

Глава 17. ДИФФУЗИОННОЕ ЦИНКОВАНИЕ СТАЛЕЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ПОРОШКАХ ЦИНКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

¹Галин Р.Г., ²Дема Р.Р., ²Звягина Е.Ю.

¹ООО «ВИКА-ГАЛ», г. Челябинск, Россия,

²ФГБОУ ВО «МГТУ им.Г.И. Носова»,

г. Магнитогорск, Россия, E-mail: demarr78@mail.ru

Ключевые слова: цинкование, диффузия, цинковые покрытия, строение цинкового покрытия.

Аннотация

Исследованы особенности роста и строения диффузионных цинковых покрытий в процессе цинкования в порошках с нанокристаллизованной поверхностью, в том числе и легированных железом. Установлено что при увеличении содержания железа в порошке существенно увеличивается область твердого раствора цинка в железе при неизменной скорости роста слоя железоцинковых фаз. Данный эффект сопровождается изменением морфологии частиц порошка в результате насыщения железом. Были проведены исследования по влиянию режимов предварительного упрочнения, путем пластического деформирования поверхности, на прочность сцепления цинковых покрытий и увеличения срока службы готовых изделий. Для улучшения эксплуатационных характеристик были впервые применены нанокристаллизованные порошки цинка.

Введение

В последние десятилетия наметился определенный интерес к термодиффузионному цинкованию (ТДЦ) в порошковых средах как альтернативе гальваническому и горячему цинкованию в связи с потенциальной экологической безопасностью данной технологии для окружающей среды. Однако отсутствие специальных конструктивных решений по созданию оборудования для термодиффузионного нанесения покрытий в порошковых средах затрудняет широкое распространение данного способа в промышленности. В настоящее время предприятия, использующие термодиффузионный способ нанесения защитных покрытий, применяют в своей практике термическое оборудование, предназначенное для классической термообработки изделий. При этом такие технологические операции, как транспортирование насыщающей среды (порошка), отделение деталей от порошка, осуществляются вручную или малоэффективными и не предназначенными для этих целей механизмами.

В результате на рабочих местах происходит пыление порошка и, таким образом, дискредитируется сама идея экологически чистой (сухой) технологии, как альтернативы мокрым способам цинкования.

НПП ООО «ВИКА-ГАЛ» за последние 20 лет разработало и внедрило в производство несколько типов специального оборудования для цинкования метизов, длинномеров, ленты, проволоки и листа термодиффузионным способом с учетом необходимости транспортирования порошка и отделения деталей от порошка без пылевых выбросов на рабочем месте. Оборудование для термодиффузионного цинкования метизов и мелких изделий в зависимости от технологических решений имеет наибольшее число вариантов конструктивного исполнения.

Установка для термодиффузионного цинкования метизов и мелких изделий циклического действия (патент РФ № 2130508), представлена рисунке 1.



Рисунок 1 – Установка для термодиффузионного цинкования метизов циклического действия

Данная установка состоит из электропечи, цилиндрической рабочей камеры длиной до 1,5 м, привода вращения рабочей камеры и механизма перевода рабочей камеры в вертикальное положение для загрузки деталей и в горизонтальное положение для изотермической выдержки в процессе цинкования. Цинкование метизов и мелких изделий может производиться путем непосредственной загрузки рабочей камеры метизами и насыщающей смесью в виде порошка или в специально изготовленной оснастке. Отделение деталей от порошка после проведения операции цинкования производится в зависимости от компоновки оборудования на специальном стенде путем обдува оцинкованных изделий или при помощи системы пневмотранспорта. Пневмотранспорт производит откачку отделенного порошка в выгрузной бункер и производит очистку воздуха после обдува изделий. Порошок, оставшийся после цинкования, из выгрузного бункера возвращается на цинкование следующей партии деталей. В зависимости от габаритов установок данное оборудование позволяет проводить равномерное цинкование метизов и мелких изделий до 200 кг в час

На рисунке 2 показаны установки для термодиффузионного цинкования метизов и мелких изделий непрерывного действия.



Рис. 2 Установка для термодиффузионного цинкования метизов непрерывного действия

Рисунок 2 – Установка для термодиффузионного цинкования метизов и мелких изделий непрерывного действия

Данная установка состоит из электропечи, герметичной системы непрерывной подачи деталей в рабочую камеру, шлюзовой камеры, рабочей камеры с системой смешения и разделения от порошка и механизма выгрузки готовых оцинкованных

изделий. В данной схеме насыщающая смесь постоянно находится в разогретом состоянии и пополняется по мере ее расходования. Такая схема цинкования наиболее экономически выгодная. Расход электроэнергии на 1 кг оцинкованных изделий составляет 0,06- 0,08 кВт. Производительность такой установки в зависимости от ее габаритов составляет до 1 тонны в час. В ЖИТИ – Русе в декабре 2005 г. запущена и постоянно работает установка для термодиффузионного цинкования метизов циклического действия. Изделия после термодиффузионного цинкования отвечают на все требования заказчиков стран из Европейского Союза, для которых они предназначены. По разработанным технологиям проводилось термодиффузионное цинкование мелких деталей для электроэнергетики и точнее – для электропереносной системы. Металлографические исследования полученного по различным режимам диффузионного слоя, проведенные в Техническом университете г. Габрово показали, что полученные слои покрывают как внешние, так и внутренние поверхности, в том числе резьбовые коинтуры мелких и глухих отверстий равномерно. Оборудование для термодиффузионного цинкования длинномерных изделий (патент РФ № 2156830) показано на рисунках 3-4.



Рисунок 3 – Установка для термодиффузионного цинкования длинномерных изделий (патент РФ № 2156830)



Рисунок 4 – Установка для термодиффузионного цинкования длинномерных изделий (патент РФ № 2156830)

Разработанное к настоящему времени оборудование для термодиффузионного цинкования длинномерных изделий позволяет проводить цинкование изделий в поперечном сечении до 500 мм и длиной до 25-30 метров. Производительность линии

цинкования составляет до 1,0-1,2 т/час. Оборудование для термодиффузионного цинкования длинномерных изделий состоит из: -линии загрузки и выгрузки длинномерных изделий в специальные цилиндрические контейнера; -линии термодиффузионного цинкования -пневмотранспортера для загрузки и выгрузки порошка из контейнеров. Данное оборудование позволяет проводить цинкование, как длинномерных изделий, так и метизов, в зависимости от использования необходимой оснастки. Оборудование для термодиффузионного цинкования ленты, листа и проволоки видно на рисунке 5.



