

Е.В. Проскуркин В.А. Геловани А.Н. Сонк

Диффузионные цинковые покрытия: свойства, области применения

СПРАВОЧНИК

A decorative graphic at the bottom of the page featuring a dense arrangement of overlapping circles of various sizes. The circles have a gradient from dark grey to light grey, giving them a three-dimensional appearance. In the center of this pattern, the chemical symbols 'Zn' and 'Fe' are printed in a large, bold, black sans-serif font, with 'Zn' positioned above 'Fe'.

**Zn
Fe**

Е. В. Проскуркин В. А. Геловани А. Н. Сонк

Диффузионные цинковые покрытия: свойства, области применения

ZnFe СПРАВОЧНИК

Под редакцией
канд. тех. наук Е. В. ПРОСКУРКИНА
канд. хим. наук Д. А. СУХОМЛИНА



МОСКВА НАУКА 2017

УДК 621.7
ББК 34.663
П82

Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н.

Диффузионные цинковые покрытия : свойства, области применения : Справочник / Е.В. Проскуркин, В.А. Геловани, А.Н. Сонк; под ред. Е.В. Проскуркина, Д.А. Сухомлина. — М. : Наука, 2017. — 311 с. — ISBN 978-5-02-039978-5.

Справочник содержит обширную информацию по широкому кругу вопросов, связанных с проблемами антикоррозионной защиты металлических изделий и конструкций и активно используемыми на практике технологиями нанесения различных цинковых покрытий (гальванических, металлизационных, цинконаполненных, комбинированных «дуплекс-систем» и др.), включая теоретические и практические аспекты их получения. Особое внимание уделено диффузионным цинковым покрытиям, применение которых в различных отраслях промышленности в настоящее время постоянно растет.

Для инженерно-технических работников, специалистов предприятий и проектно-конструкторских организаций металлургической, машиностроительной, судостроительной, нефтяной, химической и других отраслей промышленности, а также для аспирантов и студентов вузов соответствующей специализации.

ISBN 978-5-02-039978-5

© Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н., 2017
© ФГУП Издательство «Наука»,
редакционно-издательское оформление, 2017

Оглавление

Предисловие	7
I. Цинкование — один из основных современных способов защиты металлов от коррозии. Эволюция цинковых покрытий	9
II. Международный Стандарт на диффузионные цинковые покрытия (International Standard Sherardizing)	15
 Глава 1	
Цинк и его свойства – цинковые покрытия	
1.1. Основные физико-химические свойства цинка	19
1.2. Диаграмма состояния системы желез—цинк	28
1.3. Коррозия и защитные свойства цинковых покрытий	31
1.3.1. Электрохимические свойства цинка и особенности поведения цинковых покрытий в различных средах	31
1.3.1.1. Коррозия цинка в атмосфере	32
1.3.1.2. Коррозия цинка в воде	34
1.3.1.3. Коррозия цинка в почве	36
1.3.2. Стойкость цинковых покрытий в условиях переменного погружения	36
1.3.3. Стойкость цинковых покрытий в движущихся водных агрессивных средах	41
1.3.4. Стойкость цинковых покрытий в промышленных условиях	47
1.4. Заключение	52
1.5. Литература к гл. 1	54
 Глава 2	
Способы и технологии нанесения цинковых покрытий	
2.1. Введение	57
2.2. Технология нанесения гальванических цинковых покрытий	58
2.2.1. Обезжиривание	59
2.2.2. Травление	60

Оглавление

2.2.3. Активация (декапирование)	62
2.2.4. Электролиты для цинкования	62
2.3. Технология нанесения горячецинковых покрытий (цинкование в распла- ве цинка)	63
2.3.1. Взаимодействие железа (стали) с жидким цинком	63
2.3.2. Структура горячецинкового покрытия	65
2.3.3. Технология цинкования в расплаве цинка	71
2.3.4. Диффузионный отжиг цинковых покрытий	76
2.4. Технология нанесения металлизационных цинковых покрытий (газотер- мическое напыление цинком — металлизация цинком)	80
2.5. Технология нанесения диффузионных цинковых покрытий	84
2.6. Сопоставительный анализ основных свойств цинковых покрытий	91
2.7. Цинкнаполненные покрытия	93
2.7.1. Цинковые порошки	93
2.7.2. Неорганические цинксиликатные покрытия	95
2.7.3. Цинкнаполненные покрытия на органической основе	97
2.8. Комбинированные цинковые покрытия — дуплекс-системы	99
2.9. Заключение	105
2.10. Литература к гл. 2	105

