

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ ЦИНКОВАНИЕМ В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ГАРТЦИНКА И В ТРАДИЦИОННЫХ СМЕСЯХ

В. М. Константинов, Д. В. Гегеня, М. И. Богданчик
Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Республика Беларусь

В работе исследованы свойства диффузионных слоев, полученных путем термодиффузионного цинкования в среде гартцинка. Сравнены толщина слоя, микротвердость, и коррозионная стойкость диффузионных слоев полученных путем термодиффузионного цинкования в смеси на основе гартцинка и цинка.

Ключевые слова: термодиффузионное цинкование, отходы горячего цинкования, гартцинк, диффузионный слой, коррозионная стойкость

COMPARISON BETWEEN PROPERTIES OF DIFFUSION LAYERS ARE OBTAINED BY USING THERMODIFFUSION GALVANIZING IN THE SATURATION MIXTURES BASED ON HARDZINC AND ZINC

V. Konstantinov, D. Hehenia, M. Bahdanchyk
Belarusian national technical university, Minsk, Belarus

The properties of diffusion layers are obtained by using thermodiffusion galvanizing in saturation mixture based on hard zinc have been researched. Diffusion layers thickness, microhardness and corrosion resistance of diffusion layers are obtained by using thermodiffusion galvanizing in the saturation mixture based on hard zinc and zinc have been compared.

Ключевые слова: thermodiffusion galvanizing, the waste of hot-dip galvanizing, hardzinc, diffusion layer, corrosion resistance

Одними из наиболее распространённых и эффективных антикоррозионных покрытий на сталях являются анодные, обеспечивающие протекторную защиту. Наиболее эффективной считается нанесение на стальные изделия слоя цинка или образование цинкидов [1]. В настоящее время все большие распространение набирает термодиффузионное цинкование. Данный процесс позволяет получать слои на деталях сложной геометрической формы, что затруднительно при горячем и холодном цинковании.

В настоящее время котировки Zn на Лондонской бирже металлов в разы превышают среднюю стоимость тонны цинка в 2000 – 2003 гг. – \$ 750 – 800, достигая отметки \$ 1800 – 2000 [2 – 3]. Поэтому настоятельно требуется рационально использовать металлы для за-

щитных покрытий, в частности цинка. Решением данных проблем может стать изготовление насыщающих смесей для термодиффузионного цинкования с использованием отходов производства горячего цинкования.

В результате обработки в пространстве ванне образуются побочные продукты: изгарь и гартцинк. Изгарь образуется на поверхности ванны в результате физико-химического взаимодействия расплавленного цинка и окружающей средой и представляет собой соединения ZnO и $Zn_5(OH)_8Cl_2$, в состав которых входит до 80 % металлического цинка. В процессе горячего цинкования расплавленный цинк также взаимодействует со стальной подложкой, в результате чего в пространстве ванны образуются интерметаллические соединения $FeZn_{13}$ (ζ) [5 – 6],

которые обладая большой плотностью чем расплавленный цинк, оседают на дно ванны. В состав данного соединения входит до 95 % металлического цинка [6]. В ходе плановой очистки ванны от образовавшихся отходов, при помощи металлического ковша эти соединения извлекаются, при этом дополнительно захватывается большое количество чистого цинка, и отливаются в изложницы. Образовавшийся отход носит название гартцинк. В результате формируется двухфазная структура гартцинка: цинковая матрица, в которой заключены железоцинковые соединения $FeZn_{13}$. Очевидно, что отходы горячего цинкования содержат в себе достаточно большое количество цинка в химических соединениях, а в структуре гартцинка и вовсе содержится чистый металлический цинк. Поэтому после измельчения,

