

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЦИНКОВАНИЯ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Прогрессивные технологии нанесения покрытий и, в том числе цинковых, такие например как газотермическое напыление различных видов, обладают рядом преимуществ (высокие технологичность, производительность) перед традиционными способами цинкования, однако не лишены недостатков. Прежде всего, к ним следует отнести неоднородность покрытий из-за большого количества оксидов, высокую пористость, а также недостаточную адгезию, что в целом ухудшает их коррозионные свойства. Несмотря на широкое распространение таких видов коррозионных цинковых покрытий, как гальваническое (ГВЦ), термодиффузионное (ТДЦ) и горячее (ГЦ), их структура остается не до конца изученной.

Целью работы было сравнение структуры и фазового состава Zn-покрытий трех указанных видов: ГВЦ, ТДЦ и ГЦ. Горячее цинкование проводили при температуре расплава 450 °С в ванне состава: Zn – 98 %, Pb – 0,56 %, Al – 0,003 %, Ni – 0,006 %. Примеси: Fe < 0,025 %, Cd < 0,0012 %, Sn < 0,001 %, Cu < 0,01 %. Термодиффузионное цинкование в порошковых смесях проводили в среднем при температуре 400 °С в атмосфере азота (0,1 атм.) в течение 3,5–4 часов. Состав насыщающей смеси: модифицированный порошок цинка (99 % Zn) с размером частиц цинка 10–60 мкм и удельной поверхностью $\leq 0,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Гальваническое покрытие проходило в ванне с электролитом, состоящим из сернокислого цинка – 200 г, сернокислого аммония – 50 г, уксуснокислого натрия – 15 г и воды – 1000 г. Рабочая температура электролита составляла 20 °С, плотность тока – 1,5 А/дм². Цинковый электрод (катод) и защищаемый металл (анод) подключали к внешнему источнику тока.

Покрытия наносили на образцы – свидетели размером 25×10×10 мм из трубных сталей 45, 30Г2, 37Г2Ф и 37Г2С разных групп прочности. Микроструктуру покрытий изучали с помощью световой (Альтами МЕТ 1) и растровой электронной микроскопии (Tescan Vega II XMU с системой энергодисперсионного микроанализа Inca Energy 450), а также рентгеноструктурного анализа (Дифрактометр ДРОН 3).

Структура стали 30Г2 после закалки от 850 °С в воде и отпуска при 500 °С представляла собой сорбит отпуска. В соответствии с диаграммой состояния системы Fe-Zn (рис. 1, а) и литературными данными [1–3], при

температуре цинкования (450 °С) в горячем цинковом покрытии (рис. 1, б) присутствовали следующие фазы: α -фаза – твердый раствор цинка в α -железе с широкой областью гомогенности (100, 95,5 и 47,07 % Fe соответственно в точках 1, 2 и 10); кубическая Γ -фаза состава $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ в виде очень тонкого темного слоя (26,83 и 22,93 % Fe в точках 5 и 11) и кубическая фаза Γ_1 ($\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ с 9,23 % Fe – точка 3), далее следовал слой δ_1 -фазы (FeZn_{10} с 7,42 % Fe – точка 4) столбчатого строения. Следующий наиболее толстый слой покрытия содержал хрупкую ζ -фазы, имеющую моноклинную кристаллическую решетку (6,43 и 5,66 % Fe – точки 6 и 8). Самый богатый цинком поверхностный слой представлял собой η -фазу (FeZn_7) переменного состава (0,24 и 0,17 % Fe в точках 7 и 9), что несколько превышало пределы растворимости, указанные в работе [3]. В целом химический состав фаз соответствовал.