Глава 3

Технология нанесения диффузионных цинковых покрытий

3.1. Введение	108
3.2. Порошковые диффузионные смеси	111
3.3. Диффузионное цинкование в водороде и в атмосфере аммиака	115
3.4. Вакуумный метод диффузионного цинкования	118
3.5. Технология цинкования парафазным методом	119
3.5.1. Влияние химического состава сталей на толщину и структуру цин- кового покрытия	125
3.5.2. Влияние температуры и продолжительности цинкования на толщи- ну, структуру и свойства покрытия	126
3.5.3. Влияние диффузионного цинкования на коррозионную усталость и другие свойства стали	128
3.6. Цинкование стальных труб	130
3.7. Цинкование чугунных изделий	134
3.8. Различные методы диффузионного цинкования	137
3.8.1. Парофазный и газовый методы диффузионного цинкования	138
3.8.2. Диффузионное цинкование в расплавленных солях цинка	140
3.8.3. Диффузионное цинкование способом обмазок (шликеров)	141
3.9. Заключение	141
3.10. Литература к гл. 3	142

Глава 4

Противокоррозионная защита высокопрочного крепежа и элементов металлоконструкций методом диффузионного цинкования

4.1. Введение	144
4.2. Диффузионное цинкование крепежных изделий из стали обычной и высокой прочности	145
4.3. Технология диффузионного цинкования крепежных изделий из высокопрочной стали	147
4.3.1. Подготовка поверхности крепежных изделий	147
4.3.2. Установление параметров, приготовление диффузионной смеси	151
4.3.3. Упаковка и распаковка контейнера с крепежными изделиями, режимы охлаждения его после диффузионного цинкования, отделение диффузионной смеси от изделий	152
4.3.4. Режим химико-термической обработки и выбор оптимальных параметров диффузионного цинкования высокопрочного крепежа	153
4.3.5. Интенсификация процесса диффузионного цинкования крепежных изделий	157
4.4. Коррозионная стойкость высокопрочного диффузионно оцинкованного крепежа	159
4.4.1. Коррозионные испытания крепежных изделий	159
4.4.2. Влияние диффузионного цинкования на коррозионное растрескивание и остаточные физико-механические свойства образцов с резьбой М10 из стали 40Х	163
4.4.3. Снижение склонности к коррозионному растрескиванию образцов с резьбой М10 из стали марок 38ХС, 40Х2Ф и 40Х в слабоагрессивной промышленной атмосфере	166
4.4.4. Результаты натурных коррозионных испытаний образцов с резьбой М10 и болтов М24 из высокопрочной стали марки 40Х	173
4.5. Электрохимические исследования поверхности высокопрочных болтов	177
4.5.1. Определение электрохимических характеристик поверхности болтов с цинковым покрытием в исходном состоянии и в процессе коррозии	178
4.5.2. Определение влияния приложенных напряжений на электрохимические характеристики поверхности болтов с цинковым покрытием в исходном состоянии и в процессе коррозии	180
4.6. Заключение	182
4.7. Литература к гл. 4	183

Глава 5

Диффузионные цинковые и комбинированные покрытия в нефтегазодобывающей промышленности

5.1. Общие сведения о коррозии металлов и коррозионных процессах	185
5.2. Коррозия труб нефтяного сортамента и их резьбовых соединений	194
5.2.1. Физико-химические характеристики многокомпонентных систем, содержащих водную, органическую и газовую фазы	195