Рисунок 5 – Оборудование для термодиффузионного цинкования ленты

Оборудование для термодиффузионного цинкования ленты, листа и проволоки состоит из электропечи, камеры цинкования, шлюзовых камер и системы смотки и намотки продукции. Скорость протяжки оцинкованной продукции определяется толщиной изделия и толщиной наносимого покрытия и составляет от 0,2 до 10 м/мин. Большая часть оборудования для термодиффузионного цинкования в порошковых средах работает в производственных условиях более 5 лет. Для участков термодиффузионного цинкования длинномерных изделий проведены экологические экспертизы проектов. Для освоения термодиффузионного цинкования в порошках на территории Болгарии созданы совместные болгаро-российские производства в г.г. Пловдиве и Русе («ВИКА-ГАЛ» ООД и ООД «Термосервис»).

Постановка и описание научной проблемы проблемы

Термодиффузионное цинкование (ТДЦ) в порошках благодаря своей простоте и возможности использования несложного для изготовления оборудования является доступной для мелкосерийного производства технологией. Для термодиффузионного цинкования используют порошковые смеси состоящие из порошка цинка и инертных материалов. В качестве инертных материалов служат окись алюминия, кварцевый песок и др. При этом перенос цинка к поверхности обрабатываемых изделий, по мнению авторов работы [1] происходит посредством паровой фазы, которая образуется при нагревании порошковой смеси, содержащей цинк.

В работах [2-4] описан способ термодиффузионного цинкования на основе порошка цинка с синтезированным на поверхности частиц порошка слоя нанокристаллов оксида цинка. Применение данного порошка в крупнотоннажном производстве ТДЦ позволило значительно повысить технологичность таких операций, как загрузка порошка в зону цинкования и разделение оцинкованных деталей от порошка без пылевых выбросов на рабочем месте. Эффективность нового способа показана на примере крупнотоннажного цинкования длинномерных изделий и муфт насосно-компрессорных труб [5-6].

Структура покрытий, полученных с использованием новых порошков, имеет аналогичное традиционному способу строение и состоит из последовательно расположенных интерметаллических фаз: δ -фазы, Γ -фазы и твердого раствора цинка в α -фазе. Однако морфология поверхности оцинкованных изделий по новой технологии отличается прежде всего тем, что покрытие полностью повторяет исходный профиль поверхности с точностью до микрона, независимо от исходных размеров частиц порошка цинка. Точное воспроизведение профиля резьбовой поверхности после термодиффузионного цинкования муфт НКТ позволило повысить равномерность толщины покрытия и как следствие увеличение циклов свинчивания-развинчивания в процессе эксплуатации [6].

Повышенные эксплуатационные свойства, обусловленные структурными особенностями, показаны на примере исследования коррозионных свойств и износостойкости новых покрытий [7-8]. Однако отсутствие четкого представления о механизме формирования диффузионного цинкового покрытия с использованием модифицированного порошка цинка затрудняет масштабное освоение новой технологии и, в первую очередь, для расчета технологических параметров вновь создаваемого оборудования. Как показал опыт промышленной эксплуатации технологии при многократном использовании порошка при термодиффузионном цинковании происходит легирование железом. В данной работе проведены структурные исследования формирования диффузионных цинковых покрытий полученных в наноструктурированных порошках цинка легированных железом.

В литературе [1,2] различают три метода диффузионного цинкования: из паровой фазы, газовый и жидкий.

При цинковании из паровой фазы насыщение проводят в порошковых смесях, состоящих из цинкового порошка или цинковой пыли с добавками хлористого цинка или хлористого аммония, либо инертных материалов (окиси алюминия, шамота, кварцевого песка). Этот метод можно осуществлять контактным и неконтактным способами.

При контактном способе испарение цинка происходит в реакционном пространстве в непосредственной близости от мест контакта цинкового порошка с обрабатываемой поверхностью. При неконтактном способе – на некотором расстоянии от обрабатываемой поверхности.

В настоящее время в промышленности наиболее распространен контактный способ диффузионного цинкования с использованием дополнительных добавок в основную смесь, состоящую из порошка цинка и инертных материалов. При этом есть смеси как одноразового, так и многократного использования. Основным недостатком парофазного цинкования – неравномерное цинкование изделий (в случае крупногабаритных или мелких изделий в больших объемах), а также нестабильность процесса (сложность регулирования толщины покрытия с высокой точностью), серьезно затрудняют широкое внедрение данного вида покрытия. По нашему мнению перечисленные недостатки парофазного цинкования связаны непосредственно с механизмом формирования покрытий при данном способе цинкования и сложностью регулирования технологических параметров проведения процесса

Известно [12-16], что формирование покрытий при парофазном способе цинкования состоит из следующих основных стадий:

1. Испарение цинка с поверхности частиц порошка.
2. Конденсация паров цинка на поверхность изделий.
3. Взаимная диффузия цинка и материала изделия.

