

К ВОПРОСУ СОВМЕЩЕНИЯ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ И ПАССИВИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗДЕЛИЙ

Проведен анализ існуючих методів цинкування, показані переваги дифузіонного покриття з наведенням результатів по оцінці його корозійної стійкості, в тому числі й при пасивуванні.

The analysis of existing methods of drawing of zinc is carried out and advantage diffusion coverings with reduction of results its corrosion stability including is shown at passivation.

В разрабатываемых новых технологических схемах намечено совмещение в одну линию всех процессов нанесения цинкового покрытия, начиная с термодиффузионного цинкования и заканчивая пассивацией и выглаживанием поверхности изделий. Чтобы иметь возможность встроить операцию цинкования в непрерывную линию нанесения защитных покрытий, необходимо, чтобы продолжительность процесса цинкования была минимальной, а сама операция была безотходной и экологически безвредной. С этой целью применяется операция термодиффузионного цинкования.

В настоящее время наиболее распространенными способами нанесения защитных цинковых покрытий является электролитический [1] и способ цинкования в расплаве [2]. Однако эти способы имеют ряд существенных недостатков.

При использовании электролитического способа необходима тщательная предварительная подготовка поверхности изделий, обезвреживание и утилизация сточных вод и ионов цинка.

По данным [2] скорость осаждения цинка из солевого расплава в 200-300 раз превышает скорость осаждения из водных растворов. Однако для осуществления данного способа требуются значительные затраты на оборудование агрегатов, создание герметизированных электролизеров. При цинковании из расплава возникает сложность получения равномерных по толщине покрытий на сложных по конфигурации изделиях, коробление деталей, выделение паров цинка из расплава, изменение количественного состава расплава по мере его выработки.

Защитные цинковые покрытия можно наносить на сталь, чугун методом диффузионной металлизации. Метод исключает образование экологически вредных стоков и выбросов, не требует предварительной подготовки поверхности изделий перед диффузионным покрытием, обеспечивает качественное покрытие как внутренних, так и наружных поверхностей деталей.

Целью настоящей работы было исследование технологического процесса формирования диффузионного слоя, на поверхности стальных изделий из цинкового порошка и исследование коррозионной стойкости

полученных цинковых покрытий.

В технологической цепочке цинкования первой операцией является термодиффузионное насыщение, которое осуществляется в соответствующей установке термодиффузионного цинкования. Термическую обработку образцов, например, из стали 08кп и 45Х осуществляли в печах барабанного типа. Продолжительность нагрева до температуры 400°C составляла 1 час. Образцы из сталей подвергались термодиффузионному цинкованию в среде, содержащей порошок цинка, размерами частиц 75 - 300 мкм. Время выдержки при температуре 400°C изменялось от 30 до 120 минут с целью установления зависимости толщины покрытия от продолжительности выдержки.

Толщину цинкового покрытия определяли на приборе КТГ - 1АМ, с пределом измерения 0 - 50 мкм. Погрешность измерения составляла $\pm 6\%$.

Результаты экспериментов по определению толщины и массы покрытия от продолжительности выдержки термодиффузии цинка при температуре 400°C приведены на рис. 1.

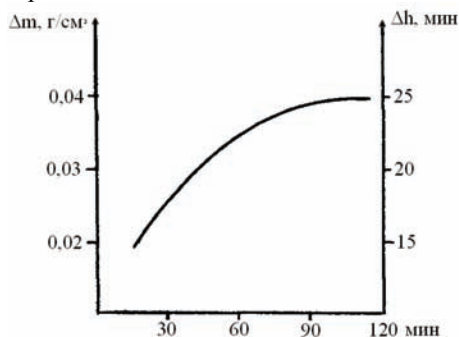


Рис.1. Зависимость толщины и массы цинкового покрытия от продолжительности процесса термодиффузии при температуре 400°C

Состав покрытия после термической обработки в течение 1 часа определяем с помощью рентгенофазового анализа на аппарате Дрон 2.0. Установлено, что покрытие представляет собой интерметаллид железа - цинк переменного состава, в основном FeZn_7 . В работе [3] методом рентгеноструктурного анализа определено, что диффузионное цинковое покрытие, полученное при 380 ... 420°C состоит из Γ - фазы - Fe_5Zn_2 и δ - фазы - FeZn_{10} .