Оглавление

5.2.2. Оценка факторов, влияющих на вид и скорость коррозии трубного оборудования нефтегазодобывающих скважин	202
5.2.2.1. Сероводородная коррозия	208
5.2.2.2. Углекислотная коррозия	219
5.2.3. Характерные виды коррозии труб нефтяного сортамента	226
5.3. Диффузионные цинковые покрытия в общей системе противокоррозионной защиты труб нефтяного сортамента	228
5.3.1. Защитная способность диффузионных цинковых покрытий, обусловленная их физико-механическими, электрохимическими и структурными свойствами	228
5.3.2. Комбинированные покрытия и технологии MAJORPACK многофакторной защиты погружного оборудования	239
5.4. Диффузионные цинковые покрытия для защиты резьбовых соединений труб нефтяного сортамента	243
5.5. Заключение	247
5.6. Литература к гл. 5	250

Глава 6

Контроль цинковых покрытий

6.1. Качество диффузионных цинковых покрытий в свете требований Международного стандарта ISO/FDIS 17668:2015(E)	255
6.2. Методика оценки качества и контроль диффузионных цинковых покрытий	262
6.2.1. Контроль технологии	264
6.2.2. Контроль качества покрытия и оцинкованных изделий	264
6.3. Определение толщины покрытий	266
6.4. Металлографические исследования цинковых покрытий	273
6.5. Электрохимические исследования цинковых покрытий	277
6.6. Обработка цинковых покрытий	283
6.7. Соединение оцинкованных изделий	286
6.8. Заключение	290
6.9. Литература к гл. 6	291

Глава 7

Рациональные области применения диффузионных цинковых покрытий

7.1. Введение	293
7.2. Муфты НКТ с диффузионным цинковым покрытием	295
7.3. Новая информация по диффузионной металлизации цинком и диффузионному цинкованию труб	301
7.4. Заключение	303
7.5. Литература к гл. 7	306
Об этой книге, о настоящем и будущем диффузионного цинкования	308

*Светлой памяти учителей наших
и коллег по работе*

Предисловие

В связи с ускоренным развитием техники, интенсификацией процессов в базовых отраслях промышленности (нефтегазодобывающей, нефтехимической, теплоэнергетике и др.) все более актуальными стали вопросы повышения надежности и срока службы деталей машин, различных агрегатов и установок, повышения их качества и эффективности работы, а следовательно, экономии металлов, борьбы с коррозией и износом оборудования.

Так, за последние десятилетия отмечено резкое снижение срока службы различных стальных изделий практически во всех сферах их применения, обусловленное, с одной стороны, снижением коррозионной стойкости металла, а с другой — повышением коррозионной активности сред, в которых изделия эксплуатируются. По оценкам специалистов различных стран, экономические потери от коррозии металлов в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4% валового национального продукта. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических

конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20% годового производства стали.

Во многих практически важных случаях решение этих проблем прежде всего связано с упрочнением поверхностных слоев изделий, поэтому в промышленности широко применяется защита поверхностного слоя металлоизделий износостойкими и коррозионностойкими покрытиями. В последние годы широкое применение находят диффузионные защитные цинковые покрытия, которые образуются на поверхностных слоях металлоизделий при их диффузионной химико-термической обработке (ХТО) в цинксодержащих порошковых смесях.

Уникальные свойства диффузионных цинковых покрытий обусловлены их структурой, равномерным изменением концентрации цинка и железа по толщине слоя покрытия с максимальным содержанием цинка в наружных слоях, что обеспечивает покрытию достаточную пластичность, протекторные свойства и выполнение наружными, более мягкими слоями

