

УДК 669.58

В. М. Константинов, И. А. Булойчик

Учреждение образования «Белорусский национальный технический университет», Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Приведены данные по исследованию влияния кратковременного термического воздействия на предварительно нанесённое гальваническое цинковое покрытие. Произведён микроструктурный и фазовый анализ термически обработанных гальванических покрытий. Оптимальный температурный интервал термической обработки цинковых покрытий находится в пределах 500...550°C. Повышение эксплуатационных свойств цинковых покрытий при термическом воздействии достигается за счёт формирования интерметаллидных соединений на базе Fe—Zn. Для формирования диффузионных слоёв с необходимым комплексом эксплуатационных свойств целесообразно подвергать термической обработке гальванические покрытия с толщиной не менее 20 мкм.

Введение. Повышение коррозионной стойкости стальных изделий было и остаётся чрезвычайно актуальной проблемой во всём мире. По разным данным, потери от коррозии составляют до 12% мирового производства стали.

Следует отметить, что в настоящее время в республике работает достаточно большое количество предприятий, обеспечивающих цинкование изделий гальваническим способом. Однако традиционные гальванические цинковые покрытия в ряде случаев не обеспечивают требуемых эксплуатационных показателей. Особенностью процессов цинкования является связанная с ними проблема наводороживания стальной основы, прежде всего это касается высокопрочных сталей. Водородная хрупкость значительно снижает статическую и усталостную прочность высокопрочных марок стали. Также типичным примером невозможности обеспечить требуемые характеристики являются резьбовые поверхности. Сопrotивление истиранию гальванических цинковых покрытий крайне низко, поэтому уже однократное свинчивание разрушает покрытие. Таким образом, повышение эксплуатационных характеристик гальванических покрытий является перспективной задачей в данной сфере производства.

Методология и методы исследования. Для определения свойств и состава диффузи-

онных слоёв использовали методы оптической микроскопии в совокупности с методом фазового рентгеноструктурного анализа.

Организация исследования. В целях изучения закономерностей диффузионных процессов, структурообразования и изменения эксплуатационных свойств гальванических цинковых покрытий произвели отжиг гальванически оцинкованных крепёжных элементов (рисунок 1).

Термообработку цинковых гальванических покрытий провели в интервале температур от 400 до 550°C и выдержки от 10 до 20 мин в окислительной и защитной атмосфере.

Результаты исследования и их обсуждение. Одним из наиболее перспективных направлений совершенствования гальванических покрытий являются процессы, связанные с кратковременным термическим воздействием в целях формирования интерметаллидного диффузионного слоя, обладающего рядом специфических свойств по сравнению с покрытиями на основе чистого цинка. Характерной особенностью диффузионных слоёв на основе цинка является их высокая микротвёрдость (3 360...5 250 МПа) и повышенная прочность сцепления с основой [1]. Помимо более высокой стойкости к истиранию, данный тип покрытий также обладает повышенной коррозионной

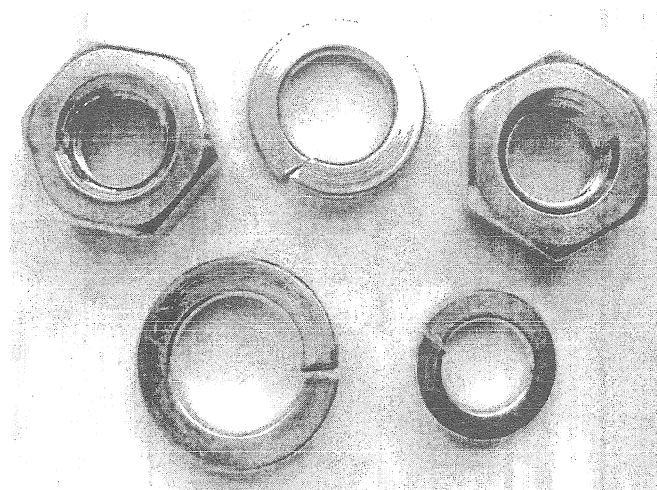


Рисунок 1 — Образцы для анализа с электролитически нанесённым цинковым покрытием

стойкостью за счёт формирования на поверхности диффузионного слоя в процессе коррозионного воздействия плотных защитных плёнок, предотвращающих подвод кислорода, тем самым препятствуя дальнейшему протеканию коррозионных процессов.