При проведении промышленных экспериментов наблюдается, что давление насыщенных паров цинка растет с увеличением температуры по логарифмической зависимости и, в результате наблюдается увеличение скорости испарения с повышением температуры. При этом испарение идет тогда, когда давление паров цинка при температуре процесса ниже давления насыщенных паров цинка при данной температуре, а конденсация происходит наоборот, когда давление паров цинка в системе выше давления насыщенных паров цинка для температуры достигнутой на поверхности изделия. Увеличение температуры на поверхности изделия затрудняет

процесс конденсации, так как для конденсации необходимо превышение давления паров цинка над давлением насыщенных паров цинка при этой температуре. Таким образом, процесс может идти стабильно, если удастся поддерживать необходимый градиент температуры между порошком цинка и обрабатываемыми изделиями. В этом случае создается ситуация, когда порошки имеют более высокую температуру и идет интенсивное испарение, а температура на поверхности изделий ниже, и реальное давление паров цинка на ней окажется выше давления насыщенного пара для температуры поверхности изделия. В результате на поверхности изделия будет происходить интенсивная конденсация паров цинка. Однако при контактном способе цинкования, особенно при цинковании изделий с вращением, поддерживать градиент температур даже по знаку в течение всего процесса невозможно. Относительно стабильные результаты по термодиффузионному цинкованию получаются при цинковании изделий, полностью погруженных в порошок в статических условиях. При этом, в процессе прогрева изделий, насыщающий порошок прогревается раньше, тем самым создается достаточно устойчивый градиент температур и получается стабильное термодиффузионное цинковое покрытие. При цинковании изделий с вращением, когда температура порошка и изделий примерно одинаковые, единственным термодинамическим стимулом для переноса цинка в виде пара из частиц порошка на поверхность изделий является разница в давлении насыщенных паров цинка над выпуклой поверхностью частиц порошка и плоской поверхностью изделий. На практике этого явно недостаточно и как результат мы наблюдаем темную поверхность оцинкованных изделий, то есть цинкование идет с недостатком поступления цинка на поверхность цинкуемых изделий. Об этом свидетельствует наличие значительного содержания железа на поверхности такого покрытия и покрытие преимущественно состоит из Γ -фазы. Необходимо также отметить, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью ниже давления насыщенного пара над плоской поверхностью при данной температуре. По этой причине углубления на поверхности изделий цинкуются более интенсивно. Этот факт также затрудняет цинкование крепежных изделий с мелкой резьбой. Существенное значение для стабильности насыщающей способности смесей имеет коэффициент α_v – коэффициент испарения. По литературным данным коэффициент испарения для реальных поверхностей цинка в зависимости от состояния оксидной пленки может принимать значения от 10^{-6} до 1,0. В этом плане лучше применять одноразовые насыщающие смеси. По-видимому, в этих смесях в процессе однократного нагрева, поверхность частиц порошка полностью покрывается непроницаемой пленкой химических соединений в результате чего порошки не пригодны к дальнейшему использованию.

С учетом всех вышеописанных технологических сложностей компанией ООО «ВИКА-ГАЛ» была получена новая технология, которая позволяет производить насыщающие смеси, состоящие из порошка цинка, частицы которого покрыты тонкой оболочкой оксида цинка [13-24]. При этом коэффициент испарения для поверхности частиц порошка данной смеси составляет 0,001 от теоретически возможной скорости испарения при температурах цинкования 380-450°C. Рыхлая структура оксидной пленки и значительное превышение суммарной поверхности частиц порошка над общей поверхностью цинкуемых изделий обуславливает достаточный массоперенос цинка путем поверхностной диффузии цинка с поверхности частиц порошка при контакте поверхности изделия с порошком. При этом на поверхности изделий формируется качественное покрытие из δ -фазы. Высокая скорость цинкования метизов на этих порошках происходит при достаточно низких температурах 380-400°C.

Постановка и проведение эксперимента

Описание эксперимента

Для изучения процесса термодиффузионного цинкования через паровую фазу был проведён эксперимент по цинкованию стальной полосы из стали Ст3 в герметичном контейнере. Из контейнера предварительно откачивали воздух до остаточного давления 10-3 атм и заполняли аргоном с избыточным давлением

0,05±0,1 атм. Стальную полосу толщиной 3мм, шириной 30 мм и длиной 400 мм помещали в контейнер в вертикальном положении. Нижняя часть полосы на 40 мм была погружена в насыщающую смесь состава 10 % Zn и 90 % Al₂O₃. Контейнер с содержимым помещали на разогретую электропечь с температурой поверхности 650°C. После выдержки в течение 1 часа в контейнере установилось распределение температуры. Время выдержки в установившемся режиме – 2 часа. Контроль температуры в различных зонах по высоте контейнера осуществляли с помощью выдвигной термопары через 10-15 минут.

Результаты эксперимента

Исследование толщины покрытия по длине стальной полосы магнитным толщиномером и металлографическим методом показали необычную зависимость толщины покрытия от температурных зон в контейнере. Нижняя часть полосы, погружённой в насыщающую смесь, имеет толщину покрытия в пределах 180±200 мкм. На участке полосы длиной 190 мм, вдоль которого температура выдержки составляла от 550°C до 450°C, цинкование отсутствовало. На следующем участке полосы, нагретом до температур 430°C-400°C, толщина покрытия увеличивалась от 20 мкм до 50 мкм в середине участка и далее снижалась до 10 мкм в конце. На конце полосы длиной 50-60 мм, где температура прогрева составляла от 390°C до 360°C, наблюдается слабое цинкование толщиной 5±10 мкм и конденсация цинка в виде порошка. Интенсивная конденсация цинка в виде порошка также происходила на крышке контейнера и в верхней части внутренних стенок контейнера. Отсутствие цинкования в температурной области 450±550°C можно объяснить следующим образом. Равновесное давление насыщенных паров цинка, необходимое для начала конденсации (без учета необходимого пересыщения), в температурном интервале 450±550°C меняется с 0,341 до 4 мм рт.ст. Так как в контейнере имеются более холодные области, где равновесное давление паров значительно ниже, то конденсация паров происходит в зонах с более низкими температурами, то есть происходит постоянный отток паров цинка из зоны нагрева 450±550°C, где упругость паров цинка не успевает достичь равновесного значения.

Применяя тот же самый порошок для цинкования, образцы из стали 25 и 45 были обработанными во вращающейся печи по различным режимам. При низкой температуре цинкования, 320- 350 °C диффузионный слой состоит только из α – фазы /твердого раствора Zn в α –Fe. При проявлении 3% раствором HNO₃ диффузионный слой представляет светлой, слабо проявляющейся зоной, результаты приведены на рисунке 6.