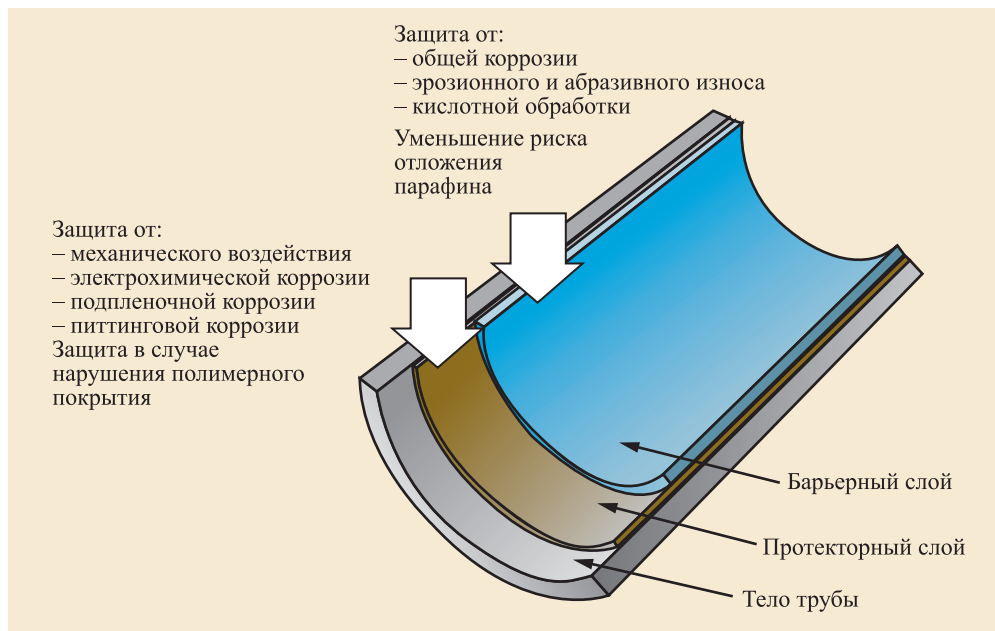


Рис. 5.17. Многокомпонентная защитная система Majorpack



Рис. 5.18. Образец резьбового соединения НКТ после проведения 100 циклов имитации СПО в лабораторных условиях



Рис. 5.19. Стример Majorpack



Рис. 5.20. Муфты (разрез) и НКТ группы прочности Д после гидроиспытаний коррозионной средой по методике NACE: образцы полностью погружали в испытательный раствор NACE

5% раствор NaCl по ГОСТ 4233 + 0,5% раствор CH_3COOH по ГОСТ 19814, насыщенный сероводородом, $\text{pH} \leq 3,5$; $T = 297 \text{ K}$; время испытаний 720 ч

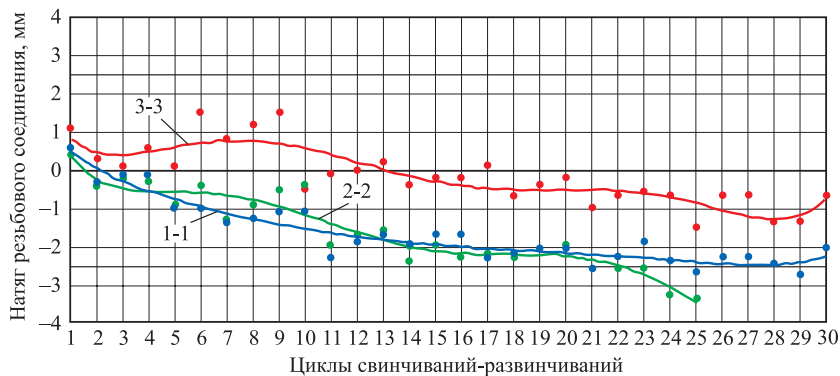


Рис. 5.21. Динамика износа резьбовых соединений НКТ-73 группы прочности Д
Резьбовое соединение: 1-1 – «ниппельный конец 1 – муфта 1»; 2-2 – «ниппельный конец 2 – муфта 2»; 3-3 – «ниппельный конец 3 – муфта 3»