Наиболее оптимальным комплексом эксплуатационных свойств (коррозионная стойкость, износостойкость) обладают слои, полученные способом термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах, в то время как аналогичные показатели свойств для гальванических покрытий значительно уступают диффузионным. Следовательно, одним из наиболее рациональных направлений улучшения свойств гальванических цинковых покрытий является формирование диффузионного слоя за счёт создания условий для диффузионного взаимодействия электролитически нанесённого слоя чистого цинка с металлической основой.

Следует отметить, что в практике получения защитных покрытий на основе цинка уже имеется опыт термического воздействия на цинковые покрытия, полученные способом горячего цинкования из расплава. Данные процессы нашли широкое применение в антикоррозионной защите труб и листового проката [2], [3]. Что же касается исследования термического воздействия на гальванические покрытия, то значительные

изменения в структуре электролитического цинкового покрытия наступают после отжига при 450°C и выдержки в течение 10 мин. Структура данного покрытия состоит из тонкого слоя Γ -фазы, примыкающего к стальному основанию, и следующих за ним участков δ - и ξ -фазы [2] (рисунок 2).

Термообработку цинковых гальванических покрытий провели в интервале температур от 400 до 550°C с выдержкой от 10 до 20 мин в окислительной и защитной атмосфере.

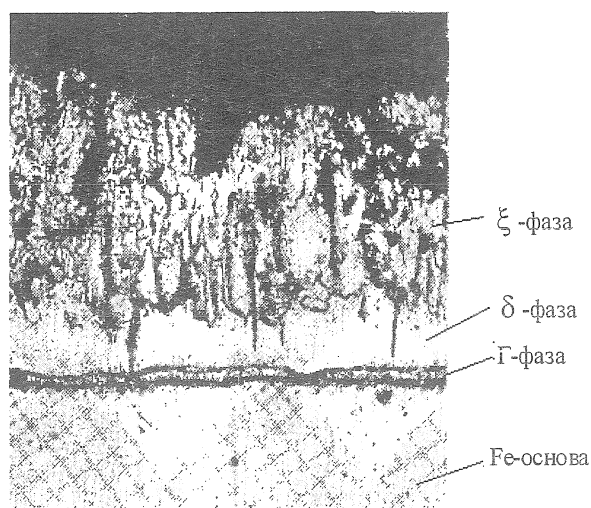


Рисунок 2 — Микроструктура электролитического диффузионного слоя после отжига при 450°C и выдержки в течение 10 мин. $\times 500$ [2]

Если до отжига (термического воздействия) электролитическое цинковое покрытие состоит только из слоя чистого цинка, то после отжига имеет место формирование интерметаллидных фаз, формирующих диффузионный слой на поверхности обрабатываемого изделия. Следует отметить, что при изучении влияния термического воздействия на характер формирования цинковых диффузионных слоёв предпочтение следует отдать преимущественному развитию δ -фазы по всей толщине диффузионного слоя. Данный тип фазы обеспечивает оптимальный комплекс эксплуатационных свойств защитного покрытия. На основании данных [2], преимущественное формирование δ -фазы наблюдается при температурах порядка 550°C и длительности выдержки от 20 до 30 мин. Микроструктура электролитического диффузионного слоя после отжига при 550°C и выдержки 10 мин практически полностью состоит из сплошного слоя δ -фазы (рисунок 3).

Увеличение температуры выдержки приводит к интенсивному росту Γ -фазы, что влечёт за собой резкое охрупчивание диффузионного слоя. Следовательно, с учётом данных источника [2], наиболее оптимальной температурной областью отжига цинковых покрытий является температурный интервал

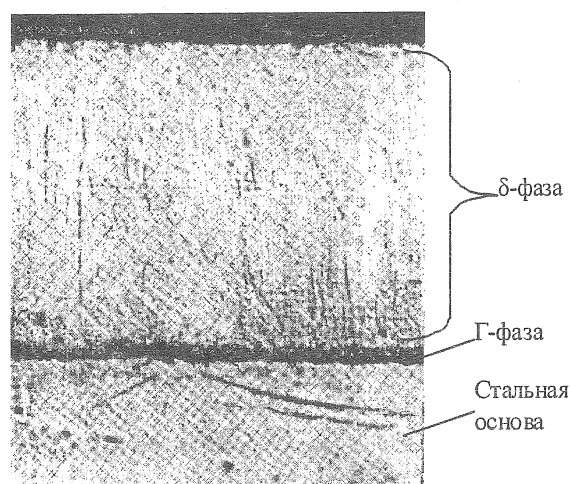


Рисунок 3 — Микроструктура электролитического диффузионного слоя после отжига при 550°C и выдержки в течение 10 мин. $\times 500$ [2]

