006) в порошкових сумішах на основі цинку; дифузійний механізм утворення призводить до наявності інтерметаллідних з'єднань;

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

цинкнаповнені покриття отримують методом холодного цинкування з суміші, що складається з цінксодержачих порошку і плівкоутворювального (сполучного) речовини (синтетичних смол, лаків, фарб);

комбіновані покриття (дуплекс-системи) - це комбінації лакофарбового або полімерного покриття.

На підставі даних робіт [52-56] складена таблиця порівняльних характеристик цинкових покриттів (табл. 1.3).

З даних таблиці 1.3 видно, що найбільшою корозійну стійкість мають термодифузійного цинкові покриття (відносний показник прийнятий за 1).

Таблиця 1.3 - Порівняння способів отримання цинкових покриттів [52-56].

Характеристики	способи цинкування			
	гальванічне Г	орячее Хол	одное Т	ермодифузійное
особливості методу	електролітичне осадження з водних розчинів	Занурення в розплав цинку	Розбрикування стисненим повітрям, накатка роликком, нанесення пензлем або занурення м	Насичення в порошкових сумішах
будова покриття	Однофазное, чистий Zn	багатофазна, що складається з фаз системи Fe-Zn	отвердний полімер з включеннями частиц Zn	Багатофазна, перебуваючи-ний з фаз системи Fe- Zn
Природа зчеплення з підкладкою	металева Химич	еская і / або металева	механічна Хім	ическая і металева
Адгезія Низька, з	ависит від режиму цинкування, якості підготовки поверхні	Середня , залежить від підготовки поверхні, температури розплаву	низька , Залежить від шорсткості поверхні	висока
мікротвердість покриття	1500-2100 МПа 363	МПа (поверхнева η-фаза)	мікротвердість лакофарбових покриттів	4500 Мпа (Поверхностная-фаза)
Рівномірність і суцільність покриття	Залежить від типу електроліту і режиму цинкування	Досить рівномірний, суцільне	Залежить від умов нанесення і природи сполучного	Досить рівномірний, суцільне.

від якості підготовки основного металу перед цинкуванням. У цинкових покриттях, отриманих способом гарячого цинкування, міцність зчеплення залежить від хімічного складу сталі, підготовки поверхні підкладки, змісту алюмінію в розплаві цинку і температури розплаву. Для підвищення корозійної стійкості покриття після гарячого цинкування рекомендується наступна термічна обробка.

Велике значення мають технологічні особливості нанесення покриттів, зокрема, необхідність додаткової обробки для підготовки поверхні.

При нанесенні гальванічних покриттів, а також покриттів, одержуваних способом гарячого і холодного цинкування, потрібна висока ступінь підготовки поверхні: знежирення, травлення, промивання, флюсування.

При формуванні термодифузійного покриттів вимоги до ступеня підготовки поверхні нижче в порівнянні з гальванічними. Перед нанесенням покриття зазвичай потрібна обробка поверхні для видалення іржі, окалини, масла.

При створенні дуплекс-систем фарбу або полімерні покриття на оцинковану дифузійним способом поверхню можна наносити без спеціальної хімічної підготовки.

Цинкові покриття, отримані способом гарячого цинкування, застосовуються для захисту від корозії сталевих конструкцій з болтовими з'єднаннями, конструкцій з незамкнутого профілю зі стикового зварюванням і кутовими швами, а також болтів, шайб, гайок. Правильно підібрані матеріали покриттів і способи їх нанесення дозволяють захистити метал від руйнування і підвищити надійність нарізного сполучення, що дозволяє істотно знизити аварійність.

Вологість процесу має значення для можливості обробки деталей і вузлів в

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

зборі. Наприклад, цинкові покриття, отримані способом гарячого цинкування, або гальванічним способом, не дають можливості для такої обробки. У термодифузійних покриттях і покриттях, отриманих способом холодного цинкування, процес нанесення - сухий, що дозволяє цинкувати зварні з'єднання, деталі в збірці.

Разом з тим, є переваги і у методу нанесення цинкнаповнених покриттів: простота, можливість для обробки різного виду виробів, включаючи вузли в зборі, можливість нанесення багат шарових покриттів. Основним недоліком способу є низька адгезія, що може бути усунуто проведенням додаткової термічної обробки, яка активізує дифузійні процеси.

Таким чином, для подальшого розгляду обрані способи термодифузійного цинкування і нанесення цинкнаповнених покриттів.

Термодифузійне цинкування сталей визнано найбільш інноваційною технологією нанесення цинкових покриттів. Цей спосіб стандартизується російською промисловістю по ГОСТ Р 9.316-2006 (іноземні аналоги стандартів: ASTM B633, ASTM B695, BS 4921: 1988).

Термодифузійні цинкові покриття (ТДЦ покриття) мають:

а) найбільш високі характеристики корозійної стійкості, відсутня водневе охрупчування.

При експлуатації в промисловій і в морській атмосфері корозійна стійкість термодифузійного цинкового покриття в 3 ... 5 разів перевершує стійкість гальванічного покриття і в 1,5 ... 2 рази - стійкість покриття, отриманого способом гарячого цинкування, що визначається не тільки його електрохімічними характеристиками, але і особливостями його будови і фазового складу. У дифузійному цинковій покритті формуються інтерметалліди цинку, швидкість розчинення яких набагато менше, ніж продуктів корозії цинку, що і пояснює більш високу ступінь катодного захисту дифузійних цинкових покриттів;

б) значну твердість і відрізняються високим ступенем рівномірності.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						25
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Наприклад, для металоконструкцій дорожнього огороження довжиною до 4,35 м і площею 4,2 м² розкид товщини покриття становить 10% (при середній товщині 70 мкм).

Підвищена твердість забезпечує високу опірність абразивного зносу;

в) високу жаростійкість.

Покриття можна наносити встик до зварного шва, тоді як всі інші види покриттів вигорають при зварюванні (на 20-25мм);

г) високу адгезію - високу міцність зчеплення з поверхнею підкладки.

Дифузійне цинкування сталі передбачає взаємну дифузії атомів цинку і заліза, так як процес здійснюється в умовах високої температури;

д) плавну зміну концентрації цинку по товщині покриття, яке забезпечує поступову зміну властивостей.

Завдяки цьому термодифузійне цинкове покриття має високу адгезію, воно здатне витримувати значні механічні навантаження і стійко до ушкоджень.

Переваги методу термодиффузійного цинкування видно для формування захисного покриття для виробів зі сталі в корозійних середовищах різного ступеня агресивності (табл. 1.6) [50,60].

Ефективність застосування ЦНП залежить від природи пленкообразователя, його пористості, здатності поєднуватися з цинковим порошком, не перешкоджати контакту частинок цинку зі сталеву поверхнею. Цинковий порошок повинен бути стійким в інтервалі рН = 6 ... 12,5. Плівкоутворювач не повинен вступати в активну взаємодію з цинком з утворенням сполук, в яких цинк неактивний, наприклад, оксидів цинку.

Пленкообразующее речовина має при висиханні мати певну пористість для проникнення електроліту і взаємодії з ним цинку. Ця умова є необхідною для реалізації протекторних властивостей покриття. З іншого боку, збільшення пористості утворюється плівки небажано через швидку вироблення цинкового протектора. Різні добавки до композиції не повинні перешкоджати

									Арк.
									26
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРТАМ 21.20155.000. ПЗ				

підвищення корозійної стійкості сталей, є багатокомпонентні способи ХТО. Такі процеси класифікують на два види: ХТО в багатокомпонентних газових атмосферах, наприклад, оксіязотірованіє в середовищі аміаку і повітря, і комбіновані ХТО, що поєднують кілька видів поверхневого насичення, наприклад, дифузійну металізацію і азотування.

Азотування полягає в насиченні поверхні сталі азотом, традиційно проводиться в аміаку і супроводжується формуванням багатошарового покриття, що складається з поверхневої нітридної зони і зони внутрішнього азотування (твердого розчину на основі заліза з виділеннями дисперсних нітридів). Ю. М. Лахтін показано, що корозійна стійкість азотированного сталі визначається будовою нітридної зони, а саме наявністю ϵ -фази певного складу (високоазотистих нітриду $Fe_{2-3}N$) [74], яка блокує проникнення атомів кисню в залізо.

Саме ϵ -фаза має найвищу серед усіх нітридів корозійну стійкість в атмосферних умовах: випробування в різних кліматичних зонах не показують зовнішніх змін азотированного поверхні протягом року. Поверхнева ϵ -фаза має високу корозійну стійкість в повітряному середовищі і в атмосфері з підвищеною вологістю до температури $500^\circ C$. Корозійне поведінку ϵ -нітриду відноситься до механізму катодного захисту і аналогічно за механізмом поведінки металевого хрому. Нітрид Fe_4N (γ' -фаза) має меншу стійкість проти атмосферної корозії, тому формування несучільний ϵ -нітридної фази різко знижує показники корозійної стійкості.

Електрохімічний потенціал ϵ -фази в слабкому сольовому розчині (5% NaCl) близький до потенціалу хромонікелевої нержавіючої сталі. Електрохімічний потенціал ϵ -фази майже не змінюється по глибині завдяки стабільній концентрації в ній азоту і різко знижується при переході до зони внутрішнього азотування ($\alpha + \gamma'$) (рис.1.4).

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

ХТО в суміші аміаку і повітря. Комбінація цих фаз залежить від азотного і кисневого потенціалів процесу і від його температури.

В роботі [75] показана можливість регулювання фазового складу окси-нітридних шарів при проведенні процесу попереднього оксидування і подальшого азотування для легованих сталей. При класичному азотуванні хромистихсталей (типу X13), що проводиться для зміцнення поверхневого шару, не вдається зберегти їх корозійну стійкість. При проведенні упрочнюючої обробки (азотування) з попереднім формуванням оксидної плівки, електродний потенціал сталі в електроліті зберігає своє позитивне значення, збільшується ширина пасиваційної зони, підвищується стійкість до виразкової корозії [75].

Ідея формування захисних покриттів на основі нітридів легуючих металів почала розвиватися при розробці процесів багатокомпонентних ХТО, які полягають в дифузійній металізації в комбінації з азотуванням. В основі підходу лежить гіпотеза про те, що фазовий склад дифузійного шару, одержуваного в умовах азотування легованої сталі, можна зробити ідентичним шляхом контрольованого поверхневого легування вуглецевої сталі і її азотування. Процес багатокомпонентного насичення може бути одночасним (насичення в середовищі, що містить активні атоми металу і азоту) і послідовним (азотування попередньо сформованого легованого шару).

Так, в роботі [76] досліджували процес дифузійної металізації заліза і вуглецевих сталей титаном, ванадієм, хромом, алюмінієм з подальшим азотуванням. Дифузійну металізацію проводили шлікерного методом - з нанесенням на поверхню сталі суспензій, що містять порошок легуючого елемента, і відпалом в нейтральній атмосфері за індивідуальними режимами для кожного легуючого елемента. Використовували також багатокомпонентні суспензії, що містять два і більше легуючих металу (Ti + Al, Cr + Al і т.п.) Азотування сталей з дифузійним металізованим шаром проводили в атмосфері аміаку.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						30
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Корозійну стійкість комбінованих шарів оцінювали по зменшенню маси одиниці поверхні після випробувань образів у відкритих емкостях з агресивним середовищем (5 ... 50% -них кислотах - азотної, сірчаної, соляної, фосфорної, оцтової, 3% -ому розчині NaCl, 30% NaOH). Як еталони для порівняння використовували зразки з відповідних матеріалів без покриття (в стані поставки) і нержавіючої сталі 12Х18Н9Т.

Випробування показали, що в більшості випадків в кислотних і лужних середовищах найбільшу стійкість показують шари на базі хрому і комбінацій Cr + Ti, Cr + Al. Так, хромоазотірованіє забезпечує зменшення швидкості корозії в 10% HNO₃ в порівнянні з вихідним станом в 15 разів, в 30% H₂SO₄ - в 5 разів.

З огляду на наявні дані, представляє інтерес вивчення процесів азотування в поєднанні з дифузійної металізацією іншими елементами, зокрема, цинком.

У літературі є обмежена кількість робіт, що представляють результати досліджень процесів насичення заліза і сталей цинком в комбінації з азотуванням. В середині минулого століття вважалося, що освіта плівки рідкого цинку на сталі перешкоджає проникненню крізь неї азоту, цей ефект пропонувалося використовувати для захисту ділянок сталевих виробів від азотування. В роботі [78] ефект захисту від азотування пояснюють утворенням при взаємодії цинку з активним азотом твердої плівки нітриду цинку, що перешкоджає дифузії азоту в сталь. Внаслідок таких уявлень протягом багатьох років спроби комбінованих ХТО, що включають насичення цинком і азотом, не вживалися. В роботі [80] запропонований спосіб цинкування в атмосфері аміаку при температурі 300-500 оС в псевдозрідженому порошкоподібної середовищі, що містить до 30% порошку цинку в суміші з корундом і малими добавками закису міді і хлористого цинку в якості активатора.

Крім підвищення якості цинкового покриття відбувається також інтенсифікація процесу цинкування. Висока швидкість насичення визначається тим, що завдяки впливу аміаку відбувається очищення поверхні металу від оксидів, що значно спрощує доступ компонентів газової суміші до поверхні металу. Разом з

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						31
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

тим, в цих роботах детальних досліджень впливу азотовмісний середовища на будову цінкнасищеного дифузійного шару не проводилося.

Недавні дослідження зарубіжних вчених описують вплив азотування на різні характеристики покриттів на сталях. Так в роботі [81] наводяться результати досліджень обробки сталевго дроту з цинковим покриттям в азотовмісній середовищі. Показано, що при іонної імплантації азот проникає в цинкове покриття на дуже незначну глибину (20 мкм) і не проникає під покриття в сталеву підкладку. Азотування змінює корозійне поведінку покриття: відзначається збільшення втрати маси, зростання швидкості корозії і зміна потенціалу пасивації.

В роботі [82] описано вплив азотування в цианистой ванні, виконаного перед нанесенням Ni-Zn-покриття на середньовуглецеву марганець-кремнієву сталь, на її механічні характеристики: підвищується мікротвердість, межа плинності і втомна міцність.

Є дослідження, що показують позитивний вплив азотування на адгезію покриттів зі сталевю підкладкою. В роботі [83] азотування проводили перед осадженням на сталь Ni-P електrolітичного покриття. Попереднє азотування сталевий підкладки дозволяє уникнути разупрочнення при подальшій термообробці покриття і покращує його адгезію. Автори [84] пояснюють поліпшення адгезії при проведенні плазмового азотування перед іонним осадженням Cr-Ni-Al-N покриття протіканням дифузійних взаємодій на границі азотированного шару з покриттям.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						32
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Обґрунтування вибору сталей для дослідження

Для дослідження комбінованих процесів, що поєднують цинкування і азотування, обрані вуглецеві сталі (Ст.3, сталь10, сталь45), традиційно застосовуються в машинобудуванні (табл.2.1), а також низьколеговані сталі (табл. 2.2), при виборі яких керувалися аналізом існуючих матеріалів, призначених для роботи в умовах атмосферної корозії. Вибір сталей типу ХСНД надає також можливість отримання додаткового зміцнення дисперсними нітридами хрому при азотуванні.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад досліджуваних вуглецевих сталей.

Марка сталі	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ni	% Cu	% P	% S
Ст. 3	0,14- 0,22	0,4-0,65	0,15-0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,05	<0,4
Сталь10	0,07-0,14	0,35-0,65	0,17-0,37	<0,15	<0,25	<0,25	<0,035	<0,04
сталь 45	0,42-0,50	0,5-0,8	0,17-0,37	<0,25	<0,25	<0,25	<0,035	<0,04

Таблиця 2.2 - Хімічний склад досліджуваних низьковуглецевих сталей.

Марка сталі	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ni	% Cu	% P	% S	% As
15ХСНД	0,12-0,18	0,4-0,7	0,4-0,7	0,6-0,9	0,3-0,6	0,2-0,4	<0,035	<0,035	-
09Г2С	<0,12	1,3-1,7	0,5-0,8	<0,3	<0,3	<0,3	<0,035	<0,04	<0,08

Конструкційні низьколеговані сталі для металоконструкцій типу ХСНД містять не більше 0,2% С і невелика кількість легуючих елементів: Si (до 1,2%), Cr (до 0,8%), Ni (до 0,8%), Cu (до 0,5%). Вони можуть містити також Mn (до 1,8%), V (до 0,15%), Ti (до 0,03%), N (до 0,15%). З них виготовляють зварні конструкції, що працюють в особливо важких умовах і піддаються

безпосередньому впливу динамічних і вібраційних навантажень, конструкції перекриття та покриття (ферми, ригелі рам, головні балки), а також конструкції, що не піддаються безпосередньому впливу рухливих або вібраційних навантажень (колони, стійки, опорні плити, бункери) [88, 89,90].

У даній роботі з міркувань поширеності та економічної доцільності обрані для дослідження традиційна сталь 15ХСНД, а також марганець-кремнієва сталь 09Г2С.

ГОСТ6713-91 «Прокат низьколегований конструкційний для мостобудування» є основним нормативним документом, який регламентує вимоги до металопрокату з сталей ХСНД. ГОСТ 19281-89 нормує хімічний склад сталі 09Г2С.

Низьколеговані сталі володіють високими значеннями меж міцності і плинності при задовільною пластичності, меншою схильності до старіння і хладноломкості в порівнянні з вуглецевими сталями (табл. 2.3). Вони характеризуються невеликою схильністю до крихким руйнуванням, гарну зварюваність, здатністю до згинанні, правці.

Таблиця 2.3 - Механічні властивості вуглецевих і низьколегованих сталей.

Марка σ	σ , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
СтЗкп	360 - 460	195 - 235	24 - 27
СтЗпс, СтЗсп	370 - 480	205 - 245	23 - 26
10ХСНД	510-670	390	19
15ХСНД	470-670	335	19

У таблиці 2.4 наведені вітчизняні та зарубіжні аналоги досліджуваних

Отримання термодифузійного цинкових покриттів здійснювали комбінованим способом, що поєднує дифузійну металізацію цинком і азотування в аміаку.

Дифузійну металізацію проводили шлікерного методом [76, 91, 92].