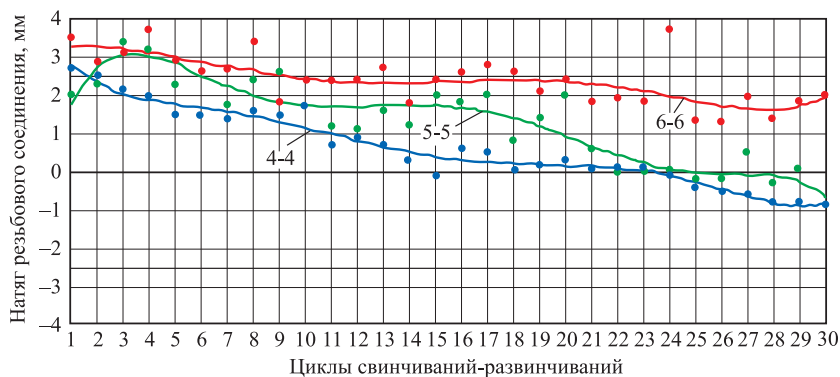


Рис. 5.22. Динамика износа резьбовых соединений НКТ-73 группы прочности Е
Резьбовое соединение: 4-4 – «ниппельный конец 4 – муфта 4»; 5-5 – «ниппельный конец 5 – муфта 5»; 6-6 – «ниппельный конец 6 – муфта 6»

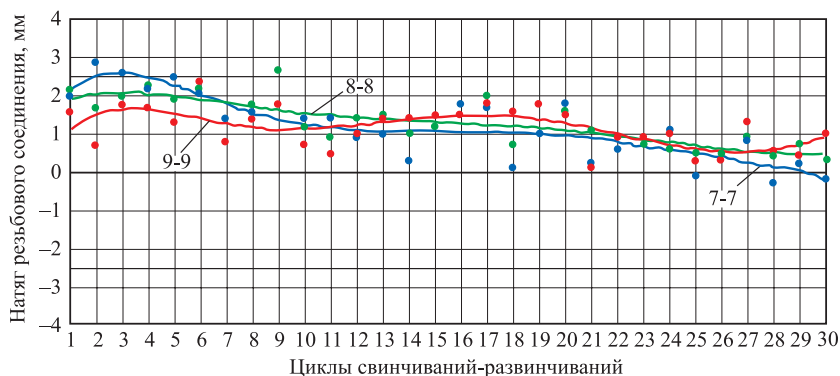


Рис. 5.23. Динамика износа резьбовых соединений НКТ-73 группы прочности P110
Резьбовое соединение: 7-7 – «ниппельный конец 7 – муфта 7»; 8-8 – «ниппельный конец 8 – муфта 8»; 9-9 – «ниппельный конец 9 – муфта 9»

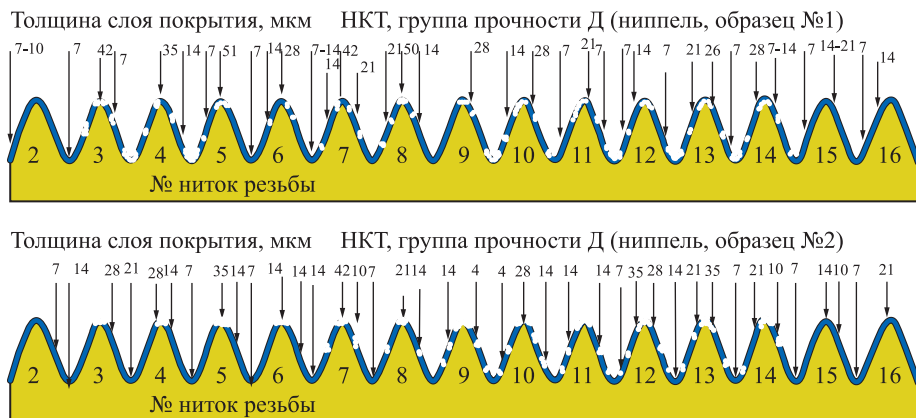


Рис. 5.24. Толщина (мкм) диффузионного цинкового покрытия на профиле резьбы ниппелей (НКТ 73 × 5,5 мм, группы прочности Д) после 30 циклов «свинчивание-развинчивание»

