

УДК 621.793.6

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ПРОЦЕСС ДИФфуЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ:  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ****Б.Б. ХИНА***(Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск),***Л.Г. ВОРОШНИИ***(Белорусский национальный технический университет, Минск),***Л.А. АСТРЕЙКО***(НИКТИ сварки и защитных покрытий с ОП, Минск)*

*Проведен анализ и термодинамическое моделирование экологически чистого и экономичного способа диффузионного цинкования в печах с вращающейся реторткой с использованием порошка цинка, прошедшего предварительную гидротермальную обработку. Рассчитанный состав газовой атмосферы согласуется с экспериментальными данными. Определен механизм формирования покрытия за счет переноса атомов цинка через газовую фазу. Показано, что процесс цинкования можно проводить без галогенсодержащих активаторов и выше температуры плавления цинка; при этом отсутствует налипание смеси на обрабатываемые изделия. Определена смена механизма взаимодействия при полном расходе цинка в насыщающей смеси. Разработаны научные основы безотходного процесса нанесения антикоррозионных диффузионных цинковых покрытий на стальные изделия, способного заменить процесс гальванического цинкования с точки зрения экологии.*

**Введение.** Высокая эффективность цинковых покрытий, применяемых для защиты стальных изделий от коррозии, обусловлена более отрицательным значением электродного потенциала цинка по сравнению с железом. Продукты коррозии покрытия также обладают защитными свойствами в нейтральных средах [1]. Для нанесения цинковых покрытий на стали широко применяют горячее цинкование в расплаве цинка, гальваническое цинкование в растворах электролитов и диффузионное цинкование в порошковых смесях (в основном в мелкосерийном производстве) [1-3].

Горячее цинкование стального листа, труб, крепежных изделий и других в массовом производстве проводят путем погружения в расплав цинка при  $T = 440...480$  °С, что обеспечивает быстрое формирование диффузионного покрытия. Недостатки процесса: необходимость тщательной подготовки поверхности, трудность получения равномерных покрытий на мелких деталях и изделиях сложной формы, относительно низкая долговечность ванн для цинкования, снижение насыщающей способности цинкового расплава при загрязнении его продуктами реакции, а также выделение ядовитых паров цинка [2, 3]. Несмотря на долгую историю процесса, он по-прежнему является предметом интенсивных исследований с целью уменьшить растворение железа в расплаве и улучшить свойства покрытий [4]. Электролитическое цинкование, широко применяемое в машиностроении, требует специального оборудования и связано с большим расходом электроэнергии и химреактивов, а газообразные и жидкие отходы гальванических участков представляют собой серьезную экологическую опасность. Кроме того, из-за отсутствия диффузионного взаимодействия осажденного покрытия со стальной основой стойкость покрытия во многом зависит от качества подготовки поверхности и условий осаждения.

Экологически более чистым процессом является диффузионное цинкование или химико-термическая обработка (ХТО), которая заключается в нагреве изделий в порошковой смеси, состоящей из цинкового порошка или пусьеры (отход производства цинка), инертной добавки ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  и др.) и активатора ( $NH_4Cl$ ,  $ZnCl_2$  и др.). Его достоинствами являются простота, отсутствие деформации изделий и возможность управлять фазовым составом и структурой покрытия за счет изменения состава смеси и температурно-временного режима. К числу недостатков относятся: большая длительность и циклический характер процесса, спекание смеси и налипание на поверхность изделий при  $T > T_m(Zn) = 419$  °С, трудность регенерации отработанных смесей, а также выделение в небольших количествах вредных газов ( $HCl$ , летучие хлориды цинка) и попадание ионов цинка в воду при отмывке изделий после обработки. Последнее связано с использованием активаторов. Для предотвращения налипания и спекания смесей в них добавляют инертные вещества-разбавители ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  и др.) либо применяют сплавы цинка вместо чистого  $Zn$ , что снижает активность диффундирующего элемента и затрудняет повторное использование смесей [2, 3]. В последние годы, исходя из указанных причин, возобновился научный интерес к исследованию и оптимизации известного уже более 100 лет процесса диффузионного цинкования (шерердизации) [5].

Поскольку в настоящее время экологический фактор приобретает все большее значение, замена распространенного в Беларуси гальванического цинкования на диффузионное является актуальной про-

блемой. Ее решение требует разработки новых сред для ХТО и создания дешевого, эффективного и экологически безопасного процесса нанесения цинковых покрытий. Недавно был предложен новый метод синтеза порошковых сред для диффузионного цинкования с использованием обработки цинкового порошка водяным паром (гидротермальная обработка - ГТО) [6]. Это приводит к получению слоя ZnO на поверхности частиц цинка, препятствующего спеканию порошковой смеси, и позволяет устранить ряд недостатков процесса.