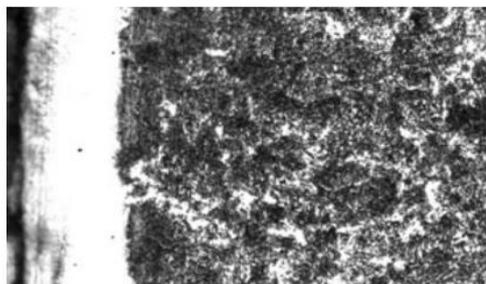


Рисунок 6 – Микроструктура стали 45 после цинкования при 320 °C в течении 15 мин×200

При более высокой температуре цинкования над α – фазы получается узкий темный слой Г-фазы. Из-за диффузии железа, его содержание в ней достигает 21-28 %. Таким образом она является поставщиком железных атомов для формирующийся сверху слой из δ – фазы, результаты представлены на рисунках 7 и 8.

Эта фаза имеет столбчатую структуру и содержит с 7,0 до 11,5 % цинка. Над ней наблюдается ζ-фаза, содержащая только около 6 % железа.

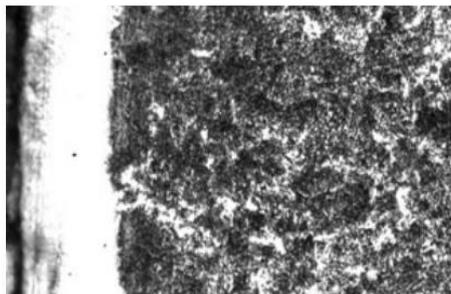


Рисунок 7 – Микроструктура стали 45 после цинкования при 320 °С в течении 150 мин×200



Рисунок 8 – Микроструктура стали 45 после цинкования при 405 °С в течении 150 мин×200

Обсуждение результатов эксперимента

Твердофазное цинкование стали в порошке специально обработанного цинка, при температуре 320-350 °С позволяет получать на поверхности сталей 25 и 45 слой, состоящий только из твердого раствора Zn в α -Fe.

2. При цинковании при температуре 405 °С, полученные слои состоят последовательно из α -, Γ -, δ - и ζ - фаз, как при цинковании в расплаве цинка.

3. Полученные слои равномерные и имеют хорошее сцепление с металлической основой. Предложенный метод цинкования является перспективным для цинкования крепежных изделий с мелькой резьбой.

Диффузионное цинкования сталей в нанокристаллизованных порошках цинка с предварительной пластической деформацией

Известно, что пластическая деформация приводит к повышению дефектности кристаллической структуры металлов и сплавов. В пластически деформированных металлических поверхностях изменяются физические и физико-химические характеристики металлов в сравнении с недеформированными слоями.

Влияние структурных дефектов кристаллической решетки на диффузию в металлах детально рассмотрено в фундаментальных работах Конобеевского С.Т., Пинеса Б.Я., Гегузина Я.Г. в середине прошлого века. Так, например С.Т.Конобеевский показал, что в деформированном тонком слое меди коэффициент диффузии никеля в медь возрастает более чем в 1000 раз.

В многочисленных работах по влиянию пластической деформации на диффузию в чистых металлах и твердых растворах замещения показано значительное повышение эффекта ускорения диффузионной подвижности с понижением температуры деформации.

Нанесение цинковых покрытий на поверхность металлических материалов придаёт им высокие антикоррозионные свойства, а также улучшают эксплуатационные свойства изделий.

Однако традиционно применяющиеся для этих целей технологии обладают существенными недостатками:

– покрытия, получаемые при электролитическом оцинковании обладают низкой износостойкостью и недостаточной прочностью сцепления с подложкой;

– покрытия, получаемые оцинкованием в расплаве - дороги и непостоянны по толщине;

– диффузионные покрытия, хотя и являются наиболее качественными из всех, но нуждаются в длительном термическом цикле, что негативно сказывается на стоимость таких покрытий.

Из литературных данных известно, что на образование и рост цинкового покрытия существенное влияние оказывают такие факторы как шероховатость поверхности, наклеп поверхностного слоя и близлежащих зерен, физико-химические характеристики порошковой насыщающей смеси.

На практике, в некоторых случаях, оцинкованию подвергаются детали машин, прошедшие предварительную пластическую и/или механическую обработку, например метизы, детали контактной сети и т.д. Поверхностные слои деталей перед оцинкованием имеют сложно-напряженное состояние, заключающееся в наличии пластически деформированных участков, наклёпанных или растянутых, что в свою очередь приводит к образованию в сформированных покрытиях неоднородных напряженных структурных зон, имеющих разные прочностные характеристики, как в самом покрытии, так и в переходном слое.

Диффузионные процессы в сплавах, прошедших предварительную поверхностную пластическую деформацию в настоящее время остаются должным образом не изученными, т.к. процесс диффузионного насыщения протекает в условиях, когда насыщаемая поверхность находится в сильно неравновесном состоянии, с повышенной плотностью дислокаций и других дефектов кристаллического строения.

Очевидно, что предварительная пластическая деформация должна способствовать диффузионному насыщению углеродистых сталей цинком за счет того что на процесс диффузии в металлах и сплавах оказывают напряжения, обусловленные, например, действием внешней нагрузки или фазовыми превращениями, а также наличием пластически деформированных участков [Конобеевский]. Из теории Конобеевского вытекает, что в ряде случаев упруго-пластические деформации создают восходящую диффузию, которая при достаточно низких температурах вызывает рост флуктуаций концентрации вплоть до концентрации, соответствующей новой фазе. Предварительная пластическая деформация, связанная с образованием и движением разного рода дефектов в кристаллической решетке, должна оказывать существенное влияние на подвижность атомов и диффузию цинка в насыщаемую стальную подложку в частности. Однако экспериментального подтверждения этому факту в исследованиях Российских и зарубежных авторов не встречается.

В зарубежной литературе [Holt, D. L. Dislocation cell formation in metals [Text] / D. L. Holt // J. Appl. Phys. – 1970. – v. 41. – P. 3197-3202., Z.L. Wang: Materials Today (2004), p.26] и др. утверждается, что увеличение шероховатости при насыщении приводит к сильному повышению скорости насыщения, но детального объяснения этого факта не дается. При этом также, в литературе отсутствует глубокий анализ причин интенсификации диффузии цинка. В частности не разделено влияние повышения контактной площади за счет увеличения параметра шероховатости и влияния образовавшихся дефектов кристаллического строения.