Шлікерного металізація полягає в насиченні поверхні металом з суспензії, що містить порошок легуючого елемента і органічне сполучна речовина. У порівнянні з іншими способами металізації шлікерного метод має ряд переваг:

більш висока технологічність і економічність, можливість багатокомпонентного насичення, простота нанесення покриття на частину деталі, збереження мікрогеометрії виробів. Використання порошку металу в якості джерела легуючого елемента при шлікерної металізації істотно спрощує і здешевлює процес.

У нашому експерименті в складі твердої фази шликера був порошок цинку (псульера - 25%), наповнювач - кварцовий пісок (70%) і хлорид амонію NH_4Cl (5%). Наповнювач необхідний для утримування частинок цинку біля сталеві поверхні при його розплавлення ($t_{плZn} = 4300C$) і створення ефекту киплячого шару. Хлорид амонію додавали в якості транспортного агента для перенесення цинку до сталеві поверхні. Як сполучна речовина використовували клей ПВА. Зразки сталей попередньо відпалювали при $8500C$ в захисному середовищі (Аргон) для забезпечення вихідної рівноважної структури серцевини. Проводили механічну обробку поверхні- тонке шліфування з використанням абразиву P2500 (5-7 мкм) для зняття шару 40-50 мкм. Наносили обмазку тонким шаром шлікерного способом, проводили сушку. Образці з нанесеною обмазкою завантажували в піч для азотування (рис. 2.1), продували піч аміаком. Перед входом в піч встановлений осушувач (активоване вугілля) для захисту від вологи, перед входом в робочу зону печі поміщена стружка титану для запобігання окислення при нагріванні вище 600^0C .

Для запобігання окислення поверхні проводили повільне нагрівання до 200^0C і витримку для розкладання речовини, що пов'язує на складові з подальшим видувом з робочої зони. Видув здійснюється в 3 судини: масло індустріальне класу "А" - вода - вода. Масло внаслідок своєї в'язкості запобігає зворотний хід газів, вода розчиняє в собі аміак. Подальший нагрів до температури процесу здійснювався з постійною повільної подачею аміаку (приблизно 1 см³ за 4-5 с). Після закінчення часу витримки проводили відключення печі та повільне охолодження. Зразки очищали і готували для подальших досліджень.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						35
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2.1 - Азотування зразків з нанесеною шлікерної обмазкой.

Температуру процесу вибирали, виходячи з міркувань достатньої ефективності дифузії - 6000С, дана температура є мінімальною для режиму антикорозійного азотування і максимальною температурою для запобігання значному разупрочнення сталі.

Класичний метод холодного цинкування полягає в нанесенні на поверхню металу Цинкоутримуючий складу стандартними способами нанесення лакофарбових покриттів (рис. 2.2). Композиція містить цинковий порошок і сполучна речовина. Традиційно ЦНП виготовляють на основі органічних і неорганічних зв'язуючих, водних розчинів силікатів лужних металів - літію, калію, натрію.

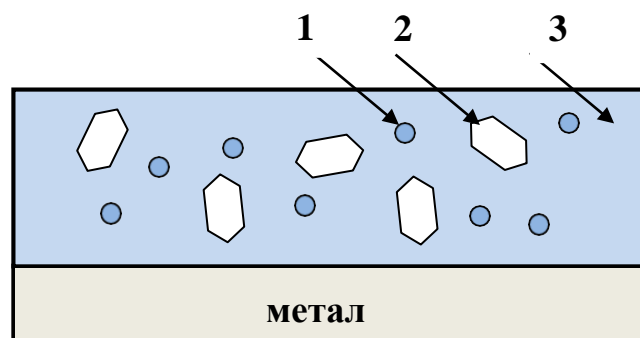


Рисунок 2.2 - Схема цинкнаповненого покриття:

- 1 - пігмент (порошок цинку, оксиду цинку); 2 - наповнювач (порошок скла);
3 - пленкообразователь (сполучна).

Різноманітні полімеризації і поліконденсаційні полімери є органічними сполучними. До них відносяться головним чином епоксидні смоли та поліуретани, а в деяких випадках - полістирол, поліетилен високого тиску, ціклохлоркаучуки і ін.

У лабораторному експерименті формували ЦНП з двома видами сполучного: органічним і силікатною.

Цинкнаповнені композиція ЦНП-1 на органічному сполучному виготовлялася на основі модифікованого поліуретанового предполімер, вміст цинку - більше 85% по масі.

Для електрохімічних випробувань використовували композиції і з іншим відсотковим вмістом цинку.

Відомо, що цинк-силікатні покриття по захисної здатності і зносостійкості істотно перевершують покриття на основі епоксидного і поліуретанових зв'язуючих, тому обидва види цих покриттів були обрані для лабораторних досліджень.

У таблиці 2.5 дано порівняльні характеристики обраних ЦНП на основі робіт [71, 93-98].

Таблиця 2.5 - Характеристики ЦНП

властивості ЦНП	1 (органічне сполучна)	ЦНП 2 (силікатне сполучна)
Механізм захисної дії	Переважає бар'єрна захист (гідрозолуюча), електрохімічна активність покриття мала через протікання хімічних взаємодій	Переважає протекторна захист, при масовій концентрації порошку цинку вище 65% стрибкоподібно виникає електропровідність. Умовою реалізації механізму є наявність цинкового порошку, а існування ланцюжків з частинок, електрично пов'язаних з основою і контактують з електролітом. [71,93- 96]

силікатного покриття відбувається після витримки протягом 10-15 діб на повітрі при температурі 15-250С і відносній вологості не більше 90%.

Мінімальний час до набору покриттям необхідних фізико-механічних і експлуатаційних характеристик становить 48 годин.

Проводили також зважування зразка до і після нанесення цинкнаповнені композиції, визначали товщину цинкового покриття за допомогою товщиноміра.

Потім проводилося газове азотування зразків з покриттями при температурі 540°С протягом 24 годин в атмосфері чистого аміаку в електропечі США 3.6 / 7 (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 - Електропеч для азотування США 3.6 / 7.

2.2 Методи дослідження структури і фазового складу зразків

Металографічний мікроаналіз азотованих шарів проводили на поперечних мікрошліф за стандартною методикою. Операції підготовки мікрошліфів включали приготування поверхні, заливку отриманих зразків в Карбодент, шліфування зразків на шліфувальному папері зернистістю №20, 800, 1000, 1500, 2000.

Полірування зразків проводили із застосуванням спеціальної полірувальної пасти (що містить змішані вуглеводні, мінеральне масло, абразиви, консервант) і дистильованої води. Травлення мікрошліфів вироблялося із застосуванням реактиву 4% розчину азотної кислоти в етиловому спирті.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

Металографічні дослідження мікроструктури покриттів і дифузійних шарів виконували за допомогою інвертованого металографічного мікроскопа AXIOVERT 25CA («Zeiss», Німеччина) при збільшеннях від 200 до 1000.

Дослідження проводилися в відбитому світлі, результатом чого було отримання світлопольного або темнопольного зображення, а також в поляризованому світлі. Цифровий аналізатор на базі мікроскопа використовували для проведення металографічних досліджень матеріалів і кількісного аналізу структурних елементів.

Вимірювання твердості часто служить основним методом контролю якості обробки металу.

Для випробувань мікротвердості використовувався прилад ПМТ-3, що працює за принципом вдавнення. Як наконечника (індентора) застосовувалася алмазна пірамідка з кутом при вершині між протилежними гранями 1360-алмазний наконечник Віккерса. Величину навантаження вибирали в залежності від розміру і твердості структурних складових, вона змінювалася в діапазоні від 0,01н (10г) до 0,01н (100 г) [99, 100].

Вимірювання діагоналей відбитків виробляли з використанням фотоелектричного окулярного мікрометра ФОМ-1-16 з автоматичною обробкою результатів або гвинтового окулярного мікрометра МОВ-1-16х. Управління навантаженнями здійснювалося в ручному режимі. Перегляд зразків в світлому або темному полі проводився через мікроскоп Мікротвердоміри.

Помилка вимірювання мікротвердості на ПМТ-3 не перевищала $\square 7\%$. За отриманими результатами вимірювання мікротвердості оцінювали ефективну товщину дифузійного шару, тобто товщину шару, при якій виконувалася умова: $HV > HV$ (серцевини) $\cdot 1,25$.

Дослідження структури поверхні зразків, визначення хімічного складу поверхневого шару і фазовий аналіз виконували на скануючому (растровому)

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

електронному мікроскопі (РЕМ) «JEOL JSM-6480LV» (виробництво «Японія») (рис. 2.4). Він працює в стандартному і в LV режимах, має аналітичні приставки для визначення хімічного складу (спектрометри з енергетичної та хвильової дисперсією).

Спочатку отримували електронні зображення (дозвіл до 3 нанометрів) мікрошліфів зразків сталі або в пучках відбитих електронів, або в пучках вторинних електронів.

РЕМ спектроскопія дозволяла проводити елементний аналіз покриттів. Отриманий хімічний склад покриття і розподіл елементів по глибині дифузійного шару при зіставленні з діаграмами стану досліджуваних систем дозволив зробити висновки про фазовий склад покриття.



Рисунок 2.4 - Скануючий електронний мікроскоп (РЕМ) JEOL JSM-6480LV.

Метод електронної Оже-спектроскопії базується на аналізі енергетичного розподілу Оже-електронів, що випускаються поверхнею зразка у вакуумі при впливі на цей зразок електронного пучка.

Експериментально досліджували зразки на установці РНІ-680 фірми "Physical Electronics" (виробництво США) (рис. 2.5). Енергії електронних рівнів атомів елемента, що беруть участь в Оже-процесі, визначають положення кожного піку

									Арк.
									41
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	МРТАМ 21.20155.000. ПЗ				

Оже-електронів [101-103]. Наявність елементів на поверхні досліджуваного зразка і їх приблизна концентрація визначаються положеннями енергетичних піків. Визначення положення піків елементів на установці було виконано з невизначеністю рівній 0,03eВ в інтервалі зміни енергій 0-2500 eВ.

У ряді випадків при реєстрації форми спектра і хімічних зрушень положення піків можна визначити хімічний стан визначається елемента (фазовий аналіз).

Метод електронної Оже-спектроскопії є напівкількісним методом аналізу, його точність визначається як умовами експерименту, так і характером досліджуваних зразків.

Дослідження одновимірних об'єктів методом електронної оже спектроскопії, як правило, зводиться до дослідження поверхні цих об'єктів, що мають тривалі лінійні розміри в одному з напрямків.

Таким чином, метод електронної Оже-спектроскопії дозволяє:

- отримувати інформацію про наявність хімічних елементів на поверхні твердих зразків (крім водню і гелію); чутливість методу - 1-3 ат. % Елемента;
- проводити Напівкількісний елементний аналіз поверхневих шарів з високим просторовим дозволом аж до 10 нм в латеральному напрямку і від 5 до 50 Å в глибину;
- визначати хімічний стан елементів (фазовий аналіз);
- проводити пошарове аналіз розподілу елементів по глибині з великим просторовим дозволом після очищення поверхні зразків від адсорбованих на повітрі домішок на глибину близько 1 мкм за допомогою іонної гармати, при швидкості травлення 3 нм / хв (по SiO₂).

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						42
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Рисунок 2.8 - Фотографія електрохімічної комірки.

Розчин розміщувався в трьохелектродній електрохімічній осередку, в ході випробування він перебував у вільному контакті з повітрям лабораторного приміщення. Температура розчину (22-25) 0С.

Метод електрохімічного дослідження полягає у визначенні параметрів корозії на основі зняття класичних анодних кривих, анодних пасиваційних кривих і потенціодінамічних кривих (ГДК).

Для зняття анодної кривої (залежно щільності струму від часу, що протікає на границі розділу зразок сталі - електроліт) використовували метод хроноамперометрії. За допомогою потенціостата задавали постійне значення потенціалу, що має більш позитивне значення, ніж стаціонарний потенціал досліджуваних сталей ($E = -300\text{мВ}$).

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						45
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



а) б)

Рисунок 2.9 - Вид зразка сталі: а - до випробувань; б - після випробувань.

З плином часу анодне розчинення робочої поверхні зразка призводило до появи анодного (позитивного) струму. У перерахунку на відому площу робочої поверхні зразка отримували залежність щільності анодного струму від часу. Величина щільності анодного струму і характер зміни цього параметра однозначно свідчили про інтенсивність корозійних процесів, що протікають на поверхні сталі. Зняття потенціодінамічних кривих (ГДК - залежно щільності струму від потенціалу, що змінюється в прямому і зворотному напрямку) проводили з використанням високоомного вольтметра М265М і гальванометра М82 (для струмів не більше 60 мА). Залежно «потенціал - щільність струму» аналізували за допомогою комп'ютерної програми при наступних робочих параметрах режимів спостереження:

У режимі прямого ходу: потенціал початку запису ГДК -650 мВ (н.х.с.е.); час витримки при даному потенціалі 60 с; кінцевий потенціал прямого ходу ГДК -300 мВ (н.х.с.е.); швидкість розгортки 0,5 мВ / с або 1,8 В / ч.

У режимі зворотного ходу: початок зворотного ходу від потенціалу -300 мВ (н.х.с.е.); кінцевий потенціал зворотного ходу ГДК -700 мВ (н.х.с.е.); швидкість

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

розгортки зворотного ходу 0,5 мВ / с або 1,8 В / ч.

Метод поляризаційного опору дозволяє визначити швидкість протікання корозійних процесів і досліджувати кінетику корозійного процесу. За чутливості і за діапазоном вимірюваних швидкостей корозії метод поляризаційного опору перевершує багато методи, в той час як апаратурне оформлення і методика проведення достатні прості.

Лабораторна установка складалася (рис. 2.13) з КОРОЗИМЕТР «Експерт-004» з двоелектродною датчиком, електрохімічної комірки, персонального комп'ютера.

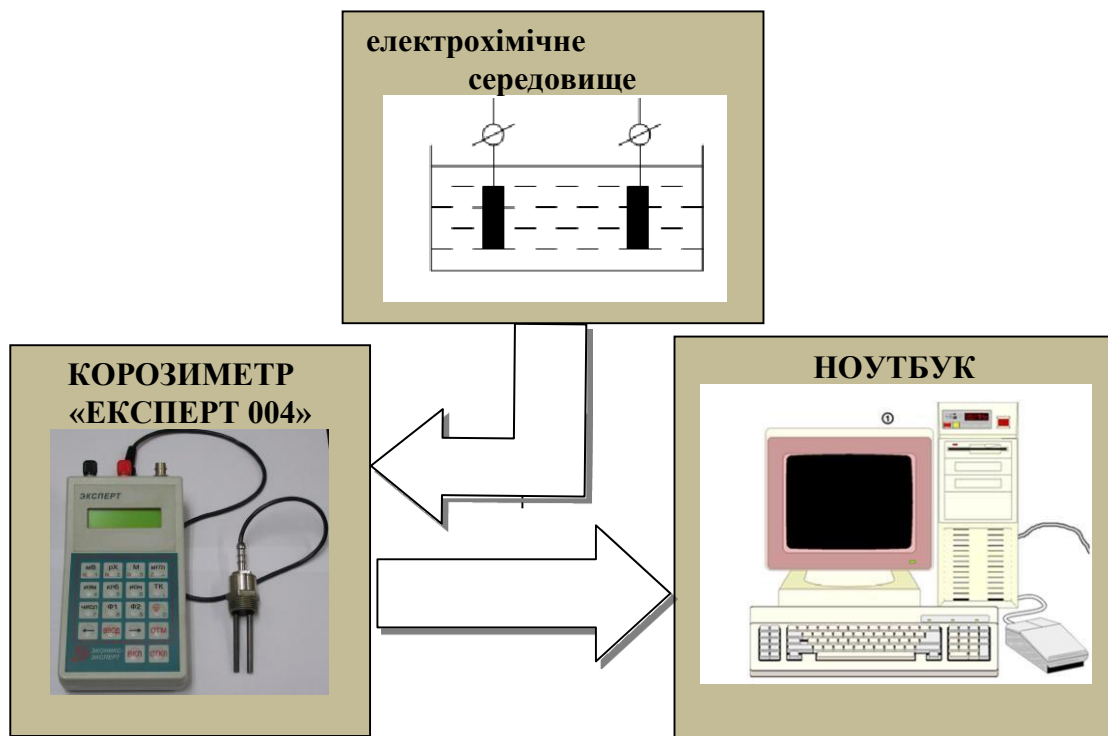


Рисунок 2.10 - Схема комп'ютеризованої експериментальної установки для проведення електрохімічних вимірювань рівномірної корозії.

Універсальний КОРОЗИМЕТР «Експерт-004» (рис. 2.11) дозволяє визначити показники суцільній рівномірної корозії на досліджуваних зразках в агресивному рідкій електропровідному середовищі в безперервному автоматичному режимі.

Технічні показники КОРОЗИМЕТР:

- діапазон вимірювань швидкості корозії 0,001 мкм / рік ÷ 20мм / год;
- чутливість до 10⁻³ мкм / рік;
- межі відносної похибки вимірювального перетворювача ± 5%;
- площа зразка 0,0001 - 2x10⁵ см²;
- температура навколишнього повітря 5 - 40 0С;
- час встановлення робочого режиму 15 хв;
- живлення автономне (від акумулятора або гальванічних елементів) і від мережі змінного струму;
- можливість безперервної роботи з персональним комп'ютером.



Рисунок 2.11 - Зовнішній вигляд КОРОЗИМЕТР «Експерт-004» з вимірювальним двоелектродної датчиком.

Електрохімічний осередок складається з робочого і допоміжного електродів, поміщених в електроліт. Робочий і допоміжний електрод утворюють електричний ланцюг, через яку проходить струм поляризації.

Значення потенціалу робочого електрода визначається стабільністю підсилювача КОРОЗИМЕТР і коефіцієнтом його посилення. Значення потенціалу робочого електрода може змінюватися ступеневої і за лінійним законом.

Зразки для експериментального дослідження корозійної стійкості мають вигляд стрижнів довжиною 50 мм і діаметром 5 мм.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		48

Поверхня зразків піддається чистової обробки: точіння, шліфування, полірування з подальшим знежиренням. Неробочі боку циліндричних зразків покривали епоксидними смолами для створення герметичної заглушки.