**Цель работы.** Цель работы - исследование новых порошковых сред для диффузионного цинкования, не содержащих балластных добавок и галогенидных активаторов, и создания на их основе экологически чистого процесса нанесения коррозионно-стойких диффузионных цинковых покрытий; анализ механизма формирования покрытий в этих средах с использованием метода термодинамического моделирования.

**Экспериментальная часть.** Диффузионное цинкование проводили в экспериментальной электропечи с вращающейся ретортой при  $T = 420...550$  °С и даже выше, т.е. при  $T > T_m(\text{Zn})$ . Реторта из нержавеющей стали оснащена предохранительным клапаном для выхода газов и манометром. Температуру измеряли с помощью двух хромель-алюмелевых термопар.

Для приготовления смесей применяли порошок цинка ПЦ-4 (ГОСТ 12601-76) с размером частиц 125 мкм и содержанием цинка 96 %, в качестве инертной добавки-разбавителя использовали порошок оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-426-75), который предварительно прокаливали 2 ч при 850 °С в металлическом контейнере.

Применяли насыщающие среды следующего состава (% масс.):

- 1) 96...98 % Zn + 4...2 % активатора;
- 2) 100 % цинкового порошка (без активатора);
- 3) 50 % Zn + 46...48 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 4...2 % активатора.

В качестве активатора использовали цинк двууглекислый основной  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  полиэтилен, хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , и др. Насыщение в смесях проводили также с добавкой дистиллированной воды.

Порошок цинка предварительно подвергали гидротермальной обработке (ГТО) в кипящей воде в той же установке при  $T = 150...200$  °С в течение 30...90 мин и небольшом избыточном давлении. После ГТО порошок имел однородный серый цвет и легко просеивался через сито с размером ячейки 0,7... 1 мм, т.е. имел однородный гранулометрический состав. На поверхности частиц был слой оксида цинка ZnO, количество которого зависит от температуры и длительности ГТО. Для приготовления смесей использовали либо исходный порошок цинка, либо порошок после 30 мин ГТО (состав после ГТО: 85 % Zn + 15 % ZnO).

Проводили диффузионное насыщение образцов железа и сталей 20, У8, 65Г, 40Х13 и др. Для сравнения выполняли ХТО тех же сталей по традиционной технологии в составах, содержащих чистый цинк [3]. Для исследования диффузионных покрытий использовали металлографический анализ, измерение микротвердости и рентгеноструктурный анализ. Установлено, что диффузионный слой на поверхности железа и низкоуглеродистой стали содержит слои фаз системы Fe-Zn [7]:  $\alpha/\Gamma_1/\delta$ .

Результаты экспериментальных исследований показали, что наличие пленки тугоплавкого оксида цинка ( $T_m(\text{ZnO}) = 2248$  К) предотвращает спекание смеси и налипание ее на поверхность обрабатываемых изделий при ХТО при  $T > T_m(\text{Zn})$ . При этом скорость формирования покрытий не снижается по сравнению с традиционной методикой, т.е. наличие оксидного слоя на частицах цинка не ухудшает насыщающую способность смеси. Для определения механизма формирования покрытий с целью оптимизации состава смеси и режима процесса было проведено термодинамическое моделирование с помощью программы АСТРА [8, 9], ранее использованной нами для анализа фазообразования при борировании в обмазках [10].

**Термодинамическое моделирование: метод, результаты и обсуждение.** Отметим, что поскольку при термодинамическом моделировании (ТМ) не учитываются кинетические факторы (конечные скорости реакций, наличие межфазных границ, диффузионный транспорт атомов и др.), результаты ТМ необходимо рассматривать лишь как некоторое приближение к реальному состоянию системы. Однако, несмотря на это ограничение, термодинамическое моделирование широко применяется для исследования процессов фазообразования в различных процессах синтеза материалов и покрытий. Ранее для этой цели применяли метод констант равновесия, который годится только для газофазного взаимодействия при небольшом числе компонентов и реакций [11]. Его главный недостаток связан с тем, что в многокомпонентных системах легко упустить из виду большое число промежуточных продуктов и реакций, которые могут существенно влиять на окончательный результат (иногда ведущей может оказаться реакция с  $\Delta G^\circ_T > 0$ ). В связи с этим с 80-х гг. XX века начали применять методы поиска минимума энергии Гиббса многокомпонентной гетерогенной системы с использованием специальных пакетов программ и термодина-