При термодиффузионном цинковании предварительно пластически деформированных деталей, одновременно с диффузионными процессами насыщения протекают процессы, сопровождающие отжиг и низкотемпературный рекристаллизационный отжиг, в результате чего резко ускоряются процессы диффузионного насыщения поверхности цинком. Надежных теоретических обоснований таким процессам, до сих пор не получено.

Интенсификация диффузии в углеродистых сталей планируется достичь за счет предварительной поверхностной пластической деформации и одновременной рекристаллизации зерен в процессе термодиффузионного цинкования в модифицированных порошковых смесях.

Диффузионное цинкование сталей в модифицированном порошке цинка с нанокристаллической структурой поверхности частиц порошка осуществляется в широком температурном интервале ($400\div 700^{\circ}\text{C}$), который перекрывает температуры рекристаллизации низколегированных сталей после холодной пластической деформации. В отличие от других способов цинкования процесс начинается с образования твердого раствора цинка в железе, толщина которого достигает до 100 мкм и превышает толщину интерметаллических фаз (R.G.Galin, N.A. Shaburova, D.A. Zakharyevich. Thermal Diffusion Galvanizing in Ferriferous Zinc Powder. Materials Science Forum. 2016. Vol. 870, pp. 129-134). Применение такого порошка в качестве насыщающей среды для диффузионного цинкования позволяет количественно регулировать массоперенос цинка к насыщаемой поверхности и исследовать влияние цинка на процессы возврата, полигонизации и рекристаллизации. Возможность проведения диффузионного цинкования при температурах ниже и выше температурного интервала процесса рекристаллизации (т.е. полного снятия остаточных напряжений в металле) позволяет более детально исследовать механизм влияния остаточных напряжений в поликристаллическом материале на диффузионную подвижность атомов цинка.

Повышенные эксплуатационные свойства, обусловленные структурными особенностями, показаны на примере исследования коррозионных свойств и износостойкости новых покрытий [7-8]. Однако отсутствие четкого представления о механизме формирования диффузионного цинкового покрытия с использованием модифицированного порошка цинка затрудняет масштабное освоение новой технологии и, в первую очередь, для расчета технологических параметров вновь создаваемого оборудования. Как показал опыт промышленной эксплуатации технологии при многократном использовании порошка при термодиффузионном цинковании происходит легирование железом. В данной работе проведены структурные исследования формирования диффузионных цинковых покрытий полученных в наноструктурированных порошках цинка легированных железом.

Материал и оборудование эксперимента

Исходные образцы представляли собой диски диаметром 36 мм толщиной 3мм из стали 20. Цинкование проводилось на установке термодиффузионного цинкования в соответствии с ГОСТ Р 9.316-2006 при температурах 400, 430 $^{\circ}\text{C}$. Длительность обработки варьировались от 0,5 до 2 часов. Термодиффузионное цинкование проводилось с использованием модифицированного порошка цинка изготовленного в соответствии с ТУ 1721-001-51453849-2001 и патентом РФ №2170643 «Модифицированный порошок цинка» после многократного использования. Составы используемых порошков приведены в таблице 1. Внешний вид исходного сырья и порошков разного состава показан на рисунке . 9.

Таблица 1 – Состав порошков, используемых для цинкования

| Наименование | Состав, мас.% |
|--------------|--------------------------|
| 1 | 92.0%Zn, 8% ZnO |
| 2 | 0.1% Fe, 91.9%Zn, 8% ZnO |
| 3 | 0.5% Fe, 91.5%Zn, 8% ZnO |
| 4 | 2% Fe, 90.0%Zn, 8% ZnO |

Примечание: Содержание железа в порошках определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 Duo

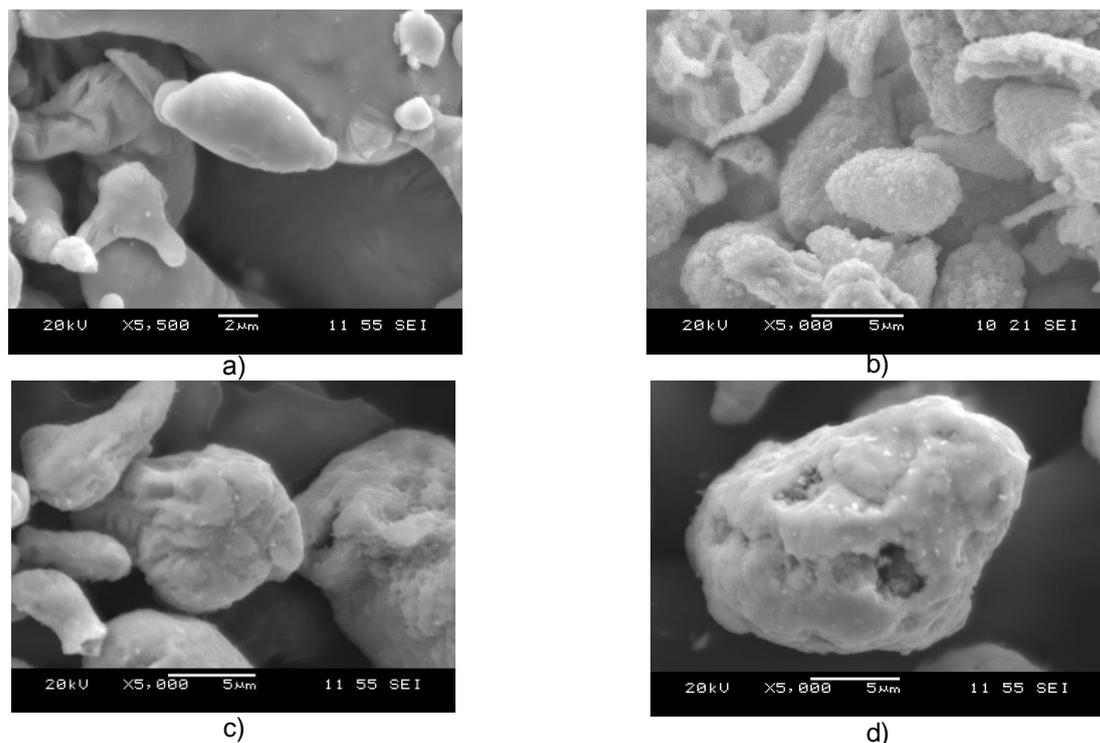


Рисунок 9 – Частицы цинкового порошка (электронная микроскопия):
 а – сырье; б – порошок 1 (92 мас.% Zn); с, d – порошок 4 (2% Fe, 90.0%Zn, 8% ZnO)

Для исследования состава и структуры использовался растровый электронный микроскоп JEOLJSM-6460LV, оснащенный химическим анализатором и оптический микроскоп AxioObserverD1m. Микротвердость определяли на микротвердомере FM-800.