Полученное нами цинковое покрытие однородно по толщине, имеет матовый темно-серый цвет. Покрытие в точности воспроизводит профиль поверхности изделия в целом и отдельных деталей на ней (резьбу, маркировку, тонкий рельеф поверхности). Микротвёрдость покрытий определялась на приборе ПМТ - 3 с усилием на алмазный индентер 0,5Н. Предварительно изготовленные металлографические шлифы в плоскости перпендикулярной профильной оси образца с покрытием, слабо

протравливались.

Значение микротвёрдости определялись по формуле:

$$H_m = \frac{185H \cdot P}{d^2} \quad (1)$$

где: P – рабочая нагрузка на индентер, (Н)

d – диагональ отпечатка, (м^2)

H_m – величина микротвёрдости, (Па)

Микротвёрдость цинкового покрытия на основе интерметаллида FeZn_7 составляла 4500 мПа. О качестве соединения покрытия с материалом основы можно судить по величине микротвёрдости на границе раздела материалов.

Для определения объемной пористости покрытий использовался металлографический метод количественной оценки содержания фазы в структуре материала (метод Глаголева) [4], позволяющей достаточно точно установить уровень значений закрытой пористости по всему сечению слоя.

Результаты исследований по определению пористости диффузионного цинкового покрытия, выполненные под микроскопом МИМ – 7 ($\times 500$) при различных температурах и продолжительности выдержки приведены в таблице 1.

Таблица 1– Зависимость пористости покрытия от режима термообработки

Режим термодиффузии			Пористость	
Среда	t, °С	Время выдержки, ч	Объёмная	Сквозная
Воздух	400	4	15	6
		8	18	8
Воздух	500	4	20	10
		8	19	8

Как видно из таблицы, наилучшая плотность покрытия получается при режиме термодиффузии при 400°С.

Экспериментально установлено, что покрытие имеет отдельные несплошности, поэтому с целью повышения стойкости покрытия против коррозии в технологической цепочке получения качественного цинкового покрытия следующей операцией является пассивация поверхности цинкового покрытия в вибрационном станке в среде керамических шариков и пассивирующего раствора. Для повышения стойкости покрытия против коррозии было опробовано пассивирование покрытий в растворе I, содержащем 150 г/л CrO_3 и 1-5 мл/л H_2SO_4 ($\rho = 1,84$), при температуре 15 – 25 °С в течение 30 сек.

Для оценки коррозионной стойкости диффузионных цинковых покрытий, как с пассивацией поверхности, так и без неё, были использованы ускоренные методы коррозионных испытаний. Коррозионную стойкость цинкового покрытия с пассивацией и без неё рассчитывалась по потере

массы образца и определялась следующим образом [5]:

$$K = \frac{\Delta m}{F \cdot \tau} \quad (2)$$

где: Δm – разница масс образца до и после коррозии,
 F – поверхность, подвергаемая коррозии,
 τ – время.

Испытания проводили для диффузионного цинкового покрытия на образцах из стали 08кп и 45Х. Диффузионные цинковые покрытия были получены цинкованием стали при 400°C и времени 1ч.

Известно, что коррозионные разрушения цинка в водной среде резко увеличиваются при температуре 80°C. Поэтому представляет практический интерес исследование коррозии в условиях циклического нагрева до 100°C.

Экспериментально установлено, что цинковые покрытия на образцах из стали 08кп при испытаниях в условиях циклического нагрева до 100°C в водопроводной воде изменили цвет поверхности через 10 циклов, а на образцах из стали 45Х через 15 циклов испытаний.