2.4 Випробування механічних властивостей зразків з покриттями

Визначення коефіцієнта тертя проводилося на трибометр CSMTRB фірми CSM Instruments TRB (виробництво Швейцарія) [118]. Коефіцієнт тертя визначали контактним методом шляхом стирання зразка про контр-тіло при зворотно-поступальному русі зразка (рис. 2.12) відповідно до стандарту ASTM G99 "Standard Test Method for wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus".



Рисунок 2.12 - трибометр CSM.

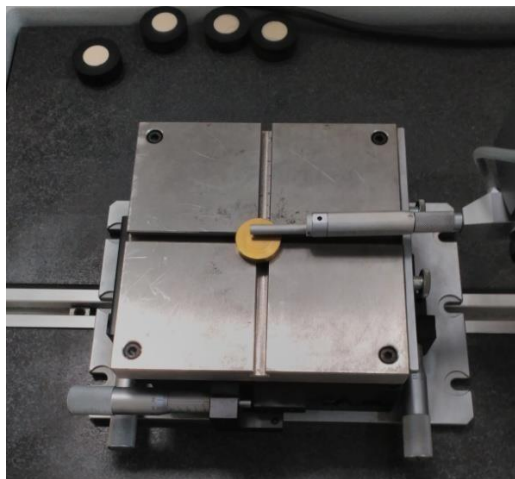
В результаті проведення кількох пробних циклів і відпрацювання методики випробувань були підібрані наступні параметри випробувань:

- контр-тіло: куля діаметром 3 мм, матеріал - загартована сталь марки Inox420;
- довжина проходу індентора - 6 мм (1/2 амплітуди - 3 мм);
- максимальна лінійна швидкість - 6 см / сек;
- кількість циклів - 4000 (повна довжина проходу індентора - 48м);
- нормальна навантаження - 1,5 Н.

Вимірювання проводили в нормальних умовах: при температурі навколишнього середовища $+ 22 \pm 3^{\circ}\text{C}$, вологості 60% і атмосферному

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		49

тиску 754 мм.рт.ст. в спеціальній кімнаті.



Для визначення міцності зчеплення цинкових покриттів з металлом-основою були досліджені зразки сталі з різними цинкнаповнені покриттями.

Випробування проводилися на приладі ПСО-МГ4, призначеному для контролю міцності зчеплення захисних, лакофарбових покриттів з основою, методом нормального відриву сталевих дисків (пластин). Зовнішній вигляд приладу показаний на рисунку 2.20. Конструктивно прилад складається з: 1) сіловозбудителя, забезпеченого рукояттю навантаження; 2) електронного блоку, на передній панелі якого розміщені рідкокристалічний дисплей і клавіатура; 3) опорної плити на трьох опорах.

Прилад використовується при випробуванні на адгезію захисних покриттів по ГОСТ 28574-90. Принцип методу полягає у вимірюванні сили, яка додається до випробувального зразку. При навантаженні сіловозбудителя тензOMETричний перетворювач виробляє електричний сигнал, що змінюється пропорційно прикладеному навантаженню, який реєструється електронним блоком і перетворюється в силу. Межі основної відносної похибки вимірювань сили складають 2%.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Розділ 3. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ЗАЛІЗА ЦИНКОМ ТА АЗОТОМ

3.1 Фізико-хімічний аналіз взаємодій в системі Fe-Zn-N

При комбінованих способах нанесення цинкових покриттів в азотовмісній середовищі виникає взаємодія в потрійній системі Fe-Zn-N з утворенням фаз, які описуються відповідними діаграмами стану. Фазові перетворення і утворення хімічних сполук протікають паралельно з дифузійними процесами. Аналіз умов освіти фаз і їх властивостей дозволяє теоретично обґрунтувати умови протікання процесів для отримання корозіонностійкого покриття необхідного фазового складу.

Модель формування дифузійних багатофазних покриттів [73,74] передбачає, що при утворенні дифузійних шарів в системі утворюються всі фази, відповідні діаграмі фазової рівноваги. Це припущення допускає виконання умови квазірівноважності процесів в кожен момент часу процесу взаємної дифузії. Граничні концентрації елементів у відповідних ділянках дифузійної зони при цьому відповідають концентраціям елемента в фазі на діаграмі стану.

Відсутність в дифузійному шарі фази, наявної на діаграмі стану, може бути пов'язано з її вузькою областю гомогенності. Крім того, фаза може не утворюватися, якщо коефіцієнт дифузії насичує елемента в ній істотно менше його коефіцієнта дифузії в сусідніх фазах. На основі цих припущень виконаний аналіз можливих фаз в подвійних системах Fe-Zn, Fe-N, і багатокомпонентних системах на основі Fe-Zn-N для прогнозування будови дифузійних шарів при насиченні заліза і сталей цинком і азотом.

Можливі фази в системі Fe-Zn аналізували по діаграмі стану (Рис. 3.1).

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						51
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

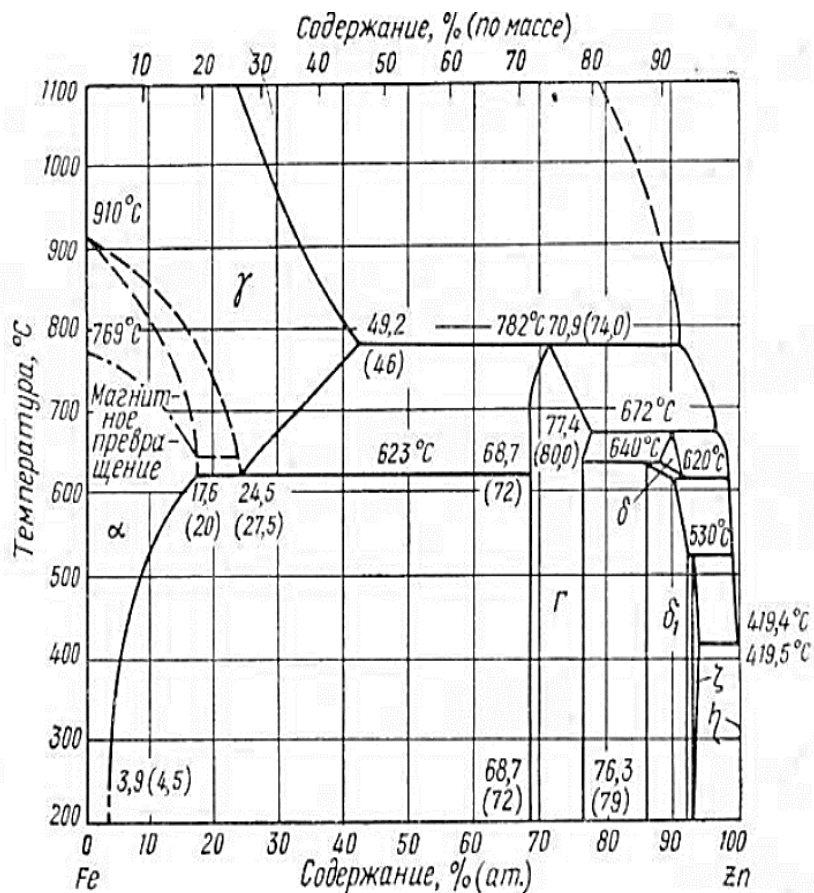


Рисунок 3.1 - Діаграма стану залізо-цинк [121].

Відповідно до класичними уявленнями в системі Fe-Zn в результаті протікання фазових перетворень в рівноважних умовах можуть формуватися такі фази: тверді розчини на основі заліза (α) і цинку (η) і інтерметалідним сполуки, що утворюються в результаті перитектической реакцій: Γ -фаза, δ -фаза, ζ -фаза (табл. 3.1).

При кімнатній температурі розчинність цинку в α -залізі становить близько 4% за масою, в реальних умовах можливо насичення заліза цинком до 6%. Максимальна розчинність заліза в цинку становить 0,008%, і зростає до значення 0,028% (ат.) При температурі 450 0C [50-52]. Таким чином, можна вважати, що η -фаза за складом являє собою практично чистий цинк. η - фаза - твердий розчин заміщення Fe_vZn , який утворюється на поверхні безпосередньо з розплавленого цинку.

Діаграма стану подвійної системи Fe-Zn за останні десятиліття

змінювалася неодноразові зміни. Особливу увагу дослідниками приділяється уточненню природи інтерметаллідних фаз.

Таблиця. 3.1 - Фази в системі Fe-Zn і їх характеристики

Фаза	Область гомогенності (% Fe по масі)	Тип кристалічної решітки	Температура плавлення, °C	Властивості
α -Fe (Zn) 4,5 2	0% Zn ОЦК	<1510HV	= 1500 МПа	
Γ -Fe ₃ Zn ₁₀ 23,5	28 ОЦК			HV = 5500 МПа, тонка, тверда, тендітна
Γ_1 -Fe ₁₁ Zn ₄₀ 17	19,5 ГЦК 670 ... 78			
δ -FeZn ₇ / δ_1 - FeZn ₁₀	7 ... 11,5	гексагональна 510 ... 670HV =		4500 МПа, пластична, коррозионностойкая
ζ - FeZn ₁₃ 5 ... 6	моноклінна	530HV =	2700 МПа	тендітна
η - [Zn]	<0,0028 ГПУ	419	HV = 370 МП	пластична

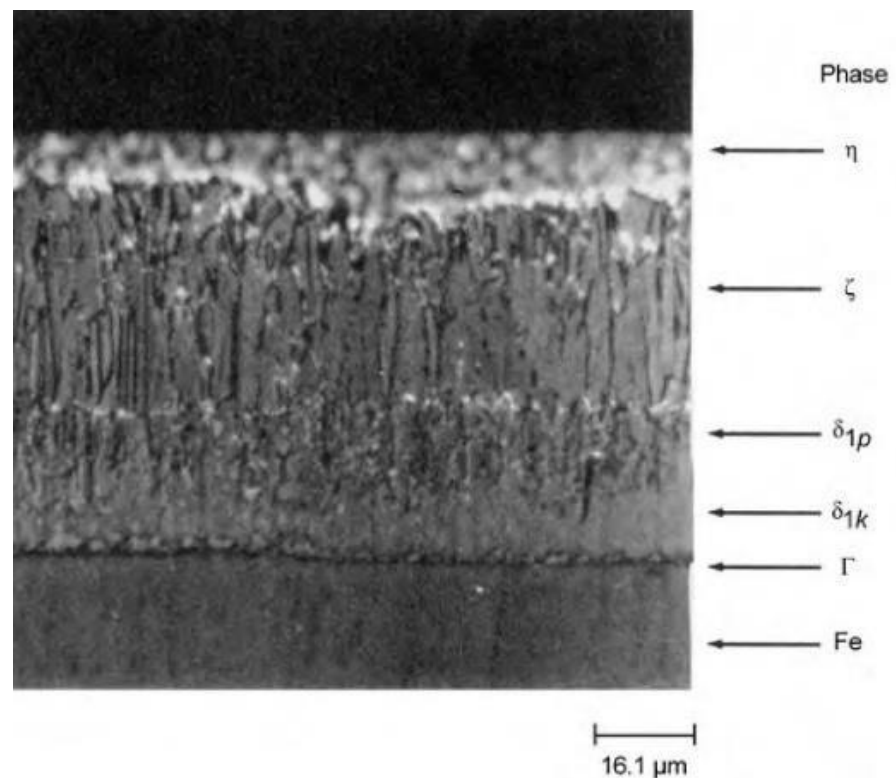


Рисунок 3.2 - Типова структура гальванічного цинкового покриття

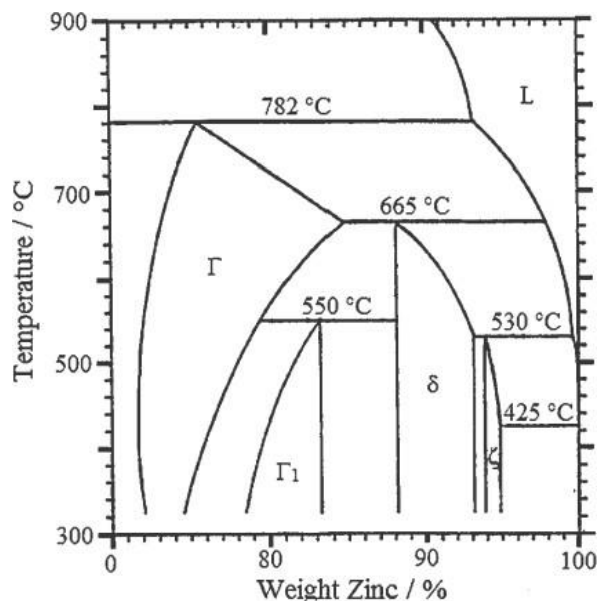


Рисунок 3.3 - «Цинковий» кут діаграми Fe-Zn [133].

3.2 Опис кінетики насичення заліза цинком на основі дифузійної моделі

Для опису кінетики насичення заліза цинком застосована модель дифузії елементу в напівнескінченне тіло (залізо) з джерела кінцевої товщини (нанесеного цинкового покриття) (рис.3.4). нагрівання контактують металів призводить до взаємної дифузії, інтенсивність якої залежить від коефіцієнтів дифузії елементів.

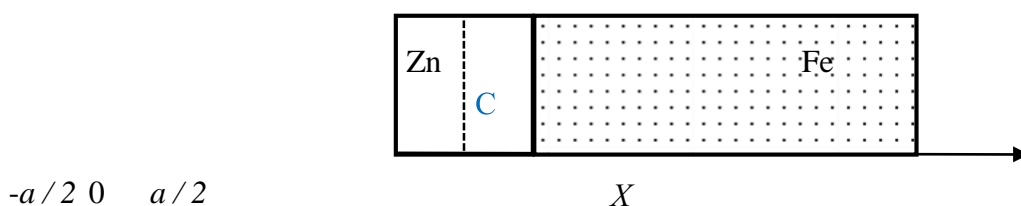


Рисунок 3.4 - Схема дифузійної задачі насичення заліза цинком.

Модель описує формування дифузійних шарів в металі на основі закономірностей взаємодії між атомами насичує елемента і атомами металу-основи. Модель враховує, що дифузійне насичення призводить до утворення багатофазних шарів, що включають як тверді розчини насичує елемента в матриці, так і хімічні сполуки на основі взаємодіючих з'єднань. При вирішенні

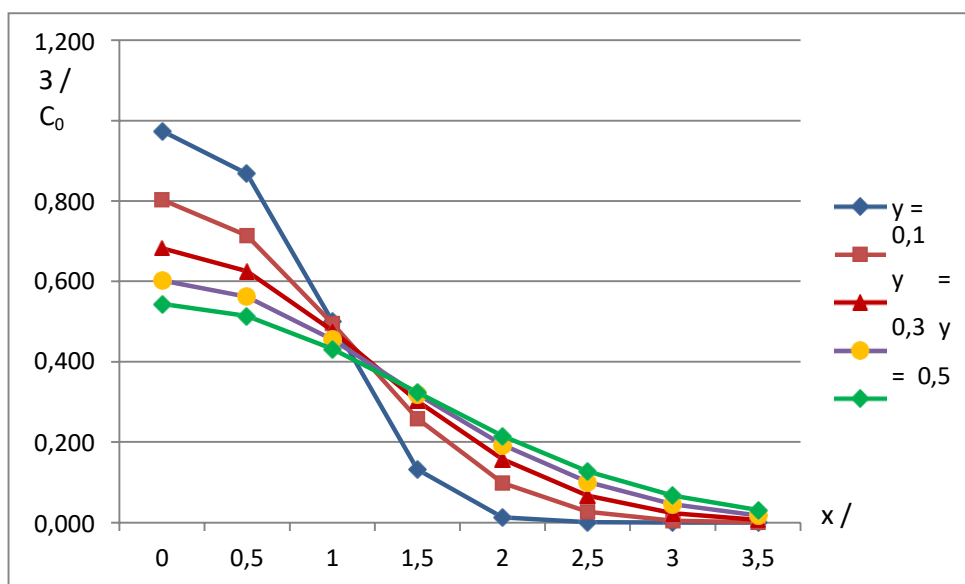


Рисунок 3.6 - Модельні концентраційні криві $C_{Zn} / C_0 = f(x/a)$ при $y < 1$.

За допомогою концентраційних кривих можна прогнозувати фазовий склад дифузійного шару, отриманого при насиченні з попередньо нанесеного цинкового покриття (наприклад, методом холодного цинкування).

При цьому необхідно мати на увазі, що дифузійні розрахунки передбачають формування концентраційних профілів безпосередньо при температурі дифузії, отже, і фазовий склад дифузійного шару буде спрогнозований для цих умов. У нашому випадку концентрації цинку в Fe-Zn фазах визначали по діаграмах стану для температури 540°C, що відповідає температурі подальшого азотування (табл. 3.4).

Таблиця 3.2 - Концентрації цинку в Fe-Zn фазах, що визначаються за діаграм стану (при $t = 540^\circ\text{C}$)

фаза	% Zn по масі	Z_{Zn} / C_0^{\min}	Z_{Zn} / C_0^{\max}
α -фаза 0 ... 20	0		0,2
Γ -фаза	72 ... 78	0,72	0,78
Γ_1 фаза 81 ... 83	0,81		0,83
δ -фаза	88 ... 93	0,88	0,93
ζ - фаза	94 ... 95	0,94	0,95

отримані непрямим методом з відомих експериментальних залежностей кінетики росту дифузійного шару цинку, наприклад, за даними [145].

Переконавшись в параболічній залежності кінетичних кривих $x = f(\tau)$, коефіцієнт дифузії визначали з вираження $x = 2\sqrt{Dt}$. Порядок значень коефіцієнтів дифузії цинку в залозі в діапазоні температур 500-600°C оцінений як 10-13-10-14 м² / с.

3.3 Аналіз механізмів корозійного захисту цинкових покриттів

Електрохімічний механізм корозійного захисту ЦНП забезпечує присутність необхідної концентрації металевого цинку в покритті, отже, переважання катодного механізму, в першу чергу, залежить, від концентрації цинку в вихідній композиції. Чим більше процентний вміст цинку в покритті, тим менше поляризаційний опір покриття. Поляризаційне опір свідчить про проникності покриття для зовнішнього середовища. Зниження поляризаційного опору при відсутності механічних пошкоджень покриття свідчить про втрату захисних властивостей ЦНП і початку корозії сталі.

