



УДК 621.785.52

Поступила 18.06.2013

Н. И. УРБАНОВИЧ, В. М. КОНСТАНТИНОВ, И. А. БАСАЛАЙ, К. Э. БАРАНОВСКИЙ, БНТУ,  
Г. П. ГОРЕЦКИЙ, ФТИ НАН Беларуси, А. И. ГАРОСТ, БГТУ, Д. В. ГЕГЕНЯ, БНТУ

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПАРАМЕТРА И ЕГО ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НА ТОЛЩИНУ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ, СТРУКТУРУ ПРИ ТЕРМОДИФФУЗИОННОМ ЦИНКОВАНИИ В ПОРОШКОВЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ЦИНСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА – ГАРТЦИНКА

*Установлено, что повышение температуры и продолжительности времени выдержки при термодиффузионном цинковании в порошковой среде гартцинк- $Al_2O_3$  приводит к росту толщины слоя и размеров образцов. Рост толщины покрытия за счет  $\delta_{1k}$ -компактной фазы, имеющей мелкокристаллическую структуру, происходит в диапазоне 400–500 °С, при этом наиболее интенсивный рост слоя внутрь образца – за счет увеличения  $\delta_{1k}$ -компактной фазы после 3-часовой выдержки.*

*It is showed that an increase of temperature and duration of holding time at termodiffuznom galvanizing in powder medium garttsink- $Al_2O_3$  leads to the layer thickness and the size of the samples growth. Coating thickness increases due to  $\delta_{1k}$ -compact phase having a fine crystalline structure, is in the range of 400–500 °С, with the most intensive growth of layer inside the sample due to the increase of  $\delta_{1k}$ -compact phase after 3 h-exposure.*

В промышленных масштабах процесс диффузионного цинкования осуществляют горячим (жидкостенным) методом или в порошкообразных средах. Отметим, что из цинковых покрытий наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные термодиффузионным способом в порошковых средах. Они прекрасно выдерживают механические нагрузки, устойчивы к воздействию высоких температур [1]. Для термодиффузионного цинкования в порошковых смесях используют порошок цинка, который относительно недорогой, но в Республике Беларусь он не производится. В то же время на имеющихся участках по горячему цинкованию предприятий Республики Беларусь образуется цинксодержащий отход – гартцинк, содержание цинка в котором составляет около 80%, остальное – оксиды кремния и кальция.

В работах [2, 3] установлено, что измельченный гартцинк может быть использован вместо порошкового цинка для цинкования стальных изделий. Также представлены результаты исследования по влиянию количества гартцинка в насыщающей смеси на толщину цинкового слоя, изменения размеров и массы образцов после термодиффузионной обработки, которые показали, что повышение содержания гарт-

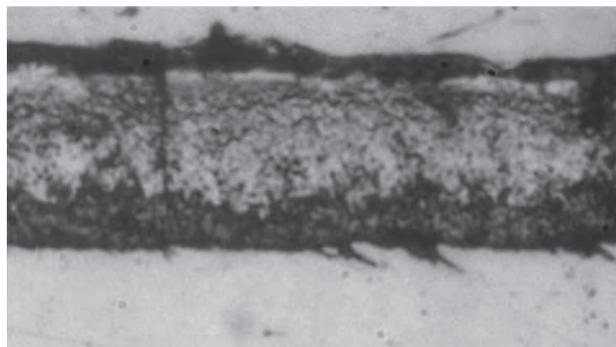
цинка в смеси приводит к увеличению толщины покрытия. Оно происходит несколько медленнее, но при этом формирование цинковых слоев идет внутрь образца, что имеет весьма важное значение для сохранения геометрических размеров, особенно для резьбовых поверхностей.

Известно, что толщина и соотношение фазовых составляющих образующихся промежуточных зон зависят главным образом не только от состава насыщающей среды, но и температуры и времени процесса цинкования.