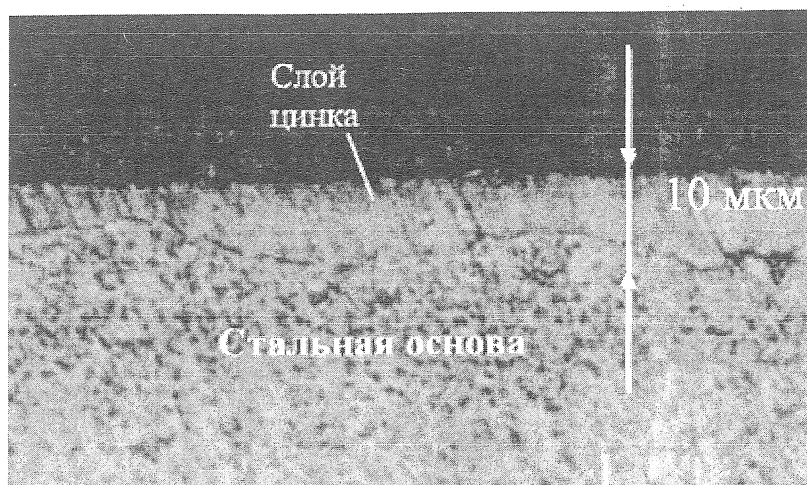
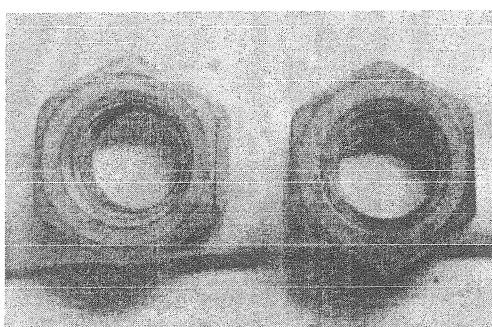
порядка $500 \dots 550^{\circ}\text{C}$. Длительность выдержки в данном случае будет зависеть от конструкции применяемого оборудования и типоразмера обрабатываемых изделий.

Следует, однако, отметить, что приведённые выше данные по термической обработке электролитических цинковых покрытий относятся к покрытиям с толщиной порядка $30 \dots 40$ мкм. В условиях современного производства наиболее распространённая толщина электролитических цинковых покрытий на изделиях составляет порядка 10 мкм. В связи с этим существует опасность избыточного окисления цинкового покрытия и, как следствие, снижение эксплуатационных свойств покрытия вплоть до его разрушения после термического воздействия. При исследовании влияния термического воздействия на электролитические цинковые покрытия особое внимание следует уделить качеству самого цинкового покрытия. Использование цианистых электролитов цинкования может привести к возникновению водородной хрупкости, так как в процессе длительного электролиза состав электролитов значительно меняется (снижается концентрация цианида, кадмия, повышается содержание карбонатов), в результате чего уменьшается выход металла по току и, следовательно, увеличивается наводороживание [4], из-за которого при процессах последующего термического воздействия происходит растрескивание формирующегося диффузионного слоя.

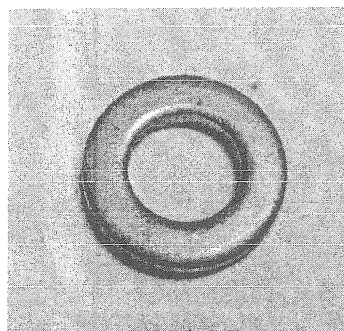
Микроструктура гальванически нанесённого цинкового покрытия (рисунок 4) представляет собой слой чистого цинка на поверхности детали с отсутствием диффузионного взаимодействия между атомами цинка и железа.

После термообработки в окислительной атмосфере покрытие приобрело матовый серый цвет (рисунок 5), подобно покрытиям, получаемым при процессах термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах.