Експериментально доведено, що для виникнення електропровідності масова концентрація цинкового порошку повинна бути не менше 65%.

Можливість протікання електрохімічних реакцій забезпечується доступом електроліту в покриття, тобто необхідна певна його пористість. Пористість покриття пов'язана з його структурою, процентним вмістом і смачиваючої здатністю сполучного.

Залежно від кількості і розміру пір переважає той чи інший механізм захисту. В цілому, висока пористість сприяє катодного механізму захисту, а низька - бар'єрного. У разі малої пористості частка активної поверхні цинку невелика, внаслідок чого настає пасивація поверхні цинкових частинок продуктами корозії і період катодного захисту зменшується. При цьому домінує бар'єрний (гідроізолюючий) механізм захисту сталеві основи. З іншого боку, надмірне підвищення пористості, наявність великого кількості великих, легко

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		58

змочуваних пір може привести до зменшення терміну служби внаслідок швидкого витрачання цинкового пігменту.

Таким чином, ефективність катодного захисту сприяють:

- збільшення концентрації цинку в композиції (більше 65% Zn порошку) - знижує поляризаційне опір;
- підвищення пористості покриття - збільшує активну поверхню цинку.

Дія бар'єрного механізму посилюється при:

- блокуванні пор покриття продуктами анодного розчинення цинку;
- низької пористості, яка визначається типом сполучного.

Корозійна стійкість ЦНП в різних середовищах залежить від:

- концентрації цинку в вихідній композиції;
- типу і кількості сполучного (визначає пористість покриття);
- товщини покриття;
- наявності в покритті інтерметаллідних з'єднань Zn з Fe;
- наявності захисних плівок з пасивуючими властивостями (наприклад, оксиду цинку ZnO в атмосферних умовах).

Вагому роль в корозійній захисті грають інтерметаллідним фази (в першу чергу, δ 1-фаза). При нанесенні ЦНП методом холодного цинкування ймовірність взаємної дифузії Zn і Fe невелика, і освіту інтерметаллідів неможливо. Вони можуть утворюватися в результаті нагрівання при наступному охолодженні. Таким чином, нагрів ЦНП в аміаку може сприяти додатковому підвищенню корозійної стійкості, що необхідно перевірити експериментально. Крім того, слід встановити, які фактори впливають на корозійну стійкість азотованих цинкових покриттів.

Як було показано в покриттях на залізі, отриманих дифузійними методами цинкування, можливе утворення декількох фаз в залежності від вмісту цинку в різних ділянках шару: тверді розчини $\alpha = \text{Fe}(\text{Zn})$, $\eta = \text{Zn}(\text{Fe})$ і інтерметаллідним з'єднання різного складу: Γ -фаза, δ 1-фаза, ζ -фаза. Фази мають різну ширину області гомогенності і різні властивості (див. табл.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						59
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

3.1). В умовах, близьких до рівноважних, послідовність розташування фаз в покритті знаходиться у відповідності з діаграмою стану Fe-Zn, ділянки виділення фаз відрізняються своєю товщиною через відмінності в дифузійної рухливості заліза і цинку в цих з'єднаннях (рис. 3.7).

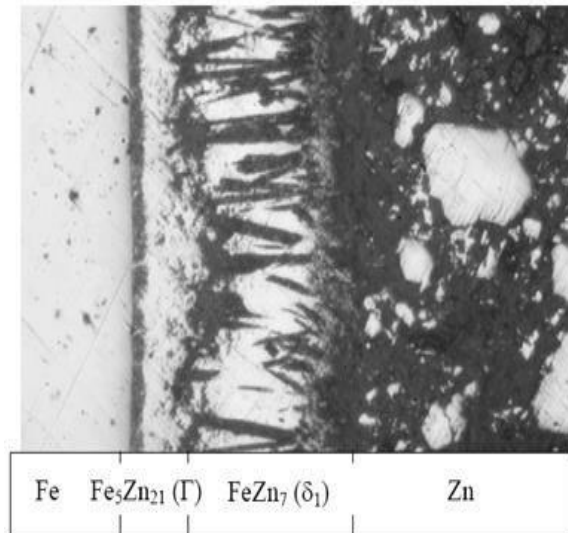


Рисунок 3.7 - Загальний вигляд мікроструктури дифузійного цинкового покриття

(T = 4500 C, 5 хв), x200.

Корозійна стійкість дифузійного цинкового покриття залежить від типу переважаючих в ньому фаз.

За даними багатьох авторів, інтерметаллідним залізо-цинкові фази володіють більш високу корозійну стійкість в слабких сольових розчинах в порівнянні з чистим цинком. Це пов'язують з меншим значенням потенціалу електронегативності інтерметаллідів, тобто з меншою різницею електродного потенціалу по відношенню до основного металу (залозу). так, електродний потенціал вуглецевих і низьколегованих сталей в 3% -ому розчині NaCl у воді з Термодифузійна покриттям знаходиться в інтервалі від -0,37В до -0,40В. При тому, що шари чистого цинку, створювані при гальванічному і гарячого цинкування, мають потенціал -0,76В. Тому інтерметалліді повільніше розчиняються під дією корозійно-активного середовища. Зміні

освіти крихких і схильних до розчинення фаз. Наприклад, шляхом термічної обробки гарячих цинкових покриттів можна істотно змінити структуру і фазовий склад покриття, яке отримує структуру железоцинкового сплаву, відповідного дифузионному покриттю. Той же підхід може бути застосований і для модифікування ЦНП.

Співвідношення областей виділення різних фаз в цинковій покритті можна регулювати шляхом вибору для підкладки сталей певного складу. Показано, наприклад, що присутність в сталі підвищеного вмісту кремнію сприяє формуванню столбчатой зони δ 1-фази [98].

Тип основи впливає також на зростання дифузійного шару: наявність нерівноважних структур (троостита, сорбіту), а також цементиту або графітних включень несприятливо позначається на кінетиці насичення сталі цинком. Присутність легуючих і домішкових елементів, наявність або відсутність в структурі покриття корозійно-активних сполук, обумовлює або відмінності в корозійної стійкості вуглецевих і низьколегованих сталей з покриттями.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						62
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Розділ 4. БУДОВА І ФАЗОВИЙ СКЛАД МОДИФІКОВАНИХ ШАРІВ ЦИНКУ І АЗОТУ

4.1 Будова дифузійних шарів в сталях після дифузійної металізації цинком в середовищі аміаку (ДМЦ + азотування)

Металографічні дослідження встановили, що мікроструктура і товщина модифікованих шарів, отриманих при дифузійної металізації цинком (ДМЦ) в азотовмісній середовищі, залежать від температури процесу, його тривалості, а також від хімічного складу сталі.

Так, при одному і тому ж режимі комбінованого процесу будова і товщина візуально визначається мікроскопічним аналізом шару в вуглецевої і легованої сталях відрізняються (рис. 4.1).

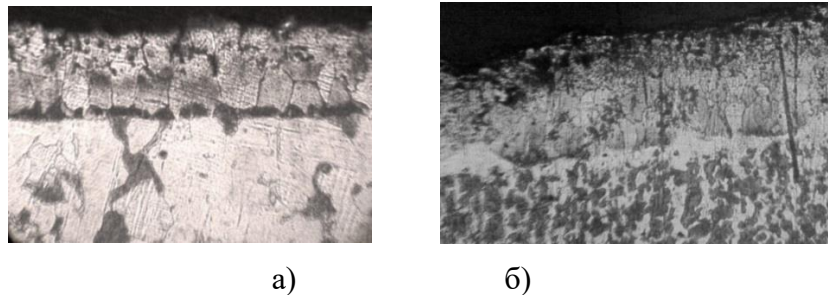


Рисунок 4.1 - Мікроструктури зразків сталей 10 (а) і 09Г2С (б) після ДМЦ при 8000С, 4 години, NH₃, x500.

При збільшенні температури процесу товщина шару збільшується, виявляється видима межа шару (рис. 4.2).

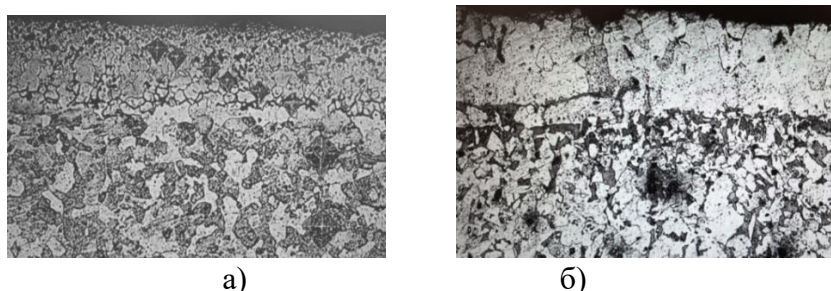


Рисунок 4.2 - Мікроструктури зразків сталі 09Г2С після ДМЦ при 9000С (а) і 10000С (б) 1 година, NH₃, x200.

Порівняння відбитків індентора в результаті вимірювання мікротвердості (рис. 4.2а) дозволяють констатувати зміцнення модифікованого шару сталі в

порівнянні з серцевиною. Підвищення мікротвердості шарів відзначається у всіх випадках обробки, проте характер розподілу мікротвердості по товщині різниться.

У завдання дослідження входило визначення можливості створення перехідного дифузійного шару з плавним розподілом мікротвердості. У зв'язку з цим було проведено порівняння профілів мікротвердості шарів, отриманих в різних сталях при різних режимах обробки.

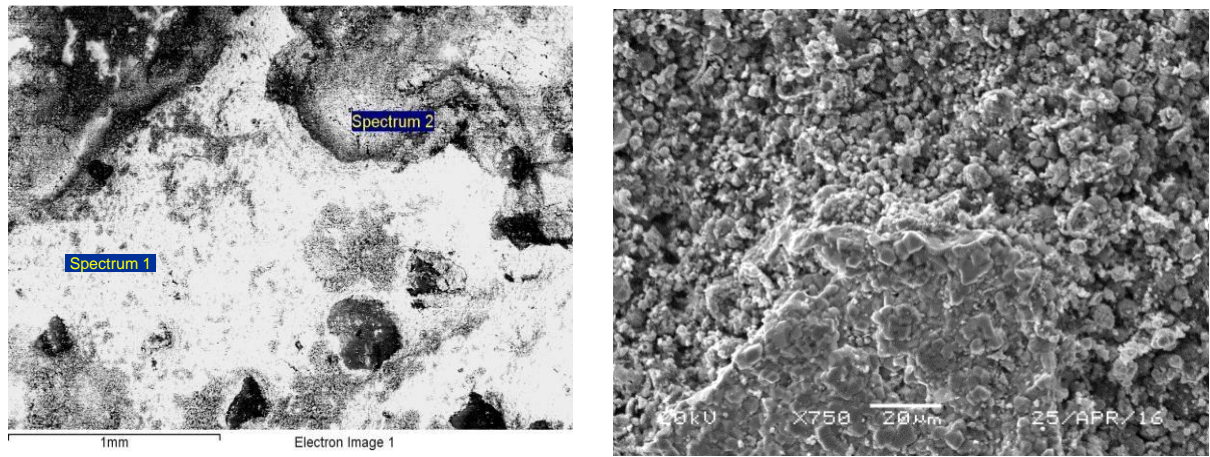
Будова перехідної зони і профілі мікротвердості шару з перехідною зоною істотно залежать від матеріалу підкладки: так, в армко-залізі і в нержавіючої сталі 12Х18Н10Т перехідні зони за будовою неоднорідні. У них спостерігається стрибок мікротвердості: в армко-залозі безпосередньо під цинковим шаром (рис. 4.3а), в нержавіючої сталі - на границі з серцевиною. Причини цього явища вимагають окремого вивчення.

У нашому експерименті в сталі 09Г2С після ДМЦ при 600°С в середовищі аміаку профілі мікротвердості мають плавний градієнт, поступово знижується за границю видимого шару. За результатами металографічного і дюрOMETрического аналізів були оцінені значення товщини модифікованого цинкового шару і перехідної зони (табл. 4.1).

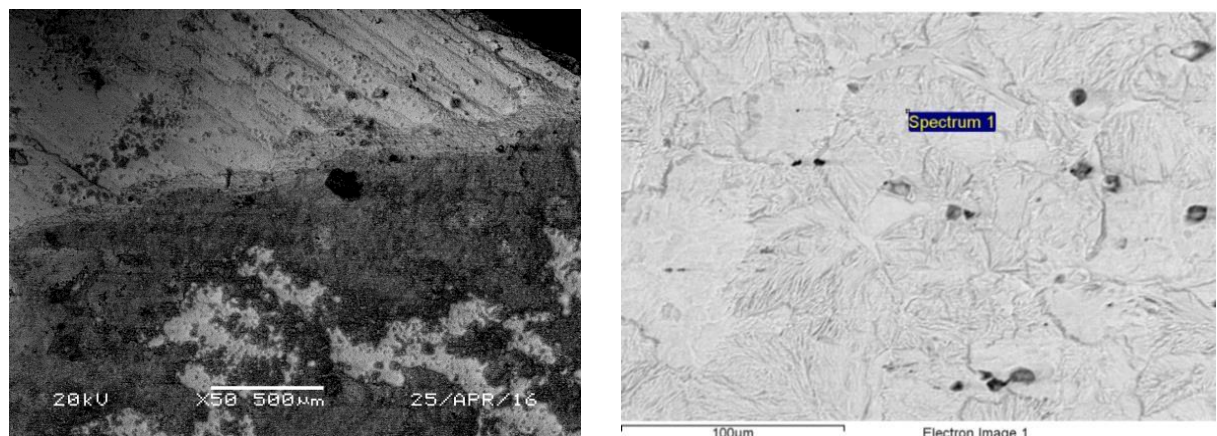
Таблиця 4.1 - Значення максимальної товщини модифікованих шарів і перехідної зони в сталях після процесу ДМЦ в середовищі аміаку.

сталь Режи	обробки	h_{Zn} , МКМ	$h_{п.з.}$, МКМ
Армко-Fe	6000С - 4 години	80	100
09Г2С	6000С - 4 години	30	40
	10000С - 1 година	45	0
12Х18Н10Т	6000С - 4 години	60	160

На рисунку 4.4 представлені РЕМ-зображення різних ділянок зразків сталі 09Г2С після ДМЦ в середовищі аміаку при 600°С 4 години.



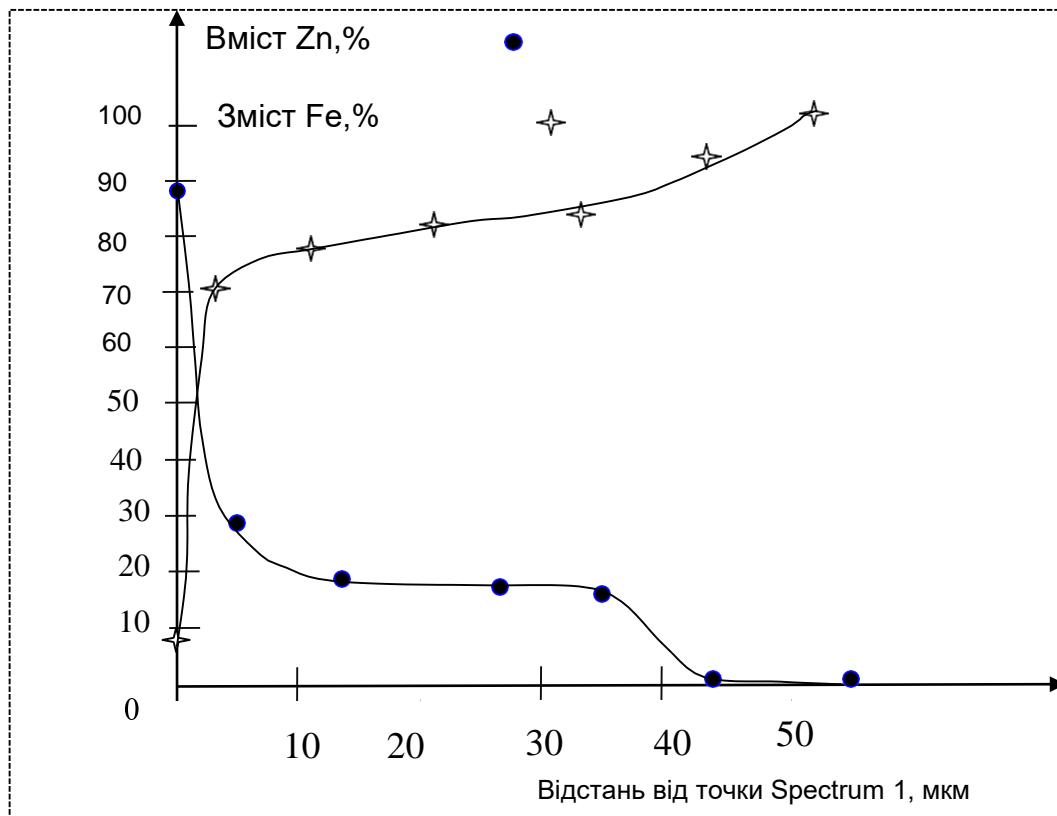
а) б)



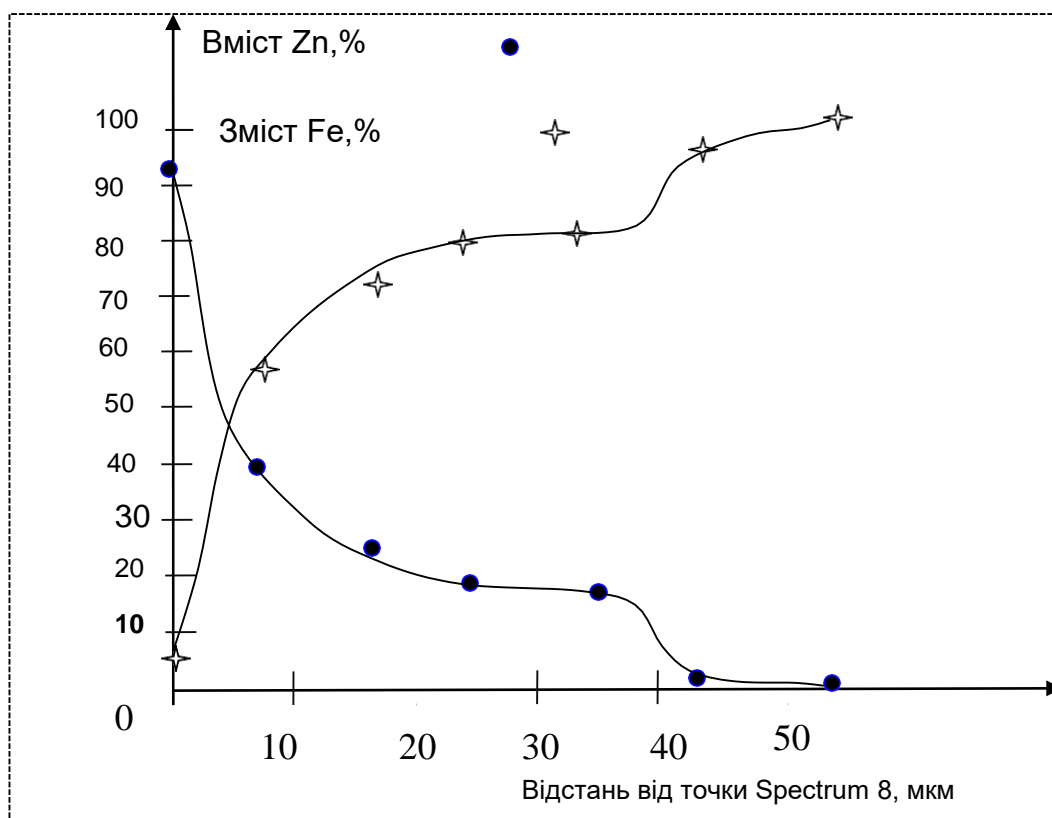
в) г)

Рисунок 4.4 - РЕМ-зображення зразків сталі 09Г2С після ДМЦ в середовищі аміаку при 6000С 4 години: а, б - поверхня зразка, в - поверхня шліфа на границі цинкового шару з перехідною зоною, г - серцевина.