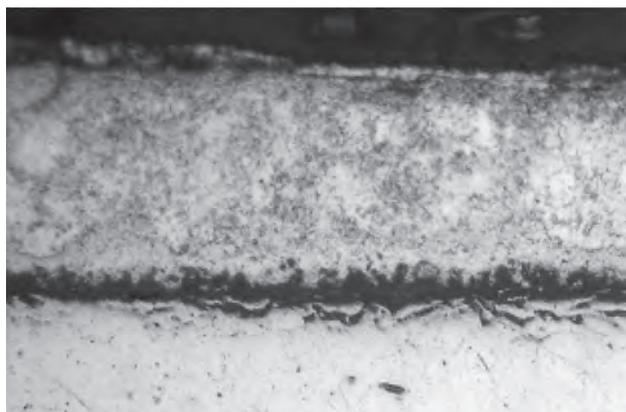
Целью данной работы являлось установление экспериментальных зависимостей температурного параметра процесса, его продолжительности на толщину цинкового покрытия и структуру.

Исследовали влияние следующих температур оцинкования: 400 °С, 450, 500 и 550 °С. В опытах применяли диффузионную смесь, состоящую из 40% гартцинка, 59% оксида алюминия и 1% хлористого аммония. Опыты проводили на образцах в виде пластин из Ст. 3. Термическую обработку осуществляли в муфельной печи.

Микроструктурный анализ цинковых слоев (рис. 1) показал, что покрытие, полученное при 400 °С, состоит из трех слоев, соответствующих



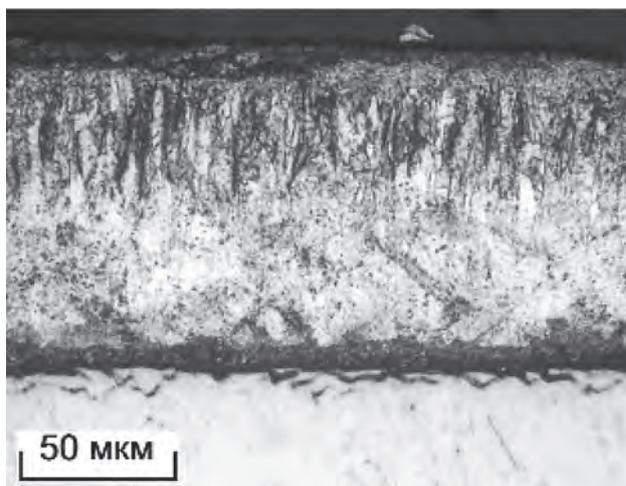
а



б



в



г

Рис. 1. Микроструктура покрытий, полученных в смеси, состоящей из 40% гартцинка, 59%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при различных температурах цинкования: а – 400 °С; б – 450; в – 500; г – 550 °С. x200

$\Gamma$ -,  $\delta_1$ -,  $\zeta$ -фазам,  $\delta_1$ -фаза имеет равноосную структуру. С повышением температуры до 450 °С общая толщина покрытия увеличивается от 40 до 80 мкм. Слой также состоит из  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ -,  $\zeta$ -фаз, при этом толщина слоя увеличилась в основном за счет роста  $\delta_1$ -фазы.  $\delta_1$ -фаза имеет равноосную структуру, а толщина  $\Gamma$ -фазы несколько уменьшилась.

При 500 и 550 °С увеличивается толщина слоя до 135 мкм. В  $\delta_1$ -фазе наблюдается зона столбчатой структуры  $\delta_{1п}$  (зона полисадов), которая примыкает к компактной зоне с равноосной мелкокристаллической структурой  $\delta_{1к}$ . Также наблюдаются две зоны  $\Gamma$ -фазы: светлая, которая представляет собой  $\Gamma_1$ -слой, обозначается формулой  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ , и темная, собственно  $\Gamma$ -фаза, которая обозначается формулой  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ .

Анализ исследований свидетельствует о том, что рост толщины слоя покрытия по мере повышения температуры происходит неравномерно, рост толщины слоя в диапазоне температур 400–450 °С происходит за счет  $\delta_{1к}$ -фазы, имеющей равноосную структуру, а в диапазоне температур 500–550 °С – за счет  $\delta_{1п}$  (зоны полисадов).

На рис. 2 представлена зависимость изменения общей толщины цинкового слоя от температуры химико-термической обработки. Следует отметить, что наращивание слоя в смеси, состоящей из 40% гартцинка, 59%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , носит плавный характер. Менее интенсивный характер наращивания слоя происходит в диапазоне температур 500–550 °С.