Результаты и их обсуждение

При временах цинкования до 2-х часов рост слоя железозинковых фаз (далее – покрытия) происходит приблизительно по линейному закону, скорость роста практически не зависит от типа порошка. Исследование состава и микроструктуры цинкового покрытия проводили на поперечных шлифах. На растровом электронном микроскопе проводился точечный химический анализ нетравленных шлифов вдоль линии, перпендикулярной поверхности. На основании полученных данных строились графики распределения цинка в слое покрытия, по которым в соответствии с фазовой диаграммой Fe-Zn определялся фазовый состав покрытия по толщине (рис.10).



Рисунок 10 – Микроструктура оцинкованного слоя изделий, x100

Фазовый состав покрытий также не зависит от состава порошка, оно содержит прилегающий к стальной подложке тонкий (5-10 мкм) слой Γ -фазы, остальная часть покрытия состоит из δ -фазы. В то же время наблюдаются отличия в составе стальной подложки прилегающей к границе покрытия. С увеличением содержания железа в порошке происходит рост толщины слоя твердого раствора цинка в железе, для

образца, оцинкованного в порошке 4, толщина этого слоя достигает 80 мкм, что превышает толщину образованного слоя железозинковых фаз.

Известно, что твердый раствор цинка в железе имеет повышенную микротвердость по сравнению со стальной основой. В связи с этим, для уточнения результатов определения толщины твердого раствора методом химического микроанализа, были проведены измерения микротвердости на поперечных шлифах полученных покрытий. На рисунке 5 показаны результаты измерений для образца 4 вместе с данными химического микроанализа. Видно, что по всему слою подложки с конечной концентрацией цинка микротвердость превышает ее значение для стальной основы.

Еще одним подтверждением образования протяженной области твердого раствора цинка являются результаты наблюдений травленного шлифа покрытия в оптическом микроскопе. Известно, что область твердого раствора проявляется на таких изображениях как область менее других подверженная травлению. Действительно на изображении шлифа покрытия наблюдается светлая область, прилегающая к границе покрытия со стороны подложки и простирающаяся до 100 мкм, что согласуется с результатами химического микроанализа шлифов и измерений микротвердости.

Таким образом, при увеличении содержания железа в порошках происходит существенное увеличение глубины твердого раствора цинка в стальной подложке. Согласно данным [Jonathan S., Dohie J.R. Cahoon, W.F. Caley. // Journal of phase equilibria and diffusion. Vol. 28 #4. 2007. P/ 322-327.] решеточный коэффициент взаимной диффузия для цинка $D_L=5 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$, зернограничная же диффузия цинка в $\alpha\text{-Fe}$ описывается аррениусовским выражением

$$D_{gb}=0.00328e^{(-162000/RT)} \text{ м}^2/\text{с}, \text{ (что для } 400^\circ\text{C составит } 9.8 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}).$$

Экспериментально авторы [Jonathan S., Dohie J.R. Cahoon, W.F. Caley. // Journal of phase equilibria and diffusion. Vol. 28 #4. 2007. P/ 322-327.] утверждают, что после 96 часов отжига диффузионного цинкового покрытия при 400°C получили слой твердого раствора Zn в α -фазе толщиной 15 мкм.

Учитывая, что глубина проникновения диффундирующего элемента зависит от времени как:

$$x \approx 2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии элемента, τ – время диффузии.

Используя приведенные выше коэффициенты диффузии можно рассчитать толщину твердого раствора в α -фазе, которая могла бы образоваться диффузионным путем в наших экспериментах. Подставив исходные данные (т.е. температура 400°C , время 1.5 часа) в выражение * получим, что в отсутствие зернограничной диффузии цинк может проникнуть в железо лишь на 10^{-3} мкм, а за счет зернограничной диффузии на 4.6 мкм.

Экспериментальные же данные показывают глубину проникновения в заданных условиях 18 мкм при использовании порошка 2 (т.е. гипотетически коэффициент диффузии составляет порядка $1.5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$).

Таким образом, наблюдаемые значения глубины твердого раствора нельзя объяснить только как результат диффузии цинка. Полученные результаты свидетельствуют об изменении механизма цинкования при использовании наноструктурированного порошка цинка, легированного железом в процессе эксплуатации. Как видно на микрофотографиях частиц порошков, частицы насыщенные железом имеют морфологию, отличающуюся от частиц исходного порошка. Поверхность таких частиц отличается отсутствием характерной для исходных частиц рыхлой структуры, обусловленной наличием наноструктурированного слоя цинка. Именно этот слой предохраняет частицы исходных порошков от спекания и прилипания.

По видимому, наряду с парофазным переносом, преобладающим при цинковании в исходных порошках, при насыщении железом становится возможным припекание

частиц порошка с высоким содержанием железа к поверхности покрываемого изделия, что обуславливает увеличение толщины слоя твердого раствора при неизменной скорости роста слоя железозинковых фаз. Об этом же свидетельствует немонотонный характер изменения концентрации цинка по толщине твердого раствора.

Выводы по результатам исследования.

1. Толщина твердого раствора цинка в α -фазе растет с увеличением содержания железа в порошке.
2. Скорость роста слоя железозинковых фаз покрытия практически не зависит от содержания железа.