Для більш точної оцінки хімічного та фазового складу в різних ділянках модифікованого шару проведено дослідження розподілу основних елементів системи (цинку і заліза) по поверхні мікрошліфа. На РЕМ-зображенні шліфа сталі 09Г2С після ДМЦ при 600^{0С} 4 години на середовищі аміаку (рис. 4.5) наведена схема точок зйомки спектрів хімічних елементів; в таблиці 4.2 представлені результати обробки



a)



б)

Рисунок 4.6- Концентраційні профілі цинку і заліза, отримані в результаті обробки спектрів в точках 1-7 і 8-14

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Отримані профілі на рисунках 4.6 (а) і (б) з великою точністю повторюють один одного, що дозволяє узагальнити результати. На відміну від цинкових покриттів, в даному випадку криві розподілу концентрації цинку обумовлені дифузійної природою процесу. У структурі покриття виявляється можливим формування двофазних областей з підвищеною переслідувані.

Детальний аналіз фазового складу виявляє важливу особливість цинкового шару, отриманого в умовах ДМЦ, а саме, наявність в ньому інтерметалічним δ -фази, що є передумовою підвищення корозійної стійкості покриття поряд з утворенням шару η -фази.

Для детального дослідження можливих фаз в приповерхневому ділянці модифікованого шару (покритті) проведено дослідження концентрацій цинку і заліза в РЕМ при максимальному збільшенні. На рисунку 4.7 показані РЕМ зображення одного і того ж фрагмента шару, умовно званого покриттям.

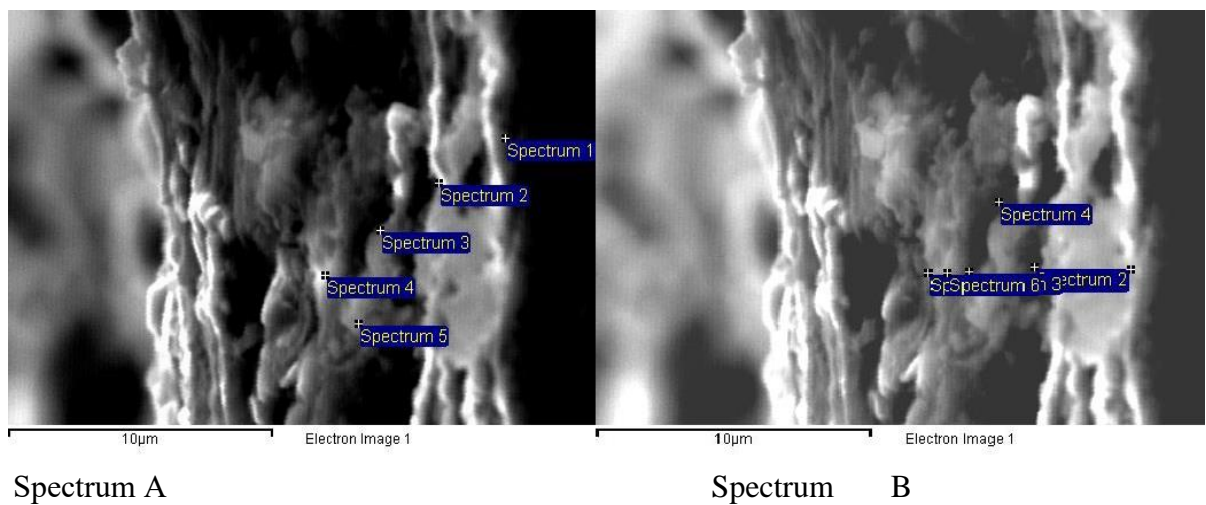
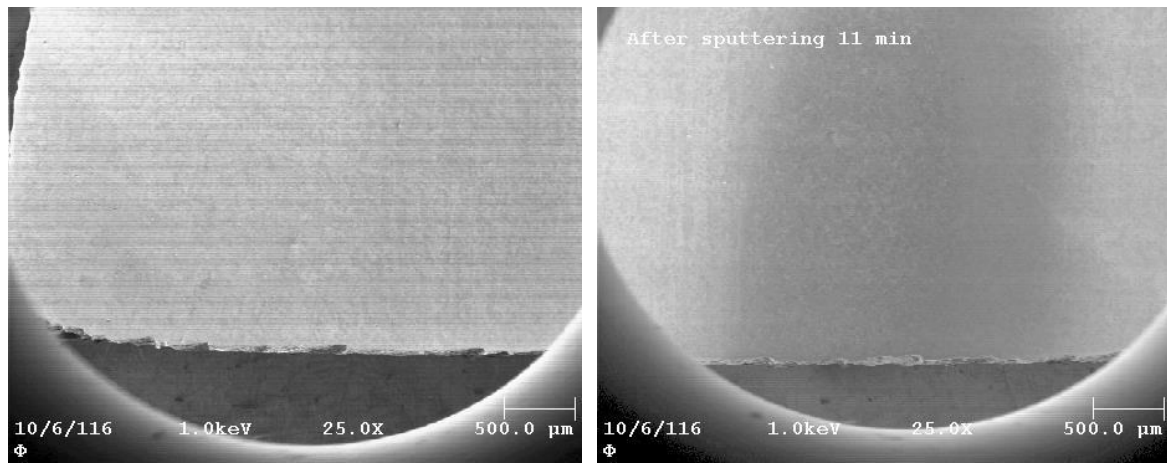
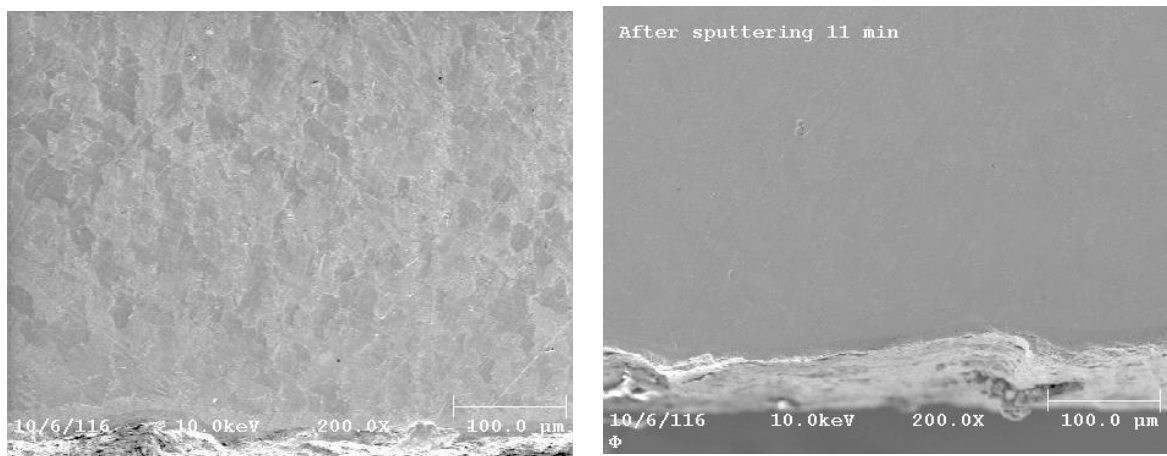


Рисунок 4.7 - Схеми точок зйомки спектрів елементів.



а) б)



в) г)

Рисунок 4.9 - Електронні зображення поверхні мікрошліфа сталі 09Г2С з ДМЦ шаром до (а, б) і після (в, г) іонного травлення протягом 11 хв:

а, б - загальний вигляд; в, г - на границі з покриттям.

Найбільш важливим результатом цього дослідження є, перш за все, виявлення в перехідній зоні азоту в кількості 7-10 ат. % , а також той факт, що його концентрація не залежить від часу травлення. Це означає, що азот виявляється в точці перехідної зони не як випадкова

домішка, а як елемент, дифузійним шляхом проникає в сталь під цинкове покриття, тобто підтверджує ефект паралельного азотування. В роботі [60] вказується на значну швидкість дифузії азоту в плівці ZnO, що може бути причиною його проникнення під покриття.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						71
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Аналіз концентраційних профілів елементів вздовж лінії сканування Line 1 показує (рис. 4.10, границ з покриттям - праворуч), що підвищена концентрація азоту зберігається на значній глибині.

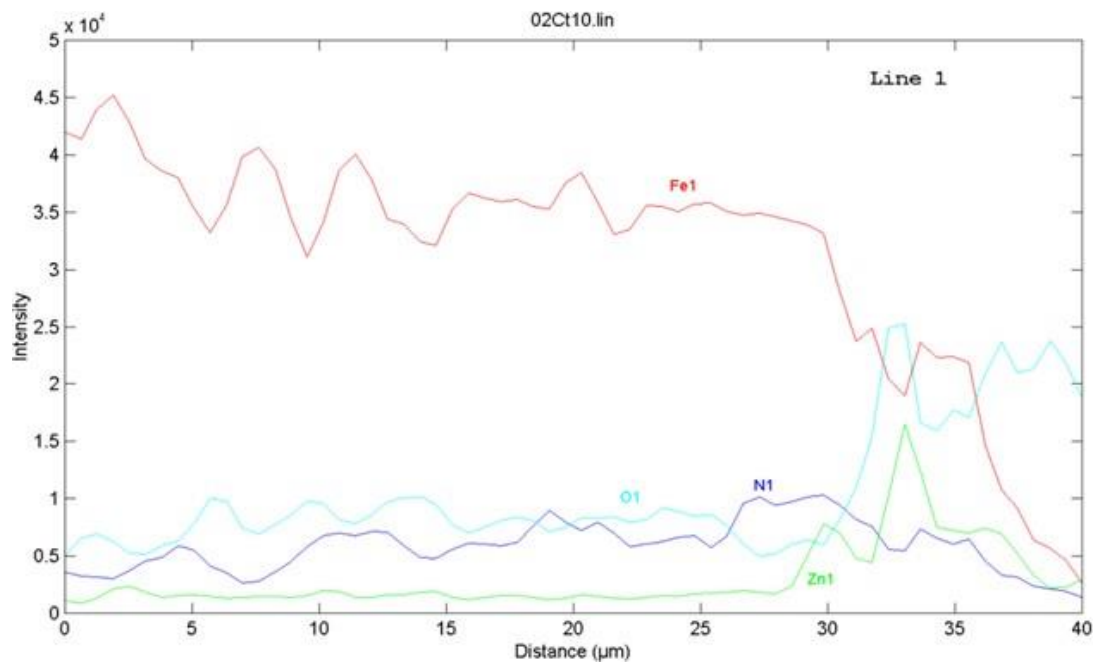
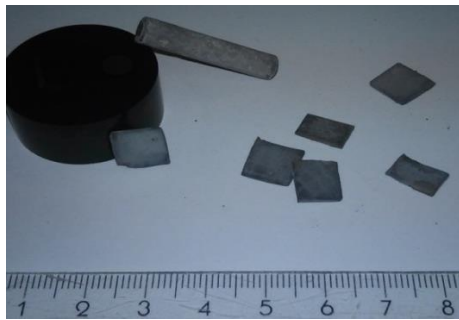


Рисунок 4.10 - Концентраційні профілі елементів вздовж лінії сканування Line 1, отримані методом Оже-спектроскопії (границ з покриттям - праворуч).

4.2 Будова азотованих цинкнаповнених покриттів

Азотування цинкнаповнених покриттів (ЦНП + азотування) розглядається як альтернатива комбінованого процесу дифузійного насичення цинком в поєднанні з азотуванням (ДМЦ + азотування). Зразки різних сталей з цинкнаповнені покриттям піддавали класичного газового азотування 540°C , 24 ч в середовищі аміаку.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						72
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

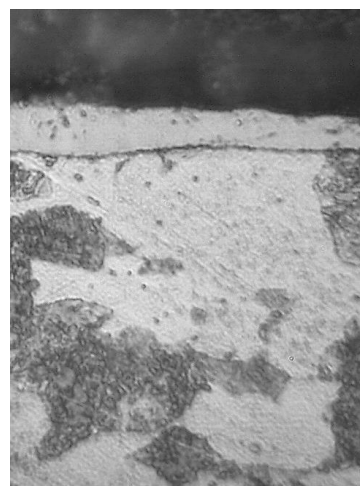
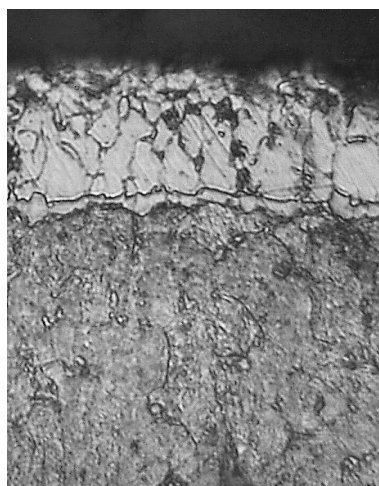


а) б)

Рисунок 4.11 - Зразки сталей з нанесеним цинк-наповненим покриттям до (а) і після (б) газового азотування.

Металографічні дослідження показали, що азотований цинк наповнені покриття виявляються візуально в мікроструктурах сталей у вигляді суцільного шару, що має чітку межу зі сталеву підкладкою.

Мікроструктура основи при цьому не зазнає видимих змін (рис. 4.12). Експерименти показали, що будова і товщина азотированного ЦНП практично не залежить від типу сталі-підкладки, а визначається кількістю наносяться шарів ЦНП. У сталі 09Г2С з азотированного двошаровим ЦНП виявляється столбчатая структура покриття, характерна для δ -фази (рис. 4.12а). Під нею, ймовірно, розташовується тонкий шар Γ -фази, який також видно на сталі 45 у вигляді темної смуги (рис. 4.12б).



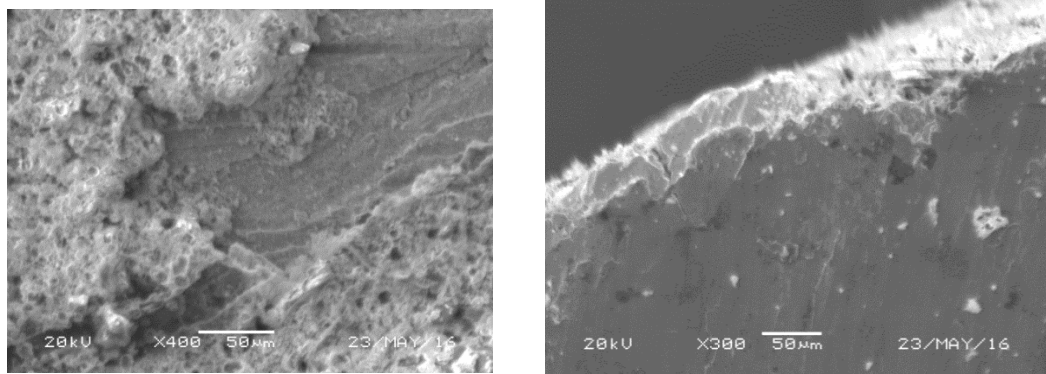
а) б)

Рисунок 4.12 - Мікроструктури зразків з цинкнаповнені покриттям після азотування при 540°C 24 години, x500:

а - сталь 09Г2С з двошаровим ЦНП; б - сталь 45 з одношаровим ЦНП.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		73

Електронні зображення поверхні і мікрошліфів зразків сталей з азотированного ЦНП представлені на рисунку 4.13.



а) б)

Рисунок 4.13 - РЕМ зображення азотованих ЦНП:

а - сталь 09Г2С, поверхня; б - сталь 45 - мікрошліф.

Дослідження хімічного складу перехідної зони під азотированного цинк-наповненим покриттям методом Оже-спектроскопії проводили на циліндричній зразку сталі 45 згідно зі схемою на рисунку 4.14.