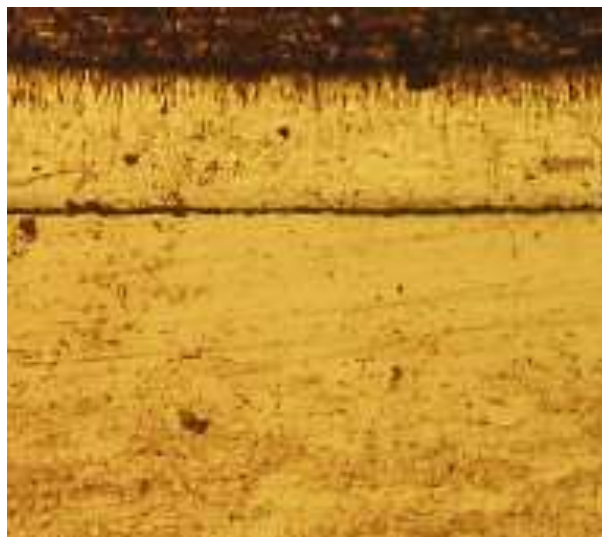
гартцинк может быть применен в качестве насыщающей смеси для стальных изделий.

Данная работа нацелена на оценку и сравнение свойств, получаемых при термодиффузионном цинковании в смеси на основе гартцинка и цинка. Это позволит говорить о повышении конкурентоспособности изделий, обработанных в смеси на основе гартцинка по сравнению с традиционными смесями, за счет более низкой стоимости и сравнимыми или повышенными эксплуатационными свойствами слоев.

Первоначально проводили металлографический анализ, образцов обработанных в смеси на основе гартцинка и в смеси на основе цинка при традиционной для этого вида обработки температуре $420^{\circ}C$, в течение 2 часов в электропечи с вращающейся ретортой (рисунок 1).



а) x100



б) x100

Рисунок 1 – Микроструктуры диффузионных слоев $420^{\circ}C$, 2 часа, в смеси а) гартцинка, б) цинка

Диффузионный слой, полученный в результате цинкования в порошковых смесях цинка и гартцинка, состоит из трех зон: с поверхности расположена зона δ -фазы (интерметаллид $FeZn_7$); под ней тонкая темная прослойка Γ -фазы. Она является поставщиком железа для процесса диффузии. Далее идет зона α -фазы (твердый раствор цинка в α -железе).

Анализ распределения микротвердости по толщине диффузионного слоя свидетельствует о схожести фазового состава анализируемых диффузионных слоев (рисунок 2). Установлено, что твердость слоев, полученных с применением смеси на основе гартцинка сопоставима с микротвердостью образцов

полученных в смеси цинка. Это явление можно объяснить близким фазовым составом микроструктур полученных покрытий.

Данные проведенного металлографического исследования микроструктуры и определения распределения микротвердости по слою показывают, что диффузионный слой, полученный в смеси цинка аналогичен микроструктуре слоя, полученного в смеси гартцинка.

Для установления влияния времени насыщения на толщину диффузионного слоя проводили цинкование при $420^{\circ}C$ в течение 1, 2 и 4 часов. Зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности процесса представлена на рисунке 3.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫМ ЦИНКОВАНИЕМ В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ГАРТЦИНКА И В ТРАДИЦИОННЫХ СМЕСЯХ