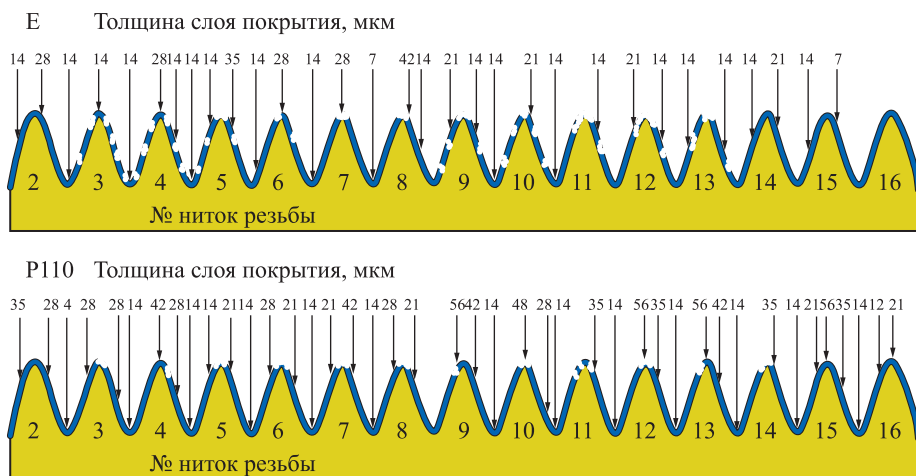


Рис. 5.25. Толщина (мкм) диффузионного цинкового покрытия на профиле резьбы ниппелей (НКТ 73 × 5,5 мм, группы прочности Е и Р110) после 30 циклов «свинчивание-развинчивание»

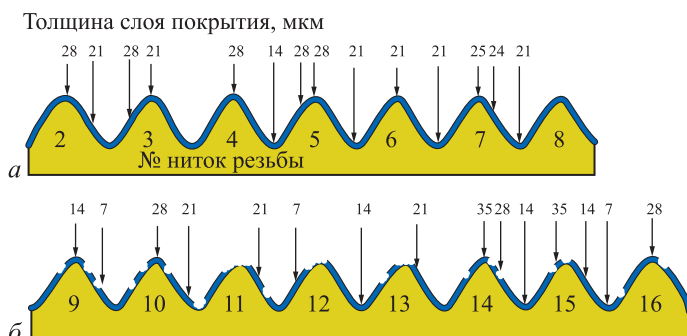


Рис. 5.26. Толщина (мкм) диффузионного цинкового покрытия на профиле резьбы муфты: а — одно свинчивание (с технологическим ниппелем), б — после 30 циклов «свинчивание-развинчивание»

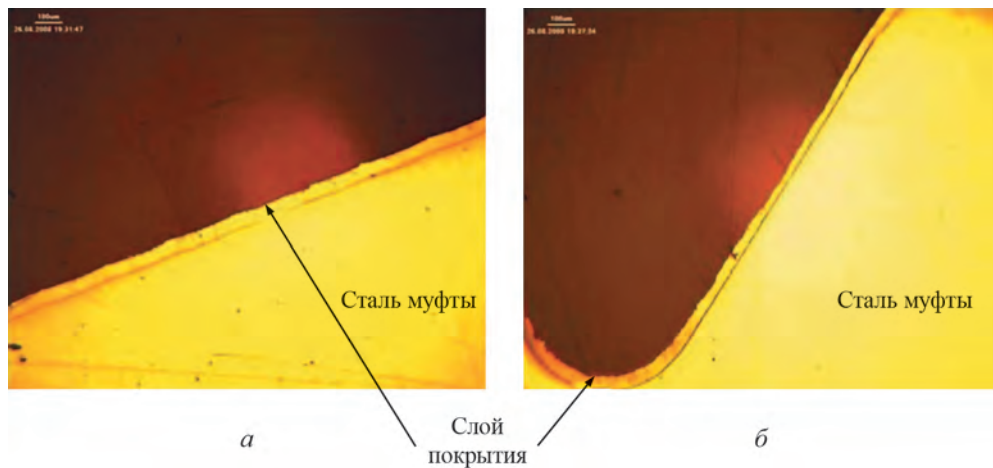


Рис. 6.1. Распределение слоя диффузионного цинкового покрытия Дельта 5+ на боковой поверхности (с переходом во впадину резьбы) муфты НКТ после 30-го цикла свинчивания-развинчивания (С-Р), $\times 200$

a, б — разные места на витках резьбы муфт



Рис. 6.2. Внешний вид резьбового конца НКТ после промышленных испытаний в нефтяной скважине в течение 40 мес