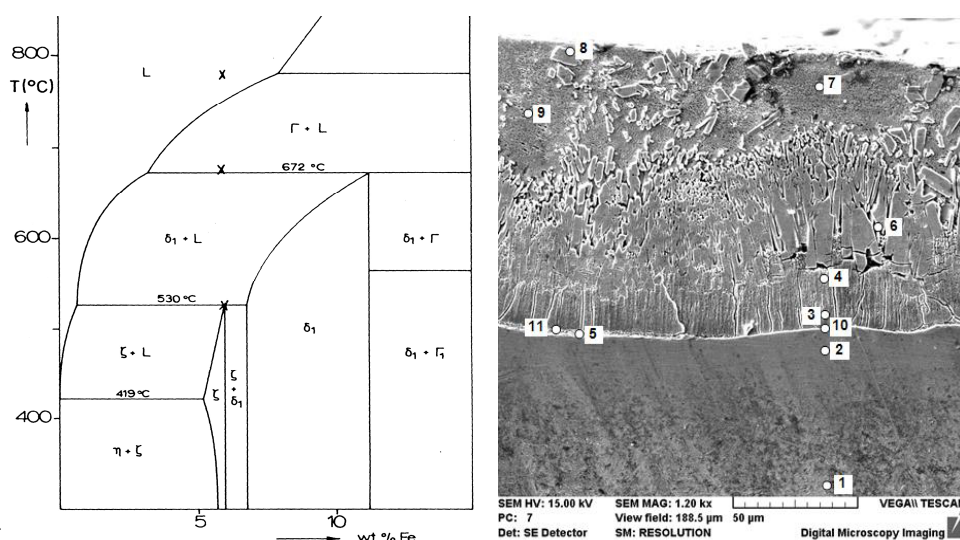


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы Zn–Fe [1] (а) и микроструктура горячего цинкового покрытия (б)

Методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА) на дифрактометре ДРОН-3 в Co-K_α -излучении с использованием фильтра β -излучения были исследованы гальваническое и термодиффузионное цинковые покрытия. На дифрактограмме гальванического цинкового покрытия выявлены линии η -фазы состава FeZn_7 . Структура термодиффузионного цинкового покрытия состояла из фаз Γ и Γ_1 составов $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ и $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$, имеющих сложную кубическую решетку, и δ_1 -фазы состава FeZn_{10} с гексагональной кристаллической решеткой (рис. 1). Кроме того, в покрытии были выявлены нитриды Fe_3N [2], образовавшиеся, очевидно, в результате диффузии азота из атмосферы печи в сталь при цинковании.

Из трех выбранных технологий ГВЦ-покрытия были наиболее тонкими (~20 мкм), толщина покрытий, полученных методом ТДЦ, составила ~40 мкм, ГЦ – ~100 мкм. Существенного отличия структуры и толщины Zn-покрытия внутри одной технологии нанесения на сталях разного состава не выявлено.

Результаты измерения микротвердости на поперечных шлифах образцов приведены в табл. Так же как и толщина покрытий, твердость одного типа покрытия незначительно изменялась при переходе от одной марки стали к другой. Более твердыми оказались термодиффузионные покрытия вследствие более глубокого проникновения атомов цинка в решетку железа, произошло и большее насыщение этим элементом, и большее упрочнение α -твердого раствора в стали, а также вследствие упрочнения покрытия нитридами железа (табл. 1).

Таблица 1

Микротвердость цинковых покрытий

Материал		Группа прочности	Микротвердость покрытия, HV _{0,1}		
№ режима ТО	Марка стали		ГВЦ	ТДЦ	ГЦ
1	30Г2	М	43	408	56
2	37Г2Ф	Е	47	402	57
3	45	Д	48	389	58
4	30Г2	Л	48	413	58
5	37Г2С	К	47	392	57

Выводы

1. Горячее Zn-покрытие имеет наибольшую толщину (~100 мкм) и состоит из нескольких слоев: Γ , Γ_1 , δ_1 , ζ и η -фаз с разным содержанием цинка, что в целом согласуется с фазовой диаграммой Fe-Zn. Термодиффузионное покрытие более насыщено цинком и состоит из фаз Γ , Γ_1 и δ_1 , а также упрочняющую фазу Fe_3N . В состав гальванического покрытия входят η -фаза.

2. Горячее и гальваническое цинковые покрытия имеют низкую твердость в отличие от термодиффузионного, твердость которого на порядок выше, что обусловлено присутствием в нем нитрида Fe_3N .

Список использованных источников

1. Gellings P.J., de Bree E.W., Gierman G. Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds // Z. Metallkde, 1979. Bd 70. № 5. P. 315–317.

2. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ : учеб. пособие для вузов. – 3-е изд. доп. и перераб. М.: «МИСИС», 1994. 328 с.

3. *Вол А.Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М.: ГИФМЛ, 1962. 982 с.