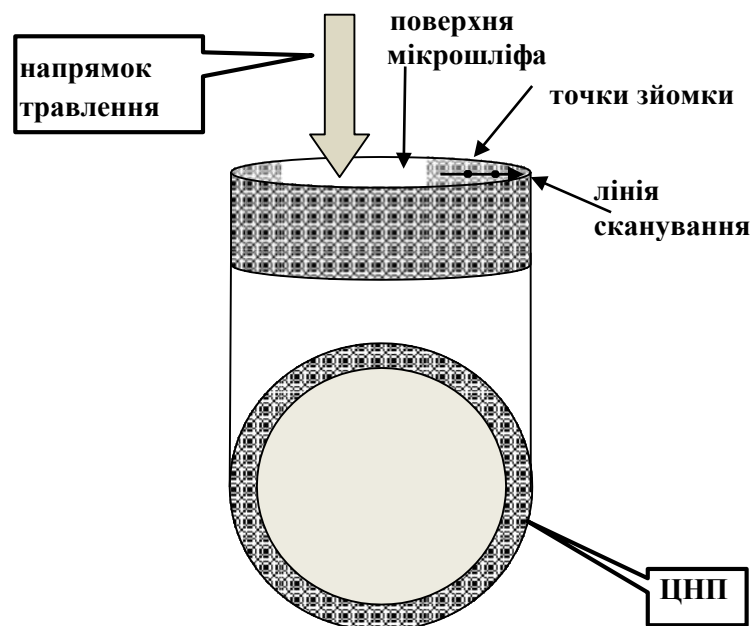
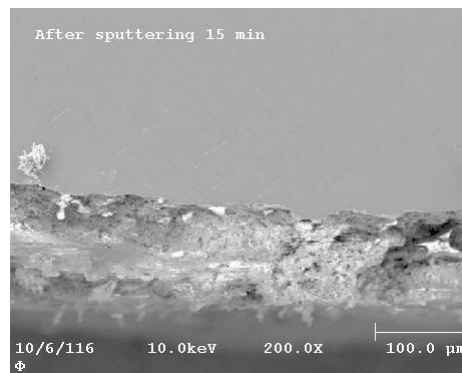
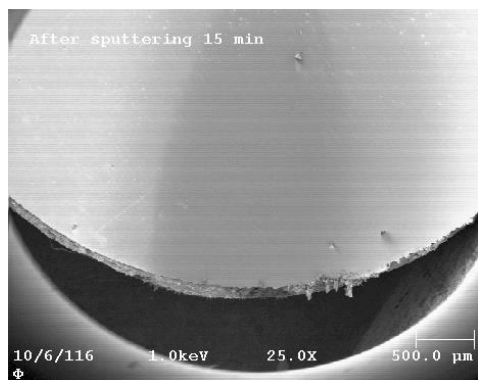


Рисунок 4.14 - Схема отримання Оже-спектрів на зразку сталі круглого перетину після азотіроанія ЦНП.

На рисунку 4.15 наведені електронні зображення різних ділянок

мікрошліфа сталі 45 з азотированного ЦНП після іонного травлення 15 хв.



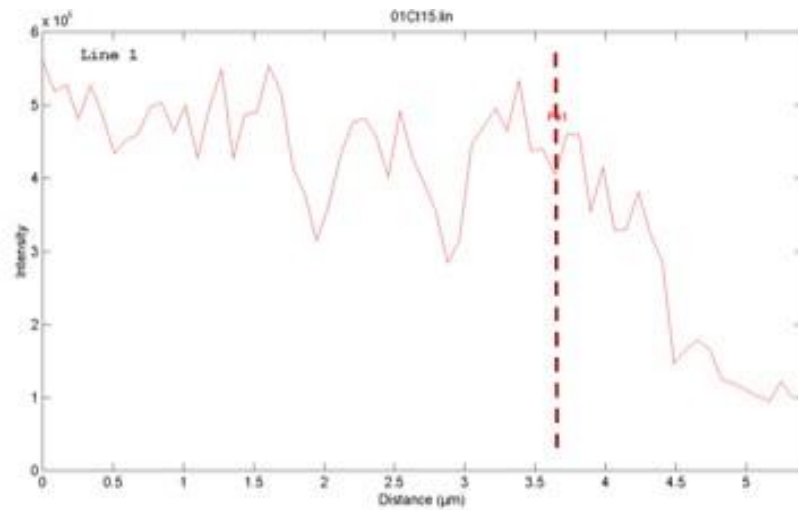
а) б)

Рисунок 4.15 - Електронні зображення мікрошліфа сталі 45 з азотированного ЦНП після іонного травлення 15 хв: а - загальний вигляд; б - на границі з покриттям.

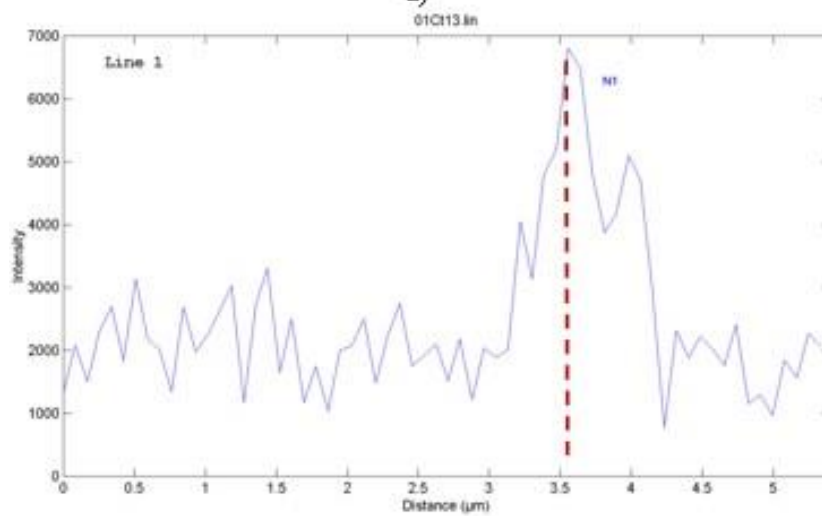
На рисунку видно, що в міру віддалення від границю з покриттям концентрація цинку і азоту закономірно знижується, причому азот спостерігається на більшій відстані від покриття, ніж цинк зважаючи на його більш високу дифузійної рухливості. Таким чином, припущення про формування перехідної зони під цинковим покриттям знаходить своє підтвердження.

Аналіз концентраційних кривих виявив наступне. Концентрації цинку і азоту відмінні від нуля за межами покриття, що підтверджує гіпотезу про формування в перехідному шарі твердого розчину цих елементів в залозі. Отримані дані дозволяють обґрунтовано говорити про протікання дифузійного процесу між покриттям і підкладкою і про утворення твердого розчину цинку і азоту в залозі. «Пилкоподібний» профіль концентрації азоту, симетричний з профілем заліза є непрямою ознакою виділення в перехідній зоні нітридів, що вносить додатковий внесок в її зміцнення.

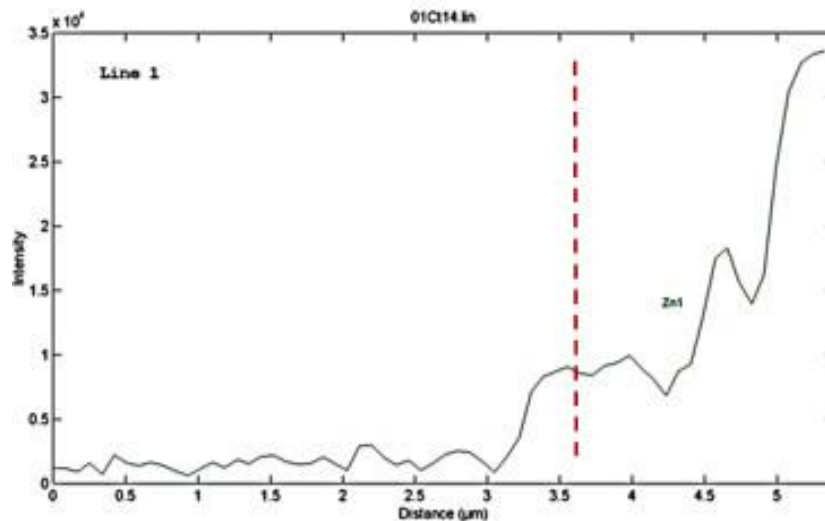
					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						75
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



a)



б)



в)

Рисунок 4.16 - Концентраційні профілі розподілу заліза (а), азоту (б) і цинку (в) від перехідного шару до покриття (пунктирна лінія - границ з покриттям)

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

Розділ 5. ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ШАРІВ ПІСЛЯ ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ЦИНКОМ І АЗОТОМ

5.1 Корозійна стійкість шарів і покриттів, що формуються комбінованими методами цинкування і азотування

Для проведення електрохімічних корозійних випробувань використовували методику, описану в розділі 2.

Про інтенсивність корозійних процесів, що протікають на поверхні сталі, однозначно свідчить величина щільності анодного струму, що протікає на границі розділу двох середовищ «зразок сталі-електроліт».

Для зняття залежності сили анодного струму від часу застосовували метод хроноамперометрії [38, 161]. При зануренні зразка сталі в осередок потенціостата з електролітом при постійному задається значенні потенціалу з плином часу відбувається анодне розчинення робочої поверхні зразка, що призводить до появи анодного (позитивного) струму.

Вибір постійного значення потенціалу $E = -300\text{мВ}$ (х.с.е.с.) Для розглянутих умов (низколегированная сталь, випробувальна п'ятниця - 16,5 г / л розв'язок NaCl в дистильованій воді) визначався характером процесів, що протікають (табл. 5.1). Час вимірювання вибрано достатнім для встановлення в системі струму насичення, тобто струму, що не змінюється з часом. Щільність струму визначали шляхом перерахунку вимірюної сили струму, віднесеної до відомої величиною площі робочої поверхні зразка.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						78
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

струму залежать і від типу сполучного і від товщини покриття, що наноситься (кількості шарів). ЦНП на силікатном сполучному, що володіє більшою товщиною, показують більш низьку щільність струму корозії, ніж ЦНП на органічному сполучному.

Збільшення товщини покриттів на органічному сполучному двошаровим фарбуванням кілька покращує показники корозійної стійкості. При всіх показниках покриття на неазотірованих зразках повністю розчиняються в процесі випробувань протягом години.

Азотування істотно покращує показники стійкості ЦНП до електрохімічної корозії: знижується максимальна щільність струму при одночасному зниженні потенціалу вільної корозії. Так, зразок з азотированного ЦНП на органічному сполучному (5N) володіє на порядок меншим значенням щільності струму в порівнянні з неазотированим. Значення i_{max} дозволяють класифікувати азотований ЦНП як стійкі. Інший ефект азотування полягає в зведенні до мінімуму впливів типу сполучного і товщини покриття на показники корозії: значення E_c і I_{max} дуже близькі для всіх типів покриттів.

З результатів слід, що на відміну від ДМЦ шарів будова і фазовий склад ЦНП, в тому числі, азотованих, не проявляє помітної залежності від хімічного складу сталі-підкладки. Це означає, що отримані закономірності для низьколегованої сталі повинні бути справедливими і для покриттів, сформованих на інших сталях, в тому числі, вуглецевих. Закономірності впливу типу сполучного на корозійну стійкість підтверджуються електрохімічними дослідженнями швидкості рівномірної корозії методом поляризаційного опору.

Досліджували зразки сталі 10 без покриття та з ЦНП, які відрізняються кількістю нанесених шарів, відповідно, їх товщиною і вихідним вмістом цинку при допомогою КОРОЗИМЕТР «Експерт-004» отримані експериментальні тимчасові залежності швидкості корозії в 16,5 г / л розчині NaCl для цих зразків (рис. 5.1) і проведено порівняння з даними для ЦНП на органічній основі і для

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		80

нержавіючої сталі 14X17Н2 (табл. 5.2).

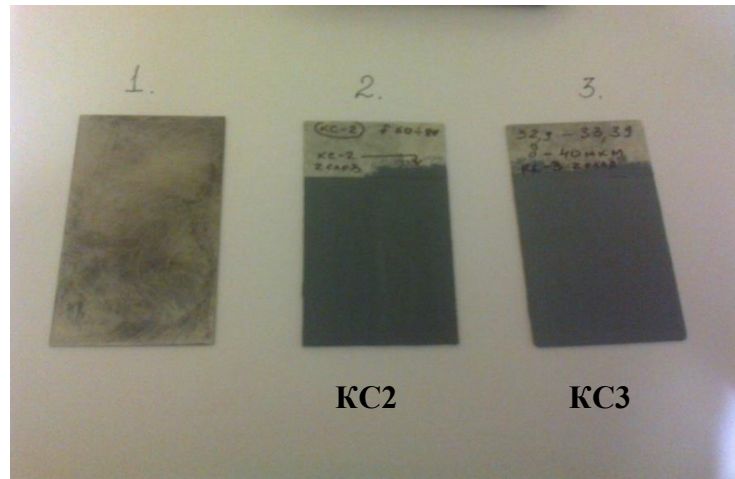


Рисунок 5.1 - Зразки сталі 10: 1 - без покриття; 2 - з цинкнаповнені силікатної двошарової композицією (КС2-85% Zn, товщина 88 мкм); 3 - з цинкнаповнені силікатної одношарової композицією (КС3-65% Zn, товщина 40 мкм).

У зразків сталі 10 як з покриттям, так і без покриття на початку випробувань спостерігалася висока швидкість корозійного процесу (рис. 5.8 а, б). У зразках з ЦНП це обумовлено незначним ступенем пасивації цинку і протіканні корозії в порах цинк-силікатних покриттів. Потім в порах покриття і на поверхні його утворюється плівка, що перешкоджає протіканню корозійних процесів [97].

Експериментально встановлено, що швидкість рівномірної корозії сталі з ЦНП в сольовому середовищі знижується від 3 до 15 разів у порівнянні зі сталлю без покриття, а підвищення процентного вмісту цинку в вихідної композиції 65 до 85% в 2 рази знижує швидкість рівномірної корозії в сольовому розчині (табл . 5.2).

ЦНП на силікатної основі показали швидкість рівномірної корозії в 2-3 рази нижче в порівнянні з ЦНП на органічній основі. Це перевага пов'язана з переважним протекторним типом захисту, активізується завдяки значній пористості силікатної покриття, що збільшує активну поверхню цинку і корозійностійких фаз. Пори заповнюються продуктами анодного розчинення,

що активує бар'єрний (гідроізолюючий) механізм захисту на додаток до катодного механізму.

Таблиця 5.2 - Експериментально виміряна швидкість рівномірної корозії сталей.

Сталь / характеристики покриття рівноме	Швидкість рної корозії, К, мкм / рік
Сталь 10 без покриття	60-70
Сталь 10 з двошаровим ЦНП на органічній основі	16-17
Сталь 10 з двошаровим ЦНП на силікатній основі, (65% Zn)	6-8
Сталь 10 з двошаровим ЦНП на силікатній основі, (85% Zn)	3-4
нержавіюча сталь 14X17H2	1,6-1,8

Закономірно, що збільшення вмісту цинку в вихідній композиції збільшує корозійну стійкість ЦНП: підвищення% Zn на 20% в 2 рази знижує швидкість рівномірної корозії. Зразок з покриттям з вихідним вмістом цинку 85% має швидкість рівномірної корозії одного порядку з показником для нержавіючої сталі. Цей показник, у свою чергу, на порядок менше швидкості корозії сталі без покриття.

Вплив концентрації цинку в вихідній композиції ЦНП на швидкість рівномірної корозії аналогічний впливу на показники корозії, отримані при дослідженні зразків сталі 45 з азотированного покриттями в соляному тумані.

Випробування сталей в соляному тумані показали, що стійкість зразків з ЦНП, обробленими в аміаку, залежить від концентрації в них цинку: чим більше вміст цинку в поверхневому шарі покриття, тим повільніше протікають корозійні процеси.

Після 24 годин випробувань на зразках сталі з покриттями спостерігаються вогнища продуктів так званої «білої корозії», основу яких складає гідроокис цинку. Після 100 годин випробувань покриття з меншою вихідною концентрацією цинку починає розчинятися до металу-основи. Після 240 годин випробувань дана цинкове покриття повністю втрачає захисні властивості: з'являються продукти «червоної корозії», тобто відбувалося

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						82
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

корозійне руйнування заліза, площа зруйнованої поверхні складала приблизно 10%.

На зразку з більш високим вмістом цинку в вихідній композиції після 240 годин випробувань покриття залишилося цілісним, тому що продукти «білої корозії» виконують захисну функцію. Про це побічно свідчить деяке збільшення маси зразків після випробувань.

Корозійні випробування зразків в камері соляного туману проведені також для зразків сталей 10 і 09Г2С після різних варіантів дифузійної металізації цинком: процес ДМЦ при 600°C в інертному газі (аргоні), ДМЦ в середовищі аміаку (з одночасним азотуванням) при 600 °С і при 1000°C. Як показники корозії використовували площа корозійного ураження поверхні S 36 після 36 годин випробувань і час до появи вогнищ червоною корозії.

Показники корозійного ураження поверхні покриттів залежать від температури процесу ДМЦ в аміаку. Проведення процесу при температурі 1000°C дає приблизно такі ж показники часу до появи вогнищ корозії (близько 2 годин), як і проведення процесу при 600°C в аргоні; площа корозійного ураження зростає до 92%.

Характерно, що хімічний склад сталі впливає на показники корозії азотованих ДМЦ шарів в соляному тумані: у сталі 09Г2С, відрізняється від сталі 10 підвищеним вмістом марганцю і кремнію, площа корозійного ураження S 36 виявляється приблизно в 1,5 рази нижче. При цьому час до появи вогнищ корозії більше у ДМЦ шарів в вуглецевої сталі 10.

Порівняння показників корозії ДМЦ шарів з даними, отриманими для ЦНП, показало однозначне перевагу азотованих цинкнаповнені покриттів перед процесами дифузійної металізації цинком. При оптимальних параметрах цинкового покриття площа корозійного ураження за 36 годин випробувань в соляному тумані становить 12-18%, а час до появи перших ознак корозії - не менше 24 годин.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						83
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

що включає нанесення ЦНП на силікатної основі (товщина 50-60 мкм) з азотуванням при 5400С 24 год;

4) шайба зі сталі 45 діаметром 20 мм, оброблена комбінованим способом ДМЦ + азотування при 6000С 4 ч.



а) б)

Рисунок 5.3 - Зовнішній вигляд зразка сталі 90Г2С з приклеєною алюмінієвою пластиною (а) і болта «BERVEL» (б).

Вид поверхонь відриву після випробувань наведено на рисунку 5.4.



а Б В)

Рисунок 5.4 - Вид поверхонь відриву після адгезійних випробувань: пластина 09Г2С з покриттям ЦИНОТАН і АІ-пластина після відриву (а), капелюшок болта з ДЦП та АІ-грибок (б), поверхні зразка №3 після ЦНП + азотування з АІ- грибком (в).