На рис. 3 показана зависимость влияния температуры на изменение размеров образцов. Из рисунка видно, что с увеличением температуры тер-

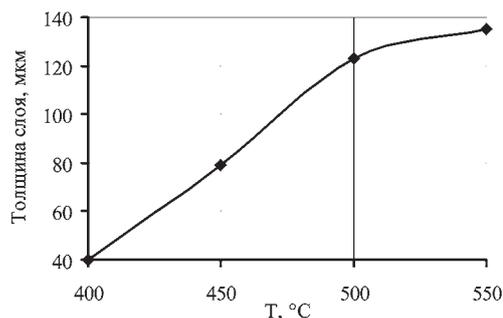


Рис. 2. Влияние температуры насыщения на толщину диффузионного цинкового слоя

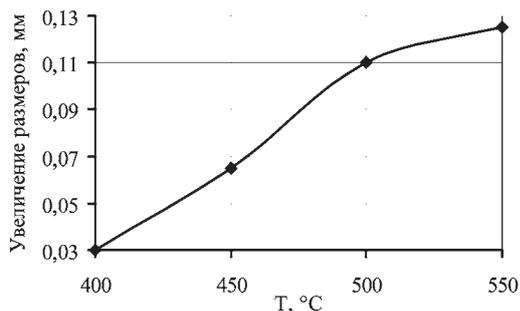


Рис. 3. Влияние температуры насыщения на увеличение размеров образцов

модиффузионного цинкования размер образцов также увеличивается. Необходимо отметить, что при сопоставлении полученных зависимостей толщина цинкового слоя при всех температурах термодиффузионного цинкования в системе гартцинк– $Al_2O_3$  превышает увеличение размера образцов, что свидетельствует о росте слоя внутрь образца.

Таким образом, результаты исследований показали, что повышение температуры термодиффузионного цинкования в системе гартцинк– $Al_2O_3$  приводит к увеличению толщины покрытия. Формирующиеся слои состоят из  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ - и  $\zeta$ -фаз, которые характерны и для цинковых слоев в порошковых средах на основе системы  $Zn-Al_2O_3$  в диапазоне температур 400–550 °C.

Установлено, что рост толщины покрытия происходит за счет  $\delta_1$ -фазы, причем в диапазоне температур 500–550 °C – за счет зоны полисадов  $\delta_{1п}$ -фазы, а в диапазоне 400–500 °C – за счет  $\delta_1$ -компактной фазы.

В опытах по определению влияния продолжительности выдержки на толщину и структуру цинковых покрытий применяли состав диффузионной смеси такой же, как и в представленных выше экспериментах.

Продолжительность выдержки при оцинковании составляла 1, 2, 3, 4 ч, температура – 450 °C. После соответствующей выдержки контейнер с образцами охлаждали на воздухе. Проведенные исследования показали, что длительность выдержки

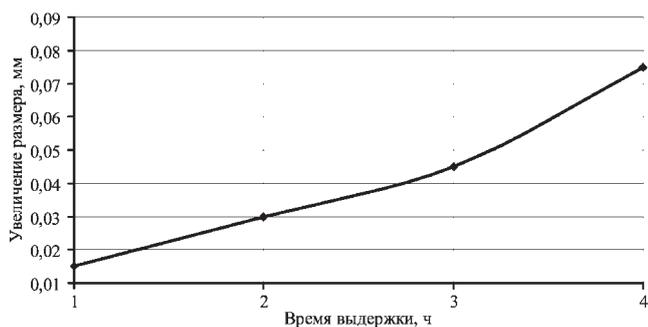


Рис. 5. Влияние продолжительности выдержки при термодиффузионном цинковании в системе гартцинк– $Al_2O_3$  на увеличение размеров образцов



Рис. 4. Влияние продолжительности выдержки при термодиффузионном цинковании в системе гартцинк– $Al_2O_3$  на толщину цинкового слоя

от 1 до 4 ч изменяет толщину цинкового слоя и способствует росту фаз.

Зависимость роста толщины цинкового слоя от продолжительности процесса представлена на рис. 4. Из рисунка видно, что толщина слоя при выдержке в течение 1 ч составила 17 мкм, а при 4-часовой выдержке – 89 мкм. Данная зависимость носит экспоненциальный характер, при этом более интенсивный рост слоя происходит после 3-часовой выдержки.