Гальваническое покрытие после отжига в окислительной атмосфере состоит из тонкого, неравномерно расположенного диффузионного слоя со следами значительного окисления на

Рисунок 4 — Микроструктура гальванического покрытия. $\times 1000$ 

а)



б)

а — гайка М8 (450°C, выдержка 20 мин); б — шайба Ф6 (500°C, выдержка 20 мин)

Рисунок 5 — Образцы с гальваническим покрытием после отжига в окислительной атмосфере

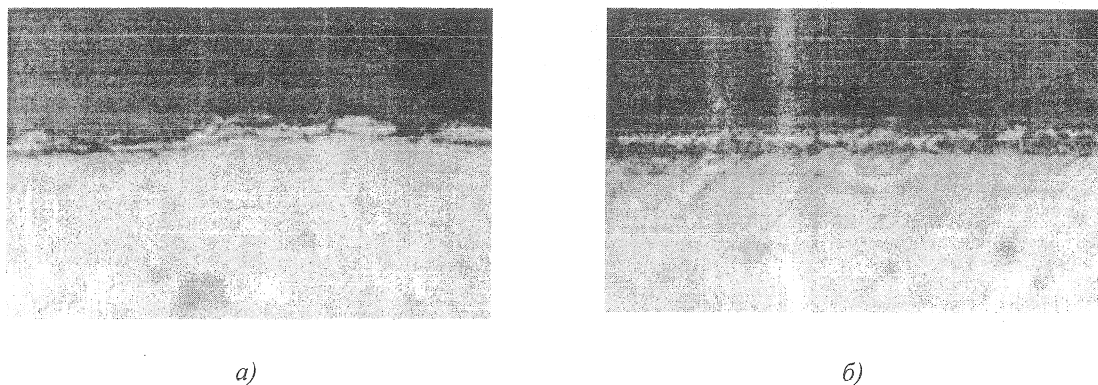
поверхности (рисунок 6). Окисленный слой легко удаляется механическим путём.

Для сравнения представлены образцы, оцинкованные в защитной атмосфере (рисунок 7). В качестве защиты от окисления использовали алюминиевую фольгу, отжиг производили в герметичном тигле.

Следует отметить, что при повышении температуры отжига свыше 550°C наблюдалось вздутие и отслаивание покрытия от металлической основы, что может быть объяснено разностью коэффициентов теплового расширения цинка и железа ($\alpha_{Zn}=30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_{Fe}=11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно) (рисунок 8).

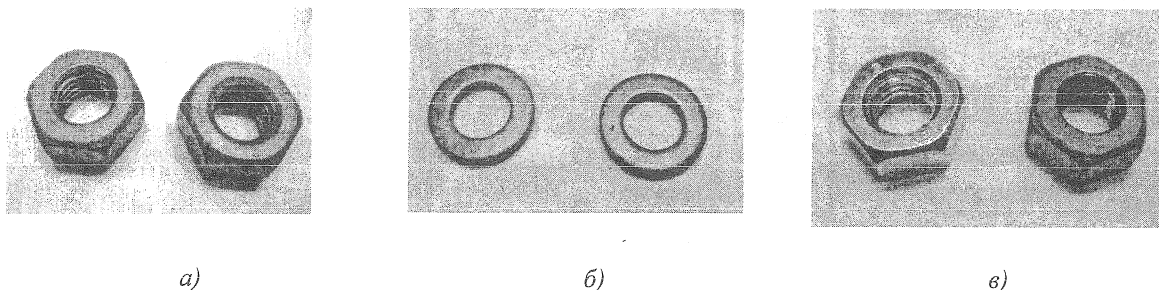
Микроструктура отожжённых в защитной атмосфере цинковых покрытий представлена на рисунке 9.

В сравнении с покрытиями, полученными без применения защитной атмосферы, гальванические покрытия после отжига в защитной атмосфере имеют более равномерное распределение по всей площади изделия за счёт снижения влияния окисления и выгорания цинка с поверхности детали. Однако следует отметить, что несмотря на повышение качества покрытия при отжиге с защитой от окисления, общая степень дефектности сформированного покрытия



a — внешняя сторона гайки М8; *б* — резьба гайки М8

Рисунок 6 — Микроструктура гальванического покрытия после отжига в окислительной атмосфере. $\times 1\ 000$



a — гайка М8 (500°C, выдержка 30 мин с учётом прогрева тигля); *б* — шайба Ф6 (500°C, выдержка 30 мин с учётом прогрева тигля);
в — гальванически оцинкованный образец до и после отжига