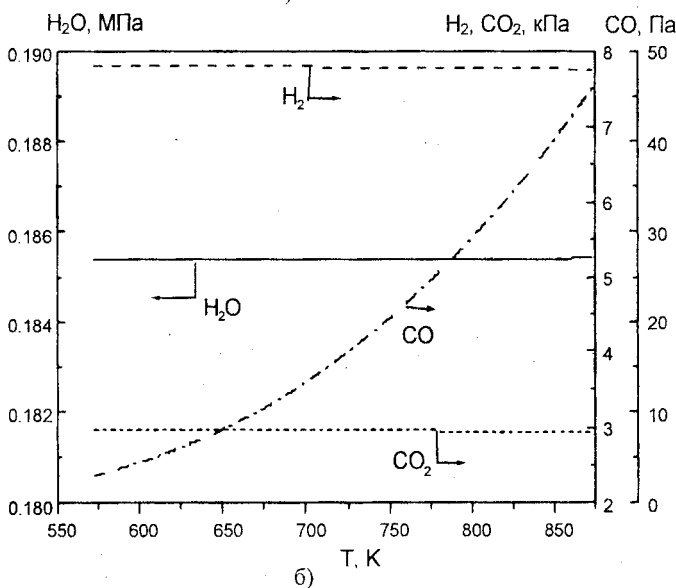
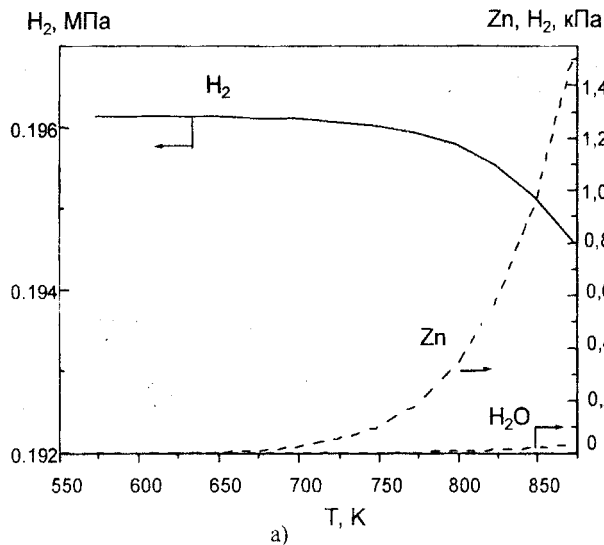
мических баз данных (ТБД) [12]. Ранее применяли программу АСТРА [8, 9], которая выполняла поиск максимума энтропии системы при заданном исходном составе и термодинамическом режиме при использовании ТБД с большим числом неорганических соединений.

Нами разработана методика проведения ТМ процессов ХТО с помощью программы АСТРА с учетом особенностей процесса. Для одной и той же системы расчеты выполняются многократно, на каждом шаге результаты ТМ сравниваются с имеющимися экспериментальными данными и проводится корректировка исходных данных; из ТБД исключаются соединения, которые не могут образовываться из-за кинетических ограничений (т.е. выполняется расчет неполных равновесий), и в нее вводятся отсутствующие вещества.

Термодинамическое моделирование диффузионного цинкования проводили для указанных выше составов в изобарно-изотермических условиях, соответствующих данному процессу (давление газовой фазы - 0,2 МПа). В исходных данных учитывали количество железа, которое может прореагировать с цинком с образованием соединений Fe-Zn. В контакте с газовой средой находится 5-фаза, которая рассматривается как стехиометрическое соединение  $Fe_{0,1}Zn_{0,9}$  (т.е.  $FeZn_9$ ) [13]. Поскольку в справочной литературе и в ТДБ АСТРА отсутствуют термодинамические характеристики этой фазы, они были рассчитаны нами на основе данных [13, 14].

Для анализа роли оксидной пленки на поверхности стали, в исходном составе задавали малое количество оксида  $Fe_3O_4$ .

Результаты расчета состава газовой атмосферы для состава 1 в интервале температур 300...600 °С показаны на рисунке. Из расчетов следует, что при наличии неизрасходованного цинка в порошковой среде газовая атмосфера состоит в основном из водорода и содержит небольшое количество паров цинка и водяного пара (см. рисунок, а). При этом она является восстановительной для оксидов железа (способна восстанавливать поверхностную пленку окислов) и окислительной для цинка (в процессе ХТО происходит окисление цинка до  $ZnO$ ). Это снижает требования к очистке поверхности обрабатываемых изделий. Насыщение поверхности стали осуществляется из парогазовой фазы цинка. Варьирование вида и количества активатора, либо его полное удаление из исходной смеси не влияет на состав газовой фазы и, следовательно, на механизм насыщения. Это согласуется с экспериментальными данными по анализу газовой фазы при ХТО. Таким образом, можно избавиться от галогенсодержащих активаторов, и соответственно, от ионов хлора в промывочной воде после ХТО. В атмосферу может выделяться только водород, который дожигается на выходном патрубке. Следовательно, при данном методе диффузионного цинкования полностью отсутствует выделение экологически вредных компонентов. При истощении смеси (полном расходе цинка) в смеси остается только  $ZnO$ , и при этом атмосфера становится окислительной для железа -- она состоит в основном из водяного пара с небольшим