Заключение

При использовании насыщающих смесей производства ООО «ВИКА-ГАЛ» единственным механизмом формирования термодиффузионного цинкового покрытия остается диффузия цинка с поверхности частиц на поверхность изделия и регулирование процесса достигается небольшим набором параметров (температура и длительность контакта изделий с насыщающей средой). Исключение из технологии трудноуправляемых процессов испарения и конденсации позволяет существенно повысить технологичность процесса термодиффузионного цинкования в порошках контактным способом и полностью определить процесс как твердофазное цинкование [14-48]

Список литературы:

1. R. Galin, Composite powder material based on the system of Zn-ZnO-an effective raw material for thermodiffusion zinc plating of metallic products, in: Proc. 4th Int. Cong. "Mechanical engineering technologies '04", МТ'2004, Technical university Varna, Bulgaria, 5 (2004) 37-38.
2. А.Г. Тюрин, Р.Г. Галин. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости термодиффузионных цинковых покрытий // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2005. Т. 41. №5. с. 508 – 514. (
3. R. Galin, I. Atanasova, S. Fiskuchev, Solid-phase zinc plating, in: Proc. Int. Scientific Conf. "UNITECH'06", Bulgaria, Gabrovo, 2 (2006) 222-226.
4. R.G. Galin, I. Atanasova, S. Fiskuchev, Equipment for thermodiffusion zinc coating. Capacities and prospects, Machine, technologies, materials, 2-3 (2007) 146-148.
5. Пат. 2383413. Российская Федерация, Модифицированный порошок цинка для термодиффузионного цинкования, способ нанесения и муфта с термодиффузионным цинковым покрытием [Текст] / Галин Рашит Галимович (RU), Марков Дмитрий Всеволодович (RU), Прилуков Сергей Борисович (RU), Ладыгин Сергей Александрович (RU), Осинцев Александр Николаевич (RU), Данилов Владимир Александрович (RU), Демидова Ольга Владимировна (RU); заявители и патентообладатели ОАО "Первоуральский новотрубный завод" (RU), ООО "Вика-Гал" (RU). — № 2008135145/02, заявл.: 01.09.2008 ; опубл. 10.03.2010 Бюл. № 7.
6. Р.Г.Галин, Д.А.Захарьевич, С.В.Александров, О.В.Демидова, М.В.Фоминых. Упрочняющие цинковые покрытия для резьбовых соединений // Упрочняющие технологии и покрытия, 2014, №6. С. 24-29.
7. Галин Р.Г., Гумеров А.Г., Султанов М.Х., Захарьевич Д.А., Бирюков А.И. Коррозионная стойкость термодиффузионных цинковых покрытий в сероводородсодержащих средах // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2014. № 1 (95). С. 86-92.
8. R.G. Galin, N.A. Shaburova, D.A. Zakharyevich. Thermal Diffusion Galvanizing in Ferriferous Zinc Powder. Materials Science Forum. 2016. Vol. 870, pp. 129-134. (<http://www.scientific.net/MSF.870.129>)
9. R.G. Galin, D.A. Zakharyevich, S.V. Rushchits. Formation and Structure of Diffusional Zinc Coatings Formed in Nanocrystallized Zinc Powders. 2016. Materials Science Forum. Vol. 870. pp. 404-408.

10. SIMULATION AND CALCULATION OF TEMPERATURE DISTRIBUTION IN ROLL FITTINGS' GUIDES IN CONTACT WITH THE ROLLED STRIP / N.Sh. Tyuteryakov, R.R. Dema, S.P. Nefed'ev // *Procedia Engineering* Volume 150, 2016, Pages 667–673 2nd International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2016) (DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.075).
11. MODELING OF A THERMAL MASSIVE BODY DEPENDING ON THE COOLING LIQUID VOLUME, AS EXEMPLIFIED BY ROLLS FOR A HOT-ROLLING MILL /A.N. Vorozhishchev, R.R. Dema, T.V. Kazakova // *Procedia Engineering*, Volume 150, 2016, Pages 1007–1012. 2nd International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2016) (DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.154).
- 12 E.V. Proskurkin, N.S.Gorbunov, Galvanizing sherardizing and other zinc diffusion coatings, Technicopy, Stonehouse, UK, 1975.
- 13 N.I. Sotskov, I.A. Boyko, O.I. Ol'shanskaya, Prospects for the use of thermal diffusion galvanizing to protect the high-strength fasteners from corrosion cracking, *Industrial Construction*, 5 (1992) 43-49. (Rus)
- 14 R. Galin, Composite powder material based on the system of Zn-ZnO-an effective raw material for thermodiffusion zinc plating of metallic products, in: Proc. 4th Int. Cong. "Mechanical engineering technologies '04", MT'2004, Technical university Varna, Bulgaria, 5 (2004) 37-38.
- 15 R. Galin, I. Atanasova, S. Fiskuchev, Solid-phase zinc plating, in: Proc. Int. Scientific Conf. "UNITECH'06", Bulgaria, Gabrovo, 2 (2006) 222-226.
16. R.G. Galin, B.B. Khina, Phase formation mechanism during pack galvanizing of steels in a pretreated zinc powder, in: Abs. 4th International Workshop «Diffusion and difusional phase transformations in alloys», (2007) 2–4.
17. R.G. Galin, I. Atanasova, S. Fiskuchev, Equipment for thermodiffusion zinc coating. Capacities and prospects, *Machine, technologies, materials*, 2-3 (2007) 146-148.
- 18 R.G. Galin, V.A. Danilov, O.V. Demidova, RF Patent 2383413 (2010).
19. R.G. Galin, D.A. Zakharyevich, D.B. Izergin, RF Patent 2496909 (2013).
- 20 R.G. Galin, RF Patent 2383656 (2010).
- 21 R.G.Galin, D.A.Zakharyevich, S.V.Aleksandrov, O.V.Demidova, M.V.Fominykh, Reinforcing zinc coatings for threaded connections, *Reinforcing technology and coatings*, 6 (2014) 24-29. (Rus)
- 22 A.R. Marder, The metallurgy of zinc-coated steel, *Progress in Materials Science*. 45 (2000) 191-271.
23. J J.R. Nicholls, K.A. Long and N.J. Simms, 4.05 - Diffusion Coatings, in: Shreir's Corrosion, Eds: Cottis Michael Graham Robert Lindsay Stuart Lyon Tony Richardson David Scantlebury Howard Stott, Elsevier, Oxford, 2010, pp. 2532-2555.
24. P. M. Onishi, Y. Wakamatsu, H. Miura. Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Fe-Zn Diffusion Couples, *Trans. of the Japan Institute of Metals*, 15 (1974) 331-337.
25. R.G. Galin, A.G. Gumerov, M.H. Sultanov, D.A. Zakharyevich, A.I. Biryukov, Corrosion of thermodiffusional zinc coatings in hydrogen sulfide-containing media, *Problems of gathering, treatment and transportation of oil and oil products*, 1 (2014) 86-92. (Rus)
26. R.G. Galin, B.B. Khina, Powder environment, technology and "Vika-gal" company equipment for anticorrosive diffusion zinc coatings on steel products, in: Proceedings of International scientific conference "Theory and practice of energy saving thermal processes in engineering", Minsk, (2008) 159-164. (Rus)
- 27.R.G. Galin, RF Patent 2170643 (2001)
28. S. Jonathan, Dohie J.R. Cahoon, W.F. Caley, The Grain-Boundary Diffusion of Zn in α -Fe, *Journal of phase equilibria and diffusion*, 28 (2007) 322-327.
29. B.S. Bokstein, S. Z. Bokstein, A. A. Zhukhovitskii, *Thermodynamics and Kinetics of Diffusion in Solids*, Metallurgiya Publishers, Moscow, 1973.
30. Nefedyev S.P., Dema R.R., Nefedyeva S.A., Yaroslavtcev A.V. Microstructure of cast iron after plasma bleaching // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015. T. 50. № 2.P. 213-216.