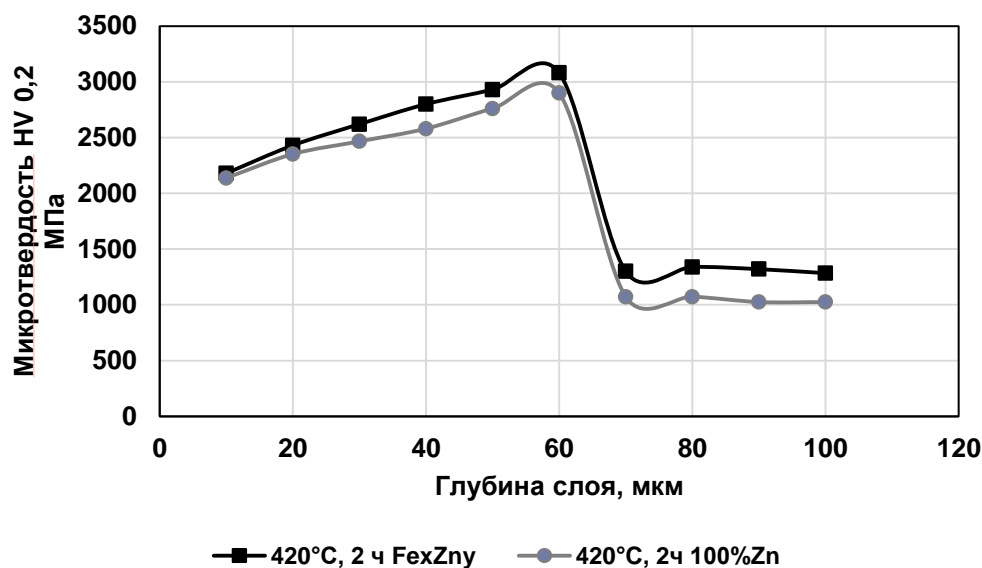


Рисунок 2 – Распределение микротвердости по слою

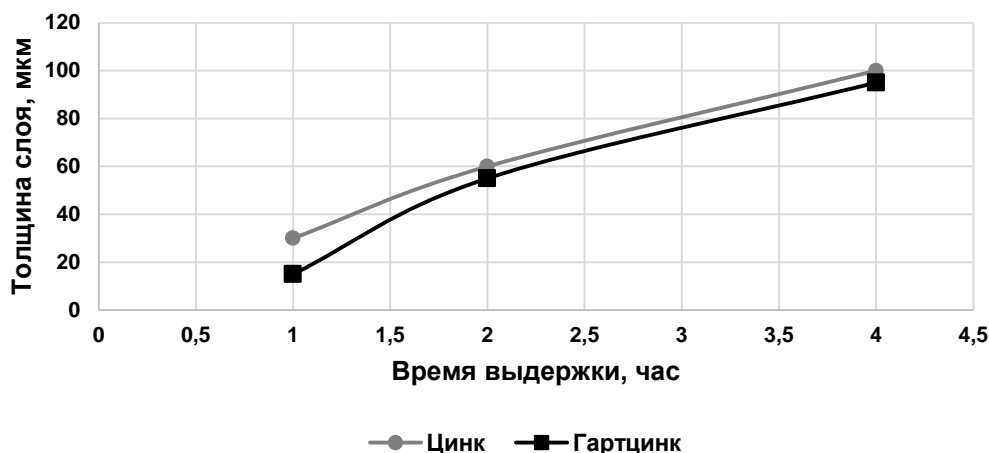


Рисунок 3 – Зависимость толщины слоя от времени выдержки

Анализируемый график показывает, что формирование диффузионного слоя в среде гартцинка, аналогично формированию в среде цинка. Таким образом, насыщающая способность гартцинка близка насыщающей способности порошкового цинка. Однако необходимо заметить, что гартцинк позволяет поднять температуру процесса до 500 °С, что интенсифицирует процесс химико-термической обработки и снижает продолжительность операции термодиффузионного цинкования по времени, тем самым снижая себестоимость изделий и делая продукцию более конкурентоспособной.

Важнейшим эксплуатационным свойством для подобных слоев является коррозионная стойкость. Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий и покрытий на

основе гартцинка в атмосферных условиях были использованы ускоренные методы коррозионных испытаний – камера соляного тумана в соответствии со стандартом ASTM 117 [4]. При ускоренных испытаниях, цель которых – определение защитной способности различных покрытий, должны создаваться такие условия, которые вызвали бы коррозионные разрушения, подобные наблюдающимся на практике, но за более короткий срок. Общее время испытаний составляло 24, 48, 72, 96, 120 часов, после чего образцы промывали, просушивали, подвергали визуальному осмотру, и определяли скорость коррозии. На рисунке 4 представлена зависимость скорости коррозии от времени выдержки в камере соляного тумана для образцов, обработанных в разных насыщающих смесях.