Равновесный состав газовой фазы для состава 1 с добавлением воды:  
а - ХТО; б - истощение насыщающей смеси

содержанием  $H_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$  (см. рисунок, б). При термодинамическом равновесии с такой газовой фазой все железо, заданное в составе исходной смеси, окисляется до  $Fe_3O_4$ . Отработанная смесь содержит только оксид цинка, который можно восстанавливать водородом в той же установке, т.е. полностью рецикли-

ровать шихту для ХТО. Тем самым устраняются проблемы, связанные с утилизацией традиционных порошковых сред для ХТО.

Поступление паров цинка в газовую фазу, как вытекает из результатов ТМ, возможно двумя путями: а) непосредственным испарением жидкого цинка через трещины в слое ZnO, покрывающем частицу цинка, либо б) диффузией атомов цинка через слой ZnO (и встречная диффузия атомов кислорода); при этом на границе Zn/ZnO происходит окисление цинка, т.е. рост слоя ZnO внутрь, а на наружной поверхности – восстановление оксида цинка водородом, содержащимся в газовой фазе. Термодинамические оценки показали, что для первого механизма равновесное давление паров Zn над частицей значительно выше, чем равновесное давление цинка над  $\delta$ -фазой. Это обеспечивает газофазный перенос атомов Zn к поверхности железа и формирование диффузионного слоя. Во второй ситуации равновесное давление паров цинка над ZnO оказывается значительно ниже, чем над поверхностью  $\delta$ -фазы, т.е. такой механизм насыщения в принципе невозможен, так как он не обеспечивает доставки атомов Zn к поверхности стали.

Заключение. Термодинамическое моделирование процесса ХТО позволило определить механизм диффузионного насыщения поверхности стали цинком, рассчитать состав газовой фазы и оценить основные качественные характеристики процесса. Это позволило оптимизировать параметры экологически чистого метода нанесения диффузионных антикоррозийных цинковых покрытий на стальные изделия малых размеров и сложной формы, который может заменить экологически вредный гальванический процесс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фокин М.Н., Емельянов Ю.В. Защитные покрытия в химической промышленности. - М.: Химия, 1981.
2. Проскуркин Е.В., Попович В.А., Мороз А.Т. Цинкование: Справочник / Под ред. Е.В. Проскуркина. - М.: Металлургия, 1988.
3. Проскуркин Е.В., Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия. - М.: Metallurgia, 1972.
4. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing / R. Fratesi, N. Ruffini, M. Malavolta, T. Bellezze // Surf. Coat. Technology. - 2002. - V. 157, № 1. - P. 34 - 39.
5. A zinc coating method for Nd-Fe-B magnets / A. Walton, J.D. Speight, A.J. Williams, I.R. Harris // J. Alloys Compounds. - 2000. - V. 306, № 1 - 2. - P. 253 -261.
6. Галин Р.Г., Ворошнин А.Л. Новая технология изготовления порошковых насыщающих сред для диффузионного цинкования // Материаловедение и термическая обработка металлов. - 1996. - № 1. - С. 21 -25.
7. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. - М.: Metallurgia, 1985.
8. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Сиярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. - М.: Наука, 1982.
9. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование металлургических процессов. - М.: Metallurgia, 1994.
10. Газотранспортные процессы и структурообразование в окислительной атмосфере при борировании сталей в обмазках / М.В. Ситкевич, Б.М. Хусид, Б.Г. Трусов, Л.Г. Ворошнин, Б.Б. Хина // Изв. АН СССР. Металлы. - 1991. - № 5. - С. 27 - 33.
11. Жоров Ю.М. Термодинамика нефтехимических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. - М.: Химия, 1985.
12. Leitner G, Vonka P., Mikulec J. Application of chemical thermodynamics to the description of processes of special inorganic materials preparation // J. Mater. Science. - 1989. - V. 24, № 5. - P. 1521 - 1527.
13. Perrot P., Dauphin J.Y. Calculation of the Fe-Zn-Si phase diagram between 773 and 1173 K // Calphad. - 1988.-V. 12, № 1.-P. 33 -40.
14. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. - М.: Мир, 1972.