Рисунок 7 — Образцы с гальваническим покрытием после отжига в защитной атмосфере

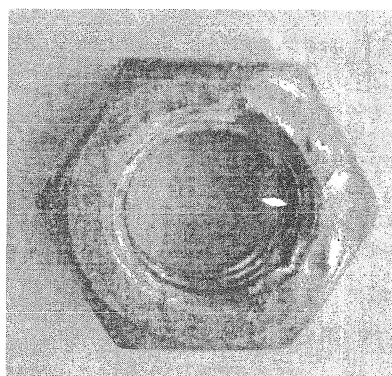


Рисунок 8 — Образец с отслоенным гальваническим покрытием (отжиг при температуре 550°C и выдержке 30 мин)

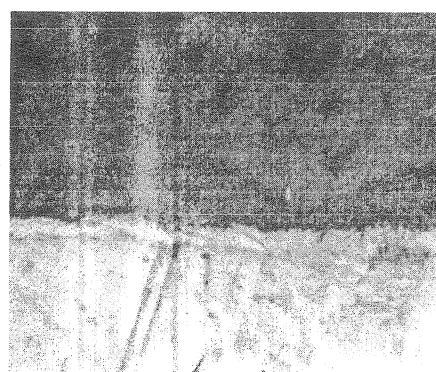


Рисунок 9 — Микроструктура гальванического покрытия после отжига в защитной атмосфере. $\times 1\ 000$

остаётся достаточно высокой, и связано это с недостаточной толщиной исходных гальванических покрытий, необходимых для формирования равномерного диффузионного слоя, а также с отсутствием диффузионного взаимодействия между основой и цинком в исходном (формируемом непосредственно в процессе гальванического осаждения в электролите) покрытии.

Заключение. Для формирования диффузионных слоёв с необходимым комплексом эксплуатационных свойств при отжиге гальванических покрытий требуется активация диффузионных взаимодействий между насыщающим металлом (цинком) и стальной поверхностью насыщаемой детали непосредственно на стадии формирования электролитического цинкового покрытия. Формирование диффузионных слоёв на горячеоцинкованных покрытиях происходит интенсивнее по сравнению с гальваническими покрытиями за счёт большей активации поверхности при взаимодействии металла детали с расплавом цинка. Качество сформированных диффузионных слоёв на гальванических покрытиях после отжига зависит от толщины электролитически нанесённого покрытия. Для формирования диффузионных слоёв с необходимым комплексом эксплуатационных

свойств при отжиге гальванических покрытий предпочтительно использовать гальванические покрытия толщиной не менее 20 мкм. При отжиге гальванических цинковых покрытий с толщиной менее 20 мкм как в защитной, так и в окислительной атмосферах дефектность покрытия остаётся на высоком уровне, что вызвано разницей в коэффициентах теплового расширения цинка и железа, а также отсутствием диффузионного взаимодействия цинка и стальной основы.

Список цитируемых источников

1. Проскуркин, Е. В. Защитные цинковые покрытия: сопоставительный анализ свойств, рациональные области применения / Е. В. Проскуркин // Нац. металлургия. — 2005. — № 5. — С. 66—71.
2. Проскуркин, Е. В. Диффузионные цинковые покрытия / Е. В. Проскуркин, Н. С. Горбунов. — М.: Металлургия, 1972. — 248 с.
3. Galvanized Coatings How do They Differ from Galvanizing [Электронный ресурс]. — Режим доступа: www.steelmillsoftheworld.com. — Дата доступа: 15.09.11. — Загл. с экрана.
4. Причины нестабильности работы цианистых электролитов кадмирования и цинкования [Электронный ресурс] // Большая энциклопедия нефти и газа. — Режим доступа: <http://www.ngpedia.ru/id323128p2.html>. — Дата доступа: 11.09.11. — Загл. с экрана.

Материал поступил в редакцию 22.01.2013 г.

The influence of additional thermal treatment on the properties of galvanized coatings was investigated in this work. Based on the microstructure and phase analysis it was found out that the optimal interval of heat treatment for zinc galvanized coatings varies between 500...550°C. The increase in mechanical characteristics of the galvanized coatings can be explained by the formation of intermetallic diffusion layer based on Fe—Zn compounds. It is necessary to use a galvanized coating with average thickness more than 20 µm for thermal treatment to form the uniform and thick diffusion layer on galvanized zinc coating.