Коррозионные исследования проводили по методу измерения потери массы прокорродировавших образцов в водном растворе 5% NaCl и водопроводной воде при температуре 20°C. Образцы из стали 08кп представляли собой прямоугольные пластины, изготовленные из листового материала. Поверхность образцов составляла 400 мм². Промытые, просушенные и взвешенные образцы помещали в отдельные отсеки Ш-образного сосуда с 5% раствором NaCl и водопроводной водой. В раствор погружали 50 -60% поверхности образца, остальная часть находилась над раствором (рис.2),

Таким образом, в каждом Ш-образном сосуде в растворе 5% NaCl и водопроводной воде (30 мл) одновременно при одинаковых условиях испытывались несколько образцов из одного материала. В каждом опыте фиксировали количество раствора в сосуде, массу образцов до и после коррозионных испытаний, время испытаний и поверхность, подвергавшуюся коррозии.

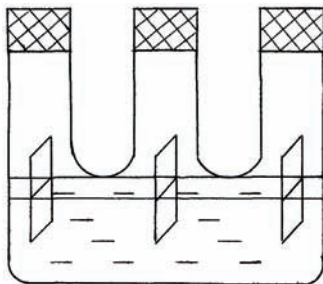


Рис.2. Ячейка для коррозионных испытаний.

отверстие закрывали пробками. Испытания проводились одновременно в двух Ш-образных сосудах

Перевод показателя весовых потерь на показатель Π (коррозионная проницаемость, мм/год) проводили по формуле [5]:

$$\Pi = 8,76 \cdot \frac{\kappa}{\gamma} \quad (3)$$

где: κ – потеря массы,

γ – удельный вес покрытия, равный $7,2 \frac{г}{см^3}$

Испытания коррозионной стойкости диффузионного цинкового покрытия в 5% растворе NaCl при 20°C провели для защитных покрытий, полученных на образцах из стали 08кп без и с пассивацией поверхности. Полученные данные приведены на графике (рис.3).

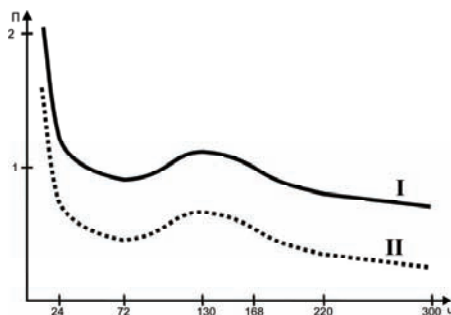


Рис.3. Коррозионная стойкость цинкового покрытия на образцах из стали 08кп в 5% растворе NaCl. I - без пассивации, II - с пассивацией и вибровыглаживанием поверхности покрытия

Наличие максимума на кривой коррозионной стойкости связано с возникновением язвенной коррозии, а повышение коррозионной стойкости покрытия обусловлено образованием защитных оксидных плёнок при пассивации.

Таким образом, за счёт процесса пассивации можно увеличить стойкость цинкового покрытия в агрессивной среде в 1,5 раза.

Коррозионную стойкость покрытий на образцах из стали 08кп в воде при температуре 40°C определяли визуально: по площади, пораженной поверхностной коррозией.

Для сравнения, кроме образцов с термодиффузионным цинковым покрытием запассивированным и неаппассивированным, были взяты образцы из стали 08кп, подвергнутые электролитическому цинкованию.

Исследования коррозионной стойкости различных цинковых покрытий представлены на графике (рис.4).

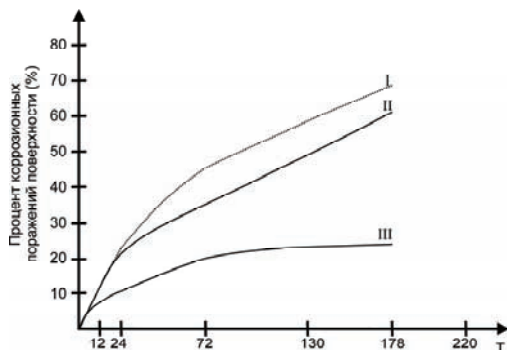


Рис.4. Коррозионная стойкость различных цинковых покрытий на образцах из стали 08кп в водопроводной воде при 40°С. I - электролитическое покрытие, II - термодиффузионное непассивированное, III - термодиффузионное запассивированное.