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		85

Випробування показали, що міцність зчеплення покриття з підкладкою виявилася приблизно однакова для процесів ЦНП + азотування і ДМЦ + азотування, так як вони мають схожу будовою перехідного шару. Азотування ЦНП збільшує адгезійну міцність покриттів до рівня адгезійної міцності дифузійнометалізованих цинкових шарів. Обидва комбінованих способу обробки за показником адгезії є конкурентоспроможними по відношенню не тільки до стандартного покриття, отриманим методом холодного цинкування, (міцність зчеплення більше ніж в 1,5 рази вище), але і до покриття, отриманого методом гарячого цинкування.

5.3. Зносостійкість комбінованих цинкових покриттів

Зносостійкість характеризує здатність матеріалу покриття чинити опір зношування в умовах ковзання і залежить від структури покриття, вихідної твердості, шорсткості поверхні, технології обробки, експлуатаційних умов.

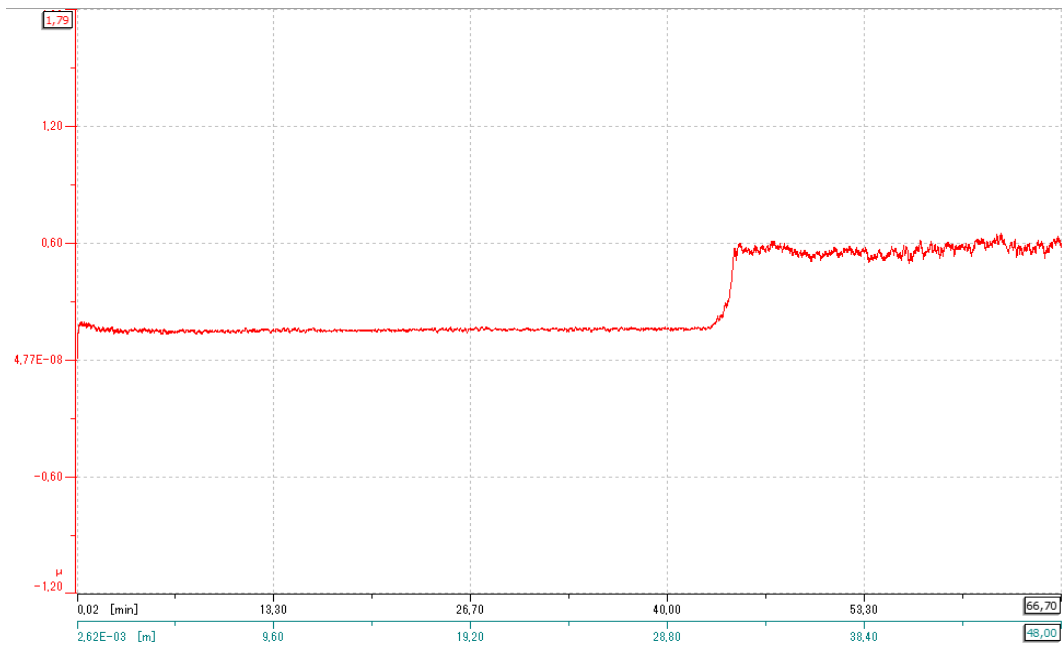
Випробування на знос проводили за методикою, викладеною в Гл. 2; основні визначаються параметри: коефіцієнти тертя і його тимчасові залежності, а також об'ємні показники механічного зносу за час випробувань.

Випробування проводили на зразках після різних видів обробки

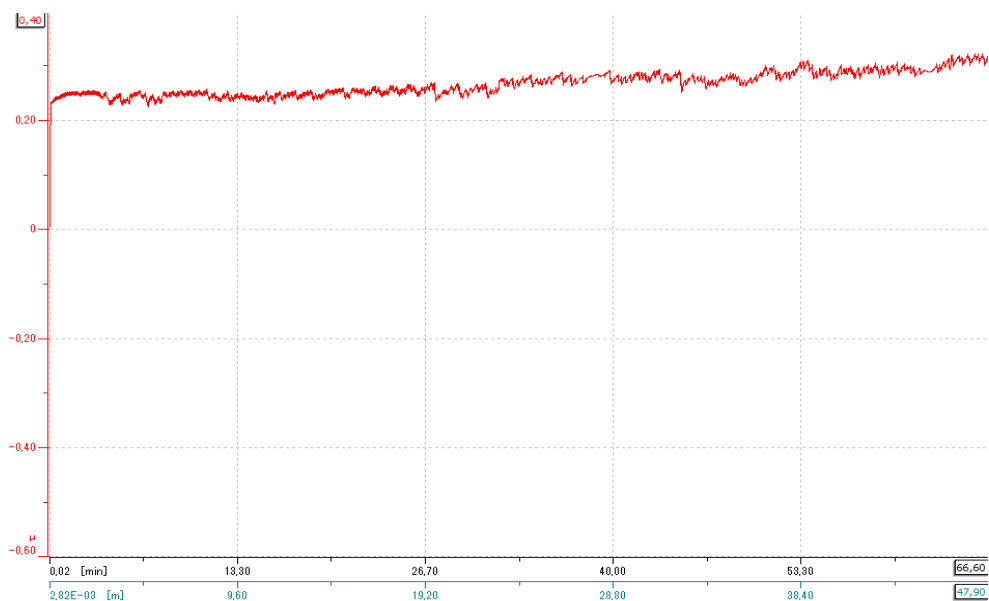
На рисунках 5.5 наведені часові залежності коефіцієнтів тертя для досліджуваних зразків, за якими визначали: початкове значення коефіцієнта тертя, мінімальне і максимальне значення, відповідне стадії усталеного зносу.

У таблиці 5.12 наведені результати вимірювань коефіцієнтів тертя на підставі комп'ютерної обробки отриманих кривих. Візуальний аналіз кривих показує, що безпосередньо цинкове покриття стирається на початковому етапі випробувань і має низьким значенням коефіцієнта тертя $\approx 0,15$ (рис. 5.16a). Повний зношування покриття відбувається приблизно за 45 хв випробувань (на ділянці довжиною 30м), і різко починається стирання сталеві основи, коефіцієнт тертя для якої $\eta_{max} = 0,650$ в умовах сталого зносу відповідає значенню коефіцієнта тертя ковзання «сталь-сталь» [118].

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						86
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



а)



б)

Рисунок 5.5 - Зміна коефіцієнта тертя від часу випробувань зразків:
а - 09Г2С з ЦНП; б - 09Г2С ЦНП + азотування.

Характер поведінки кривих коефіцієнта тертя для зразків, що пройшли

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		87

Випробування показали, що азотування ЦНП істотно збільшує зносостійкість покриття: більш ніж в 5 разів знижується об'ємний показник зносу і виявляється на рівні показника для ДМЦ азотованих шарів.

Найбільш високу зносостійкість має сталь 09Г2С після дифузійної металізації цинком в поєднанні з азотуванням. У сталі 45 після такої ж обробки зносостійкість трохи нижче, незважаючи на більш високий вміст в ній вуглецю. Можна припустити, що отримане відмінність пов'язана з наявністю в складі сталі 09Г2С легуючих елементів.

Даний результат додатково підтверджує, що властивості ДМЦ шарів залежать від хімічного складу сталі-підкладки, тоді як властивості ЦНП визначаються, в найбільшій мірою, характеристиками вихідного покриття (типом пленкообразователя і кількістю цинку в вихідній композиції).

Отримані результати дозволяють зробити висновок про можливість застосування розроблених комбінованих способів обробки сталевих деталей (наприклад, болтів і шайб) для різних експлуатаційних умов.

5.4. Приклади можливого застосування комбінованих ХТО для конкретних виробів

У будівництві широко використовуються закладні деталі, які закладаються в конструкції до бетонування для з'єднання елементів.

Заставні деталі включають металеві пластини, арматуру (сталі А240, А300, А400, А500С, А600 і ін.), Анкерні стержні, швелери, смугу, куточки (Ріс.5.18). Вони служать для з'єднання збірних елементів при монтажі конструкцій. Монтажні петлі і сталеві закладні деталі виготовляють із сортового прокатої сталі ВСтЗкп2; ВСтЗпсб; ВСтЗГпсб; ВСтЗспб.

Товщина сталевих елементів закладних деталей і зв'язків (лист, смуга,

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		89

профіль) становить не менше 6 мм, а арматурних стержнів не менше 12 мм, розмір пластин 150-300мм.

Необхідність захисту сталевих закладних деталей і сполучних елементів, а також вибір методів захисту від корозії визначаються умовами впливу навколишнього середовища, в якій функціонують елементи зв'язків в процесі експлуатації залізобетонних конструкцій. Закладні деталі традиційно піддаються ґрунтовці і нанесення антикорозійного покриття (цинкування, порошкове або інша фарбування). Мінімальні товщини покриттів, що наносяться гальванічним методом, методами гарячого, холодного цинкування і газотермічного напилення повинні бути не менше 30 мкм, 50 мкм, 60 мкм, 100 мкм відповідно.

Будівельні норми і діюча технологічна інструкція по захисту від корозії сталевих закладних деталей, сполучних елементів і гнучких зв'язків залізобетонних конструкцій передбачає нанесення цинкнаповнені композицій ЦИНОЛ і ЦИНОТАН. З огляду на особливості експлуатації та вимоги щодо корозійної стійкості заставних деталей, розроблений процес азотування завданих ЦНП може сприяти додатковому захисті від корозії і продовження терміну служби металоконструкцій.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						90
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ВИСНОВКИ

1. Розроблено комбіновані способи хіміко-термічної обробки сталей, що включають насичення цинком і азотом: дифузійна металізація цинком, поєднана з азотуванням (ДМЦ + азотування) і азотування попередньо сформованих цинкнаповнені покриттів (ЦНП + азотування).
2. Експериментально встановлено утворення зміцнених модифікованих шарів в вуглецевих і низьколегованих сталях.
3. Експериментально встановлено залежності будови модифікованого шару після процесу ДМЦ + азотування від температури і тривалості насичення, а також від типу сталі.
4. Показано, що корозійна стійкість азотованих ЦНП залежить від параметрів вихідного покриття: концентрації цинку в наноситься композиції, типу сполучного, який визначає пористість покриття, його товщини, і не залежить від типу сталі-підкладки.
5. Комбіновані процеси ХТО, що включають насичення цинком і азотом, підвищують зносостійкість сталей. Найбільша зносостійкість досягається в результаті процесу ДМЦ + азотування, чому сприяє зміцнення внаслідок утворення інтерметаллідних фаз і високої концентрації азоту в шарі.
6. Вироблені рекомендації щодо використання комбінованих способів ХТО для підвищення експлуатаційних властивостей сталевих деталей машин і конструкцій в залежності від умов їх експлуатації. Процес дифузійної металізації цинком, поєднаний з азотуванням, найбільш перспективний для виробів з низьколегованих сталей, що працюють в умовах атмосферної корозії і підвищеного зносу.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						92
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Анга, Р. Корозія і захист від корозії: пер з англ. / Р. Ангал.- Долгопрудний: Интеллект, 2013. - 344с.
2. Захист від корозії металевих і залізобетонних мостових конструкцій методом фарбування / І.Г. Овчинников, А.І. Лікверман, О.Н. Розпір, Е.С. Іванов, В.М. Мезень, І.І. Овчинников. - Саратов: Изд-во «Кубик», 2014. - 504 с.
3. Семенова, І.В. Корозія і захист відкорозії / І.В. Семенова, Г.М. Флоріанович, А.В. Хорошилов. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002 - 336с.
4. Фомін, Г.С. Корозія і захист від корозії. Енциклопедія міжнародних стандартів / Г.С. Фомін. - М.: ИПК Видавництво стандартів, 1994. - 443 с.
5. Овчинникова, Т.С. Корозія і антикорозійний захист залізобетонних мостових конструкцій / Т.С. Овчинникова, А.Н. Маринин, І.Г. Овчинников // Інтернет-журнал Науковедение. - 2014. - № 5 (24). - С. 11.
6. Діагностика мостових споруд / І.Г. Овчинников, В.І. Кононович, О.Н. Розпір, І.І. Овчинников. - Саратов: СГТУ, 2003. - 181с.
7. Осипов, В.О. Довговічність металевих прогонових будов експлуатованих залізничних мостів / В.О. Осипов. - М.: Транспорт, 1982. - 287с.
8. Кирилов, В.С. Експлуатація та реконструкція мостів і труб на автомобільних дорогах / В.С. Кіріллов. - М.: Транспорт, 1971. - 196с.
9. Новожилова, Н.І. Прогнозування надійності конструкцій сталевих і сталезалізобетонних мостів / Н.І. Новожилова, В.А. Бистров, В.Л. Шайкевич. - Л.: Лісі, 1989. - 96с.
10. Новожилова, Н.І. Втома металу мостових конструкцій і способи її обліку: навч. посібник / Н.І. Новожилова. - Л.: Лісі, 1985. - 86с.
11. ОДМ 218.4.002-2009. Рекомендації щодо захисту від корозії конструкцій, експлуатованих на автомобільних дорогах Російської Федерації мостових споруд, огорож і дорожніх знаків / Роавтодор. - М., 2009. - 94с.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						93
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

12. Серебрянников, І.В. Антикоровий захист металевих конструкцій мостів / І.В. Серебрянников, В.К. Матвеев, В.В. Черкасов // Колія та колійне господарство. - 2008. - №5. - С.10-12.
13. Проектування металевих конструкцій: навч. посібник для вузів / В.В. Бірюльов, І.І. Кошин, І.І. Крилов, А.В. Сільверстов. - Л.: Стройиздат, 1990. - 432 с.
14. Овчинников, І.І. Моделювання поведінки мостових металоконструкцій, що піддаються корозійному зносу / І.І. Овчинников, Є. Фпузі, М.Ю. Шпанкель // Дороги і мости. - 2010. - № 24. - С. 150-168.
15. Керівництво із захисту металоконструкцій від корозії металевих прогонових споруд експлуатуються автодорожніх мостів / Росавтодор, Міністерство транспорту РФ. - М., 2003. - 77С.
16. Кирилов, В.С. Експлуатація та реконструкція мостів і труб на автомобільних дорогах / В.С. Кирилов. - М.: Наука, 1971. - 196 с.
17. Старцев, С.А. Проблеми обстеження будівельних конструкцій, що мають ознаки біоповредження / С.А. Старцев // Інженерно-будівельний журнал. - 2010. - № 7. - С. 41-46.
18. Корозія і захист металевих конструкцій і устаткування: навч. посібник / І.М. Жарський, Н.П. Іванова, Д.В. Куїс, Н.А. Свидунівч. - Мінськ: Виш. шк., 2012. - 303 с.
19. Яковлева, М.В. Будівельні конструкції. Підготовка, посилення, захист від корозії: навч. посібник / М.В. Яковлева, Е.А. Фролов, А.Е. Фролов. - М.: Форум, 2015. - 208 с.
20. Жук, Н.П. Курс теорії корозії та захисту металів: навч. посібник для вузів / Н.П. Жук. - М.: Металургія, 1976. - 472 с.
21. Мигунов, В.Н. Вплив рідких хлоридсодержащих середовищ і змінної експлуатаційної навантаження на деформаційні властивості залізобетонних елементів і характеристики корозійного ураження арматури в розрахункових поперечних тріщинах бетону / В.Н. Мигунов, І.Г. Овчинников, К.В. Шамшина

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		94

// Інтернет-журнал Науковедение. - 2015. - Т. 7, № 6 (31). - С. 144.

22. Овчинников, І.Г. Моделювання поведінки залізобетонних елементів конструкцій в умовах впливу хлорідсодержащих середовищ / І.Г. Овчинников, В.В. Раткин, А.А. Землянський; Саратов. держ. техн. ун-т. - Саратов, 2000. - 232 с.

23. Овчинников, І.Г. Працездатність сталезалізобетонних елементів конструкцій в умовах впливу хлорідсодержащих середовищ: монографія / І.Г. Овчинников, В.В. Раткин, Р.Б. Гаріб; Саратов. держ. техн. ун-т. - Саратов: Изд-во Саратов. ун-ту, 2002. - 154 с.

24. Ульянин, Е.А. Корозійностійкі сталі і сплави: довідник / Е.А. Ульянин. - 2-е изд., Перераб. і доп. - М.: Металургія, 1991. - 256 с.

25. Туфанов, Д.Г. Корозійна стійкість нержавіючих сталей, сплавів і чистих металів: довідник / Д.Г. Туфанов. - 5-е вид. перераб. і доп. - М.: Металургія, 1990. - 320 с.

26. Корозія: довідник / К. А. Чендлер, Дж. К. Хадсон, Дж. Р. Степнерс і ін.; під ред. Л. Л. Шрайера, скор. пер. з англ. В. С. Синявського. - М.: Металургія, 1981. - 631 с.

27. Чортів, В.М. Цинкування- одна з причин водневої крихкості високоміцної сталі / В.М. Чортів // Міжнародний науковий журнал Альтернативна енергетика та екологія. - 2005. - № 7. - С. 28-31.

28. Малахов, А.И. Основи металознавства і теорії корозії / А.И. Малахов, А.П. Жуков. - М.: Вища школа, 1978. - 192с.

29. Томашов, Н.Д. Теорія корозії і корозійностійкі конструкційні сплави / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. - М.: Металургія, 1986. - 359 с.

30. Уліг, Г.Г. Корозія і боротьба з нею. Введення в корозійну науку і техніку: пер з англ. / Г.Г. Уліг, Р.У. Реві; під ред. А. М. Сухотина. - Л.: Хімія, 1989. - 456с.

31. Маттссон, Е. Електрохімічний корозія / Е. Маттссон; пер. зі швед. В.М.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						95
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Новаківського, Т.Я. Сафоновой; під ред. Я.М. Колотиркін. - М .: Металургія, 1991. - 156 с.

32. Кеші, Г. Корозія металів. Фізико-хімічні принципи та актуальні проблеми / Г. Кеше; пер. з нім. під ред. Я.М. Колотиркін, В.В. Лосєва. - М .: Металургія, 1984. - 400 с.

33. Ськорчеллетті, В.В. Теоретичні основи корозії металів / В.В. Ськорчеллетті. - Л .: Хімія, 1973. - 264 с.