31. Nefedyev S.P., Emelyushin A.N., Petrochenko E.V. Investigation of the structure and impact - abrasive wear resistance of coatings of the Fe-C-Cr-Mn-Si system, additionally alloyed with nitrogen // *Welding International*. 2013. Т. 27. № 2. P. 150-153.

32. Нефедьев С.П., Емелюшин А.Н., Петроченко Е.В. Восстановление штоков гидроцилиндров наплавкой износостойкого хромованадиевого покрытия // *Ремонт, восстановление, модернизация*. 2014. № 1. С. 17-20.

33. Нефедьев С.П., Морозов А.Н. Плазменно-порошковая наплавка штоков гидроцилиндров белым износостойким чугуном // *Наука и образование: электронное научно-техническое издание*. 2014. № 5. С. 41-49.

34. Нефедьев С.П., Дема Р.Р., Котенко Д.А. Перспективы применение плазменной закалки для упрочнения дисковых ножей // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Серия: *Металлургия*. 2015. Т. 15. № 1. С. 70-73.

35. Нефедьев С.П., Дема Р.Р., Котенко Д.А. Абразивная и ударно-абразивная износостойкость твердых наплавленных покрытий // *Вестник Южно-Уральского государственного университета*. Серия: *Металлургия*. 2015. Т. 15. № 1. С. 103-106.

36. Нефедьев С.П., Емелюшин А.Н., Петроченко Е.В. Исследование структуры и ударно-абразивной износостойкости покрытий системы Fe-C-Cr-Mn-Si, дополнительно легированных азотом // *Сварочное производство*. 2011. № 10. С. 18-22.

37. Емелюшин А.Н., Петроченко Е.В., Нефедьев С.П., Морозов А.Н. Формирование структуры и свойств зоны сплавления при плазменно-порошковой наплавке покрытия типа 250X15Г20С // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2011. № 3 (35) С. 70-73.

38. Леванцевич М.А., Максимченко Н.Н., Белый А.Н., Дема Р.Р., Кадошников В.И., Нефедьев С.П., Харченко М.В. Адгезионная прочность покрытий, сформированных деформационным плакированием гибким инструментом // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2016. № 6 (138). С. 12-18.

39. Нефедьев С.П., Дема Р.Р., Тютряков Н.Ш., Морозов А.Н., Харченков М.В., Белоцерковский М.А., Леванцевич М.А. Структура зоны сплавления хромомарганцевого покрытия, полученного плазменно-порошковой наплавкой // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2016. № 1. С. 68-72.

40. Проскуркин Е.В., Н.С.Горбунов. Диффузионные цинковые покрытия. Москва, Металлургия, 1972, с.247.

41. Galin R: Composite powder material based on the system of Zn-Zno-an effective raw material for thermodiffusion zinc plating of metallic products, Proc.4th Int.Cong. "Mechanical engineering technologies '04", MT'2004. 23-25.September 2004, Technical university Varna, Bulgaria, Mechanical engineering technologies '04,Vol.5, (2004) p.37-38

42. Galin R, Atanasova I, Fiskuchev S: *Solid-phase zinc plating*, Proc.Int. Scientific Conf. "UNITECH'06", Bulgaria, Gabrovo, 24-25 November 2006, Vol 2, p.222-226

43. R.G. Galin, B.B. Khina. Phase formation mechanism during pack galvanizing of steels in a pretreated zinc powder // Abs. 4th International Workshop «Diffusion and difusional phase transformations in alloys». Sofiyivka, Ukraine. 2007. P-2.4 2. P.Г

44 Galin R, Atanasova I, Fiskuchev S: *Equipment for thermodiffusion zinc coiting. Capasite and prospects*; MACHINE,TECHNOLOGIES, MATERIALS.; International Journal, ISSUE 2-3/2007, p.146-148.

45.Модифицированный порошок цинка для термодиффузионного цинкования, способ нанесения покрытия и муфта с термодиффузионным цинковым покрытием. Патент РФ №2383413; /Галин Р.Г., Данилов В.А., Демидова О.В./ Опубл.10.03.2010г.

46. Р.Г.Галин, Д.А.Захарьевич, С.В.Александров, О.В.Демидова, М.В.Фоминых. Упрочняющие цинковые покрытия для резьбовых соединений // *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2014, №6. С. 24-29.

48. Галин Р.Г., Гумеров А.Г., Султанов М.Х., Захарьевич Д.А., Бирюков А.И. Коррозионная стойкость термодиффузионных цинковых покрытий в сероводородсодержащих средах // *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2014. № 1 (95). С. 86-92.