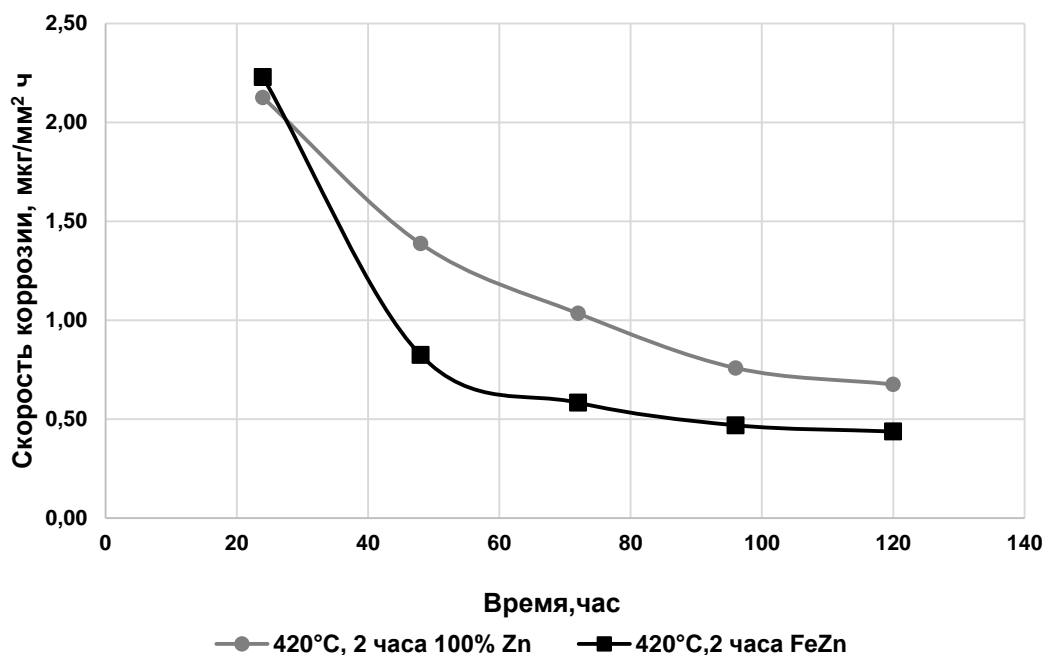


Рисунок 4 – Изменение скорости коррозии образцов в камере соляного тумана

Проведенные исследования микроструктуры, механических и антикоррозионных свойств показывают, что микротвердость диффузионного слоя в обоих типах смесей достигает 3000 МПа. Исходя из металлографического анализа и микродюрметрического анализа, очевидно, что фазовый состав диффузионных слоев близок. Испытания в камере соляного тумана показали, что максимальными антикоррозионными свойствами обладают цинковые покрытия. Однако исходя из факта, что после испытания не наблюдалось следов красной коррозии для образцов на основе гартцинка, можно утверждать, что образцы, полученные в смесях на основе гартцинка имеют сопоставимую коррозионную стойкость с образцами, полученными на основе традиционных цинковых смесей.

Таким образом, путем термодиффузионного цинкования в смеси на основе гартцинка можно получить слои с защитными свойствами близкими к слоям, получаемым с применением традиционных смесей на основе цинка. Стоимость такой смеси оказывается значительно ниже, за счет того, что используется отход горячего цинкования, а не чистый дорогостоящий цинк. Снижение стоимости, как следствие, введет к повышению конкурентоспособности продукции, обработанной данным образом.

Список литературы

1. Проскуркин, Е.В. Диффузионные цинковые покрытия / Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. – Москва: Металлургия, 1972. – 248 с.
2. Материалы London Metal Exchange (LME) [Электронный ресурс]/ Zinc– Режим доступа: <http://www.lme.org> – Дата доступа 09.04.2014
3. Материалы World Bureau of Metal Statistics (WBMS) [Электронный ресурс]/ Statistic – Режим доступа: <http://www.wbms.com> – Дата доступа 25.03.2014
4. J. Fryatt, N. Deem, M. Bright: Applied Waste Management Technology: In-house Recovery of Metallic Zinc from Continuous Galvanizing Drosses, In: Galvatech'07, Osaka, Japan, Tooro Tsuru, The iron and Steel Institute of Japan, 2007, p. 52-56.
5. M. A. Bright, N. J. Deem, J. Fryatt: The advantages of recycling metallic zinc from the processing wastes of industrial molten zinc application, In: 2007 TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, 2007, TMS, p.101-109.

Константинов Валерий Михайлович – д. т. н., профессор, заведующий кафедрой

«Материаловедение в машиностроении»

Гегеня Дмитрий Викторович – научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории упрочнения стальных изделий НИЧ БНТУ

Богданчик Максим Игоревич – аспирант

Белорусский национальный технический университет (БНТУ), г. Минск, Республика Беларусь