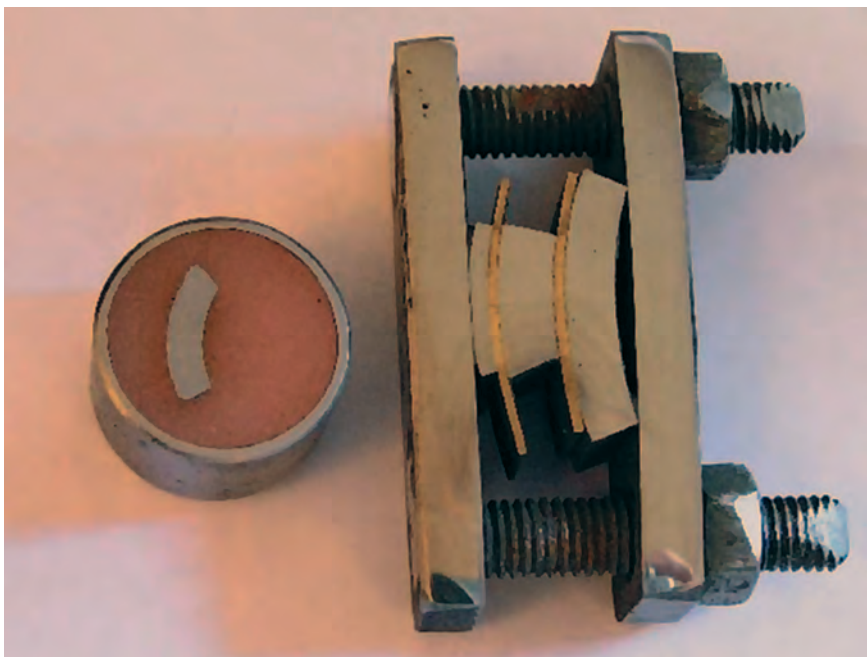


Рис. 6.8. Внешний вид шлифов — образцов насосно-компрессорной трубы (НКТ), изготовленных с использованием полимерных материалов (а) и струбцины (б)



Рис. 7.2. Внешний вид муфт с гальваническим (А) и диффузионным (Б) цинковым покрытием после испытаний в нефтяной скважине в течение 3 лет и 8 мес



а



б

Рис. 7.3. Внешний вид резьбового (ниппельного) конца НКТ после промышленных испытаний в нефтяной скважине

а — в течение 3 лет и 4 мес, *б* — в течение 5 лет и 5 мес



Рис. 7.4. Пакеты диффузионно оцинкованных НКТ на складе готовой продукции

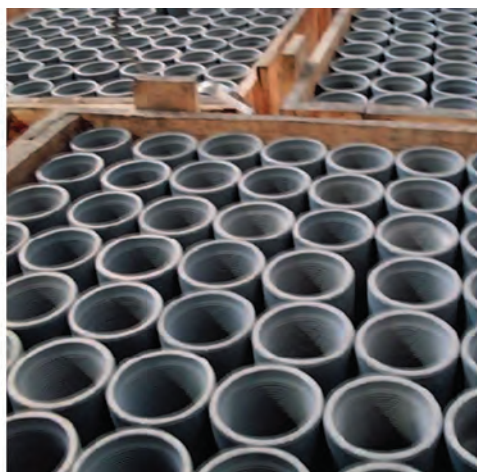


Рис. 7.5. Муфты НКТ с диффузионным цинковым покрытием



Рис. 7.7. Внешний вид диффузионно оцинкованных элементов строительных конструкций



Рис. 7.8. Внешний вид диффузионно оцинкованных труб прямоугольного сечения



Рис. 7.9. Внешний вид диффузионно оцинкованного строительного профиля