На рис. 5 показана зависимость увеличения размера образца от времени выдержки. Отмечено, что с увеличением времени выдержки происходит и увеличение размеров образцов.

При сопоставлении полученных зависимостей наблюдается формирование слоев, толщина которых превышает увеличение размеров образца. Более интенсивный рост слоя внутрь образца происходил после 3-часовой выдержки и составил 0,014 мм, т. е. примерно 15% от толщины слоя. Следует отметить, что формирование слоя внутрь образца имеет весьма важное значение для сохранения геометрических размеров, особенно для резьбовых поверхностей.

Микроструктурный анализ цинковых покрытий (рис. 6) показал, что цинковое покрытие состоит из слоев  $\alpha$ -,  $\Gamma$ -,  $\delta$ - и  $\xi$ -фаз.

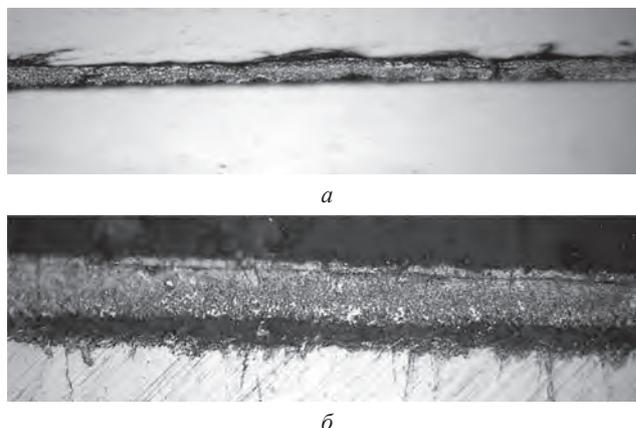


Рис. 6. Влияние продолжительности выдержки при термодиффузионном цинковании в системе гартцинк– $Al_2O_3$  на микроструктуру цинкового слоя: а – 1 ч; б – 3 ч.  $\times 500$

Следует отметить, что рост толщины покрытия с увеличением времени выдержки происходит в основном за счет  $\delta_{1к}$ -фазы, имеющей мелкокристаллическую структуру, которая является наиболее благоприятной и способствует повышению защитных свойств. При этом столбчатые зоны  $\delta_{1п}$ -фазы не наблюдаются.

Таким образом, анализ результатов исследований позволил установить, что повышение температуры и продолжительности времени выдержки при термодиффузионном цинковании в порошковой среде гартцинк –  $Al_2O_3$  приводит к росту толщины слоя и размеров образцов. Формирующиеся

слои состоят из  $\Gamma$ -,  $\delta_1$ - и  $\xi$ -фаз, которые характерны и для цинковых слоев в порошковых средах на основе системы  $Zn-Al_2O_3$ . При этом установлено, что рост толщины покрытия происходит за счет  $\delta_1$ -фазы, причем в диапазоне температур 500–550 °С – за счет зоны полисадов  $\delta_{1п}$ -фазы, а в диапазоне 400–500 °С – за счет  $\delta_{1к}$ -компактной фазы.

Показано, что наиболее интенсивный рост слоя внутри образца происходит после 3-часовой выдержки.

Установлено, что рост слоя происходит за счет увеличения  $\delta_{1к}$ -фазы, имеющей мелкокристаллическую структуру.

### Литература

1. Исакаев Э. Х., Мордынский В. Б., Спектор Н. О. Расширение технологических возможностей способа термодиффузионного цинкования // Сварочное производство. 2009. № 7. С. 46–50.
2. Урбанович Н. И., Комаров О. С., Проворова И. Б., Нисс В. С. Применение гартцинка для цинкования стальных изделий методом термодиффузионного насыщения // Материалы VIII МНТК «Наука – образованию, производству, экономике». Минск, 2010. Т. 1. С. 302.
3. Урбанович Н. И., Комаров О. С., Волосатиков В. И., Лецко А. И. Влияние содержания насыщающего компонента в системе гартцинк- $Al_2O_3$  на толщину покрытия, изменения размеров и массы образцов при термодиффузионном цинковании // Литье и металлургия. 2011. № 2. С. 54–55.