34. Скаллі, Дж. Основи вчення про корозію і захист металів: монографія / Дж. Скаллі; пер. з англ. проф. А. В. Шрейдера. - М .: Світ, 1978. - 223 с.

35. Кокодеєв, А.В. Забезпечення безаварійної експлуатації мостів та інших транспортних споруд шляхом обстеження і моніторингу їх підводних частин: стан проблеми в Росії / А.В. Кокодеєв, І.Г. Овчинников // Транспорт. Транспортні споруди. Екологія. - 2015. - № 1. - С. 69-87.

36. Особливості підводного обстеження транспортних споруд. 1. Пошкодження підводної частини транспортних споруд / І.І. Овчинников, І.Г. Овчинников, А.А. Шеїн, В.Г. Грацінській, К.М. Вдовін // Інтернет-журнал Науковедение. - 2013. - № 6 (19). - С. 149.

37. Теоретичні основи загальної хімії / А.І. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Філіппов, В.Н. Шаповал. - М .: Изд-во МГТУ ім. Н.е. Баумана, 2001. - 719 с.

38. Дамаскін, Б.Б. Електрохімія: навч. посібник / Б.Б. Дамаскін, О.А. Петрій, Г.А. Цирлін. - 3-е изд., Испр. - СПб .: Лань, 2015. - 672 с.

39. Мальцева, Г.Н. Корозія і захист устаткування від корозії: навч. посібник / Г.Н. Мальцева. - Пенза: Изд-во Пенз. держ. ун-ту, 2000. - 211 с.

40. Фрейман, Л.І. Потенціостатичні методи в корозійних дослідженнях і електрохімічного захисту / Л.І. Фрейман, В.А. Макаров, І.Є. Бриксін; під ред. акад. Я.М. Колотиркін. - Л .: Хімія, 1972. - 238 с.

41. Stern, M. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves / M. Stern, AL Geary // Journal of the electrochemical society. -

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		96

1957. - Vol. 104. - P. 56-63.

42. Stern, M. A Method For Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data / M. Stern // Corrosion. - 1958. - Vol. 14. - P. 60-64.

43. Антропов, Л.І. Визначення швидкості корозії і ефективності інгібіторів методом поляризаційного опору / Л.І. Антропов, М.А. Герасименко, Ю.С. Герасименко // Захист металів. - 1966. - Т. 2, № 2. - С. 115-121.

44. Основи електрохімічної корозії металів і сплавів: навч. посібник / Л.Г. Петрова, Г.Ю. Тимофєєва, П.Є. Дьомін, А.В. Косачев; під общ.ред. Г.Ю. Тимофєєвої. - М.: МАДІ, 2016. - 167 с.

45. Центральний металевий портал РФ [Електронний ресурс]. - 2017. -
Режим доступу: <http://metallicheckiy-portal.ru/>, вільний.

46. Шлугер, М.А. Коррозія і захист металів / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ожогин, Е.А. Єфімов. - М.: Металургія, 1961. - 216 с.

47. Підвищення довговічності металевих конструкцій промислових будівель / А.І. Кикин, А.А. Васильєв, Б.Н. Кошутін і ін.; під ред. А.І. Кікіна. - М.: Стройиздат, 1984. - 302 с.

48. Неверов, А.С. Коррозія і захист матеріалів: навч. посібник / А.С. Неверов, Д.А. Родченко, М.І. Цирлін. - М.: Форум: НДЦ ИНФРА-М, 2015. - 224 с.

49. Константинов, В.М. Антикоровійні цинкові покриття на сталевих виробках: перспективи термодифузійного покриттів / В.М. Константинов, Н.І. Іваницький, Л.А. Астрейко // Лиття і металургія. - 2013. - № 4 (73). - С. 107-110.

50. Проскуркин, Е.В. Захисні цинкові покриття: порівняльний аналіз властивостей, раціональні області застосування. Ч.1 / Е.В. Проскуркин // Устаткування. - 2005. - №3. - С. 66-71.

51. Проскуркин, Е.В. Захисні цинкові покриття для жорстких корозійно ерозійних умов експлуатації / Є.В. Проскуркин // Територія Нафтогаз. - 2007. - № 9. - С. 42-51.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						97
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

52. Проскуркин, Е.В. Дифузійні цинкові покриття / Є.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. - М.: Металургія, 1972. - 248 с.
53. Проскуркин, Е.В. Цинкування: довідник / Є.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. мороз; під ред. Е.В. Проскуркіна. - М.: Металургія, 1988. - 528 с.
54. Окулов, В.В. Цинкування. Техніка і технологія / В.В. Окулов; під ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус, 2008. - 252 с.
55. Покриття термодиффузійного цинкові. Загальні вимоги та методи контролю. ГОСТ Р 9.316-2006 // Зміцнюючі технології та покриття. - 2008. - № 2. - С. 54-56.
56. Тюрін, А.Г. Діаграми хімічної та електрохімічної стійкості термодиффузійного цинкових покриттів / А.Г. Тюрін, Р.Г. Галин // Фізикохімія поверхні і захист матеріалів. - 2005. - Т. 41, № 5.- С. 508-514.
57. СНиП 2.05.03-84 *. Мости і труби / Держбуд Росії. - М.: ФГУП ФПП, 2005. - 239 с.
58. Проскуркин, Е.В. Аналіз цинкових покриттів на основі їх структурних і електрохімічних властивостей / Е.В. Проскуркін, Д.А. Сухомлин // Корозія: матеріали, захист. - 2013.- № 10. - С. 30-38.
59. Проскуркин, Е.В. Еволюція цинкових покриттів: корозійна стійкість, фізико-хімічні характеристики, раціональні області застосування / Є.В. Проскуркин, Д.А. Сухомлин // Корозія: матеріали, захист. - 2014. - № 7.- С. 40-47.
60. Макаров, А.П. Основні тенденції розвитку термодиффузійного цинкування в Росії / А.П. Макаров // Практика протикорозійного захисту. - 2009. - № 2 (52). - С. 9-22.
61. Сотсков, Н.І. Перспективні напрямки в області термодиффузійного цинкування елементів сталевих конструкцій / Н.І. Сотсков, А.П. Макаров, Г.П. Якубова // Промислове та цивільне будівництво. - 2004. - № 5. - С.31-32.
62. Сотсков, Н.І. Дослідження фізико-хімічних і технологічних процесів при

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		98

- термодифузійного цинкування / Н.І. Сотсков, Б.М. Жуков // Промислове та цивільне будівництво. - 2009. - № 5. - С. 28-31.
63. Булойчик, І.А. Термодифузійне цинкування поліпшуються і пружинних сталей / І.А.Булойчик // Лиття і металургія. - 2013. - № 4 (73). - С. 121-124.
64. Костянтин, В.М. Застосування процесів дифузійного цинкування для термічно зміцнених виробів з металу / В.М. Костянтин, П.С. Гурченко, І.А. Булойчик // Ливарні процеси. - 2014. - № 13. - С. 136-145.
65. Булойчик, І.А. Дослідження характеру формування цинкових дифузійних шарів на сталях в різному структурному стані / І.А. Булойчик // Ливарні процеси. - 2014. - № 13. - С. 150-155.
66. Костянтин, В.М. Особливості реалізації процесів термодифузійного цинкування при антикорозійного захисту термооброблених сталевих виробів / В.М. Костянтин, І.А. Булойчик // Перспективні матеріали в будівництві і техніці (ПМСТ 2014): матеріали Міжнародної наукової конференції молодих учених.- Томськ: Томський державний архітектурно будівельний університет, 2014. - С. 439-445.
67. Константинов, В.М. Аналіз перспективних технологій цинкування в умовах сучасного виробництва / В.М. Константинов, І.А. Булойчик, Д.В. Гегенов // Інноваційні технології, автоматизація та мехатроніка в машино- і приладобудуванні: матеріали міжнародної науково-практичної конференції; Мінськ, 11 квітня 2012 року. - Мінськ: Бізнесофсет, 2012. - С. 110-111.
68. Константинов, В.М. Дослідження зміни міцності термооброблених сталевих деталей після дифузійного цинкування / В.М. Константинов, І.А. Булойчик // Вісник Брестського державного технічного університету. - 2012. - № 4.- С. 35-37.
69. Гуляєв, А.П. Металознавство: підручник для вузів / А.П. Гуляєв. - 6-е изд., Перераб. і доп. - М.: Металургія, 1986. - 544 с.
70. Суботіна, О.Ю. Особливості застосування та випробування

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		99

- цинкнаповнені покриттів різного типу / О.Ю. Суботіна, О.В. Ярославцева // Промислова забарвлення. - 2007. - № 1.-С. 38-44.
71. Суботіна, О.Ю. Цинкнаповнені покриття: особливості застосування та випробувань / О.Ю. Суботіна, О.В. Ярославцева // Територія Нафтогаз. - 2006. - № 12. - С. 34-39.
72. Лахтін, Ю.М. Азотування сталі / Ю.М. Лахтін, Я.Д. Коган. - М.: Машинобудування, 1976. - 256 с.
73. Лахтін, Ю.М. Хіміко-термічна обробка металів / Ю.М. Лахтін, Б.Н. Арзамасі. - М.: Металургія, 1985. - 256 с.
74. Теорія і технологія азотування / Ю.М. Лахтін, Я.Д. Коган, Г.І. Шпис, З. Бемер. - М.: Металургія, 1991. - 320 с.
75. Шестопалова, Л.П. Підвищення експлуатаційних характеристик легованих сталей при контрольованому оксіязотірованні / Л.П. Шестопалова // Технологія металів. - 2016. - № 4. - С. 2-12.
76. Александров, В.А. Отримання багат шарових модифікованих покриттів на поверхні сталевих виробів для підвищення експлуатаційних характеристик / В.А. Александров // Зміцнюючі технології та покриття. - 2014. - № 12 (120). - С. 13-18.
77. Дьомін, П.Є. Підвищення корозійної стійкості сталевих заглушок на двигунах способами комбінованої металізації алюмінієм і титаном / П.Є. Дьомін, Л.Г. Петрова, В.А. Александров // Зміцнюючі технології та покриття. - 2013. - № 9 (105). - С. 20-23.
78. А.с. 63519 СРСР. Спосіб запобігання сталевих деталей від азотування / С.Ф. Юр'єв, А.М. Ямпільський. - № 808 (320757); заявл. 14.12.1944; опубл. 30.04.1944; <http://www.findpatent.ru/patent/6/63519.html>
79. Пат.2201995 Російська Федерація, МПК С23С10 / 36. спосіб термомодифузійного цинкування / Мамлеев Р.Ф., Айрапетов В.М., Сагітов Р.Ш., Москальов А.П., Лев Л.Х. - № 2001127116/02; заявл. 08.10.01 опубл.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						100
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

10.04.03.

80. Пат. 2221899 Російська Федерація, МПК С23С10 / 36. Спосіб дифузійного цинкування металевих матеріалів / Баландін Ю.А., Папшев А.В .; власник патенту ВАТ "Магнітогорський металургійний комбінат". - № 200115837/02; заявл. 13.06.02; опубл. 20.01.04.

81. Castro-Maldonado, JJ Nitrogen implantation into steel wire coated with zinc used as reinforcement in power transmission conductors / JJ Castro-Maldonado, HJ Dulc e-Moreno, ED V-Niño // Journal of Physics: Conference Series. - 2013. - Vol. 466. - 012005; doi: 10.1088 / 1742-6596 / 466/1/012005

82. Senthil Kumar, M. Fatigue behavior of NI-ZN composite coating on EN8 steel by pulse electroplating / M. Senthil Kumar, S. Rangunathan, M. Suresh // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. - 2016. - Vol. 11, NO. 2. - P. 1376-1383.

83. The effect of nitriding on adhesion and mechanical properties of electroless Ni-P coating on AISI 4140 steel / Marcos E. Soares, Paulo Soares, Peterson R. Souza, Roberto M. Souza, Ricardo D. Torres // Journal Surface Engineering. - 2017. - Vol. 33, issue 2. - P. 116-121.

84. Effect of plasma nitriding on adhesion strength of CrTiAlN coatings on H13 steels by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating / PL Ge, MD Bao, HJ Zhang, K. You, XP Liu // Surface and Coatings Technology. - 2013. - Vol. 229. - P. 146-150.

85. Бацанов, С.С. Структурна хімія. Факти і залежно С.С. Бацанов. - М: Диалог-МГУ, 2000. - 292 с.

86. Криштал. М.А. Дифузійні процеси в залізних сплавах / М.А. Криштал. - М.: Металлургиздат, 1963. - 277 с.

87. Штейнберг, С.С. Металознавство / С.С. Штейнберг; під ред. І.М. Богачева, В.Д. Садовського. - Свердловськ: ГНТІ, 1961. - 598 с.

88. Лахтін, Ю.М., Матеріалознавство: підручник для вищих технічних навчальних закладів / Ю.М. Латхін, В.П. Леонтєва. - 3-е изд., Перераб. і доп. - М.: Машинобудування, 1990. - 528 с.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						101
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

89. Марочник сталей і сплавів / В. Г. Сорокін, О.В. Волоснікова, С.А. Вяткін і ін .; під ред. В.Г. Сорокіна. - М .: Машинобудування, 1989. - 640 с.
90. Мости з атмосферостійкою сталі / А.Д. Конюхов, А.К. Шуртаков, В.П. Харчевников, А.І. Шелест, Т.Н. Воробйова // Вісник науково-дослідного інституту залізничного транспорту. - 2011. - № 4. - С. 16-20.
91. Дьомін, П.Є. Хіміко-термічна обробка сталів плазмі гідростатичного розряду: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.09 / Дьомін Петро Євгенович; МАДИ. - М., 2010. - 151 с.
92. Формування композиційних наноструктурних покриттів на сталевих деталях методами хіміко-термічної обробки / Л.Г. Петрова, В.А. Александров, П.Є. Дьомін, В.П. Дробков // Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. - 2010. -№ 51. - С. 7-13.
93. Розенфельд, І.Л. Антикоровіні грунтовки і інгібовані лакофарбові покриття / І.Л. Розенфельд, Ф.І. Рубінштейн. - М .: Хімія, 1980. - 200 с.
94. Орлов, В.А. Цинксілікатні покриття на основі рідкого скла / В.А. Орлов // Лакофарбові матеріали і їх застосування. - 1980. - № 3. - С. 34-35.
95. Електропровідність і полярізуємостьцинкнаполнених лакофарбових покриттів / Т.М. Останіна, А.С. Соловйов, В.М. Рудой, А.С. Белобородова // Вісник УГТУ-УПІ. Фізико-хімічні основи технологій матеріалів нової техніки. - 2001. - № 2 (14). - С. 214-225.
96. Електропровідність металнаполнених полімерних композицій / В.М. Рудой, О.В. Ярославцева, Т.Н. Останіна, Л.П. Юркіна, О.Ю. Суботіна // Захист металів. - 1998. - Т. 34, № 5. - С. 527-532.
97. Орлов, В.А. Цинк-сілікатні покриття: наукове видання / В.А. Орлов. - М .: Машинобудування, 1984. - 103 с.
98. Оцінка пористості цинкнаповнені лакофарбових композицій / В.М. Рудой, Н.Г. Россіні, Т.Н. Останіна, А.С. Соловйов, О.В.Ярославцева, О.С.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		102

Белобородова // Вісник УГТУ-УПІ. Серія хімічна. - 2003. - № 3 (15). -3. 106-111.

99. ДСТУ ISO 6507-1-2007. Метали і сплави. Вимірювання твердості по Віккерсу. Частина 1. Метод вимірювання. - М.: Стандартиформ, 2008. - 19 с.

100. Чернишова, Т.Д. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з фізики металів. Дослідження мікротвердості металів / Т.Д. Чернишова, С.П. Грибків. - Воронеж: Изд-во ВДУ, 2000. - 17 с.

101. Електронний оже-спектрометр РНІ-680 [Електронний ресурс]. - Режим доступу:<http://old.misis.ru/spglnk/b66c65e3>, вільний.

102. Фельдман, Л. Основи аналізу поверхні і тонких плівок / Л. Фельдман, Д. Майер. - М.: Світ, 1989. - 344 с.

103. Бріггса, Д. Аналіз поверхні методами оже і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії / Д. Бріггса, М.П. Сихан; пер. з англ. - М.: Світ, 1987. - 600 с.

104. Стандартизовані методи корозійних випробувань: навч. посібник / Р.А. Кайдріков, С.С. Виногорова, Л.Р. Назмієва, І.О. Єгорова. - Казань: КДТУ, 2011. - 150 с.

105. Корозія і захист металів: навч. посібник / Р.А. Кайдріков, Б.Л. Журавльов, В.Е. Ткачова, С.С. Виногорова, Л.Р. Назмієва. - Казань: КДТУ, 2007. - 200 с.

106. Семенов, І.М. Хімія: підручник для вузів / І.М. Семенов, І.Л. Перфілова. - СПб.: Хіміздат, 2000. - 656 с.

107. Шаталов, А.Я. Електрохімічні основи теорії корозії металів / А.Я. Шаталов. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-ту, 1971. - 178 с.

108. Електрохімія / Ф. Міомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено; пер. з фр. В.Н. Грасевича; під ред. Ю.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова. - М.: Техносфера, 2008. - 360 с.

109. Ануфрієв, Н.Г. Застосування методів поляризаційного опору і

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						103
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

амперометрія нульового опору для вивчення корозійної поведінки металів у водних розчинах / Н.Г. Ануфрієв // Практика протикорозійного захисту. - 2003. - № 4. - С.10-13.

110.Визначення ефективності застосування методу лінійного поляризаційного опору для автоматизованого моніторингу корозійної активності робітників і технологічних середовищ в теплоенергетиці / В.А. Риженкова, С.І. Погорєлов, Н.А. Нарядкіна, Н.Г. Ануфрієв // Практика протикорозійного захисту. - 2012. - № 2 (64). - С. 42-47.

111. Ануфрієв, Н.Г. Нові можливості застосування методу лінійного поляризаційного опору в корозійних дослідженнях і на практиці / Н.Г. Ануфрієв // Корозія: матеріали, захист. - 2012. - № 1. - С. 36-43.

					МРТАМ 21.20155.000. ПЗ	Арк.
						104
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		