Сопоставление поведения различных цинковых покрытий показало, что более высокой защитной способностью обладают покрытия термодиффузионные с запассивированной поверхностью. У электролитически оцинкованных покрытий наблюдалось отслаивание.

Таким образом, проведенные исследования показали, что пассивирование оцинкованных образцов значительно повышает их устойчивость против коррозии.

Для изучения электролитических характеристик покрытий и объяснений механизма действия защитной пленки проводилось измерение стационарного потенциала во времени пассивированных и непассивированных образцов в 3% растворе NaCl.

Кривые потенциал-время, представленные на рис.5, показывают, что непосредственно после погружения в раствор NaCl, стационарные потенциалы образцов, пассивированные в растворе, на 80 мВ положительнее непассивированных.

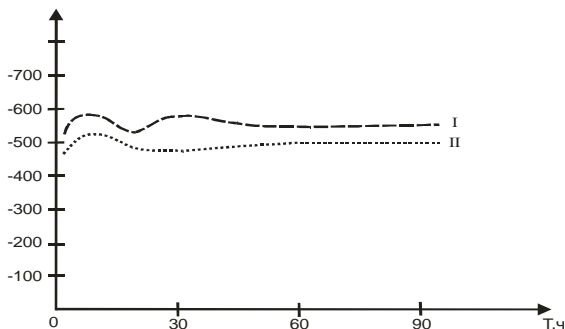


Рис.5. Значимость изменения потенциала во времени термодиффузионного цинкового покрытия в 3% растворе NaCl. I - непассивированные покрытия, II - пассивированные покрытия

Более электроположительные значения стационарного потенциала пассивированных образцов свидетельствует о преимущественном торможении анодного процесса, вызываемого образованием пассивной пленки, в основном на анодных участках, т. е. в порах и отдельных несплошностях покрытия.

Таким образом, предлагаемая технология термодиффузионного цинкования имеет ряд преимуществ:

- детали, подвергаемые насыщению, требуют минимальных затрат на подготовку поверхности к покрытию;

- температура термодиффузионного насыщения невелика, поэтому покрытие может быть нанесено на термообработанные детали;

- шероховатость покрытия зависит от режима диффузионного процесса, и, варьируя температуру процесса, можно создать различное качество поверхности деталей подлежащих окраске, гуммированию;

- толщина покрытия может варьировать в пределах от 15 до 100 мкм;

- цинковое покрытие имеет высокую антикоррозионную стойкость;

На основании приведенных исследований коррозионной стойкости диффузионных цинковых покрытий, можно сделать следующие выводы:

- 1) В условиях циклических нагревов до 100°C наиболее устойчиво диффузионное цинковое покрытие на стали 45X, менее стойко покрытие на стали 08кп.
- 2) Наибольшую коррозионную стойкость в агрессивной среде, содержащей ионы хлора, имеет термодиффузионное цинковое покрытие с пассивацией в растворе и виброобработкой поверхности.
- 3) Наиболее эффективно работает диффузионное цинковое покрытие на стали 45X в условиях воздействия водопроводной воды при 20°C.

С целью интенсификации процесса термодиффузионной металлизации в дальнейших исследованиях предполагается изучение влияния предварительной пластической деформации на процесс термодиффузионной металлизации стали 45X.

Список литературы: 1. Быкова М.И., Городынский А.В. труды УНИЧМ. – 1963 – 39-58. 2. Анг.пат. №724198, 1958. 3. Грициан Д.Н., Шатровский Г.Л., Ларин В.И. Влияние поверхностно-активных веществ на электроосаждение цинка из растворов сульфата/Коррозия и защита метакллов. Киев. – 1972.-с.14-18. 4. Форович Л.Л., Шуленко П.Ф.Интенсификация процессов поверхностного насыщения виброобработкой /Всесоюзный научно-технический семинар «Виброобразивная обработка деталей» - 1978. Ворошиловград. – 1978 5. Иванов В.В. Совмещенный процесс виброобработки и нанесения цинкового покрытия на стальные детали. Вопросы вибрационной технологии: Межвиз. Сборник научных статей /ДСТУ – Ростов н/Д, 1999.

Поступила в редколлегию 21.04.08