



Рисунок 4 – Поверхность покрытия на стальной подложке

В дальнейшем планируется проведение более широких испытаний катодов-мишеней из различных составов силицидов.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований подтверждена возможность получения катодов-мишеней для вакуумно-плазменного нанесения покрытий, полученных с применением литейных технологий.

Список литературы

1. Исследование процесса получения сплавов металл-кремний для изготовления катодов-мишеней / И.А. Иванов [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : материалы XI Междунар. науч.-техн. конф., Минск 14–16 сентября 2016 г. / ФТИ НАН Беларуси. – Минск, 2016.

УДК 669.58

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук,
И.А. БУЛОЙЧИК (БНТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ УСКОРЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СЛОЕВ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ

При рассмотрении технологичности любого техпроцесса на производстве наибольшее внимание уделяется его экономической

эффективности. В настоящее время, когда проблемы энерго- и ресурсосбережения стоят особо остро, следует постоянно искать пути снижения затрат на производство. В большинстве своем процессы химико-термической обработки (ХТО) являются энергоемкими, что связано с высокими температурами нагрева и длительностью времени выдержки. В данном случае цинкование выгодно отличается от остальных процессов ХТО, что связано с применением значительно более низких температур нагрева и времени выдержки. Однако и при рассмотрении различных способов цинкования следует стремиться к возможно максимальному снижению затрат и рационализации техпроцесса. Одним из наиболее важных направлений в сфере снижения энергоемкости техпроцесса является поиск путей интенсификации процессов ХТО. Но для того, чтобы осознанно применять той или иной способ интенсификации ХТО, необходимо четко понимать все процессы, происходящие на различных стадиях формирования диффузионных слоев. При попытке интенсификации процессов ХТО основной упор делается на ускорение лимитирующей стадии процесса. В то же время известно [1], что любая из элементарных стадий ХТО может являться лимитирующей, поэтому при изучении влияния различных факторов на ускорение процессов цинкования целесообразным будет изучить влияние каждого из них на определенные стадии данного вида ХТО в отдельности (таблица 1) [1].

Таблица 1 – Элементарные стадии ХТО

Стадия ХТО	Место реализации стадии
1. Реакции в реакционной среде. Образование компоненты, осуществляющей массоперенос диффундирующего элемента	Реакционное пространство, окружающее изделие
2. Диффузия в реакционной среде. Подвод насыщающего элемента к поверхности металла	
3. Реакции на границе раздела фаз. Адсорбция, хемсорбция активных атомов или молекул легирующего элемента насыщаемой поверхностью	На границе раздела: «Насыщающая среда – обрабатываемая поверхность»
4. Диффузия в металле	
5. Реакции в металле. Образование твердых растворов, химических соединений	В поверхностной зоне металла

Следует учитывать, что на сегодняшний день существует достаточно много различных способов нанесения защитных цинковых покрытий, и в зависимости от того, каким из способов проводится цинкование, стадийность ХТО может несколько изменяться. В основном это касается первых 2-х стадий, например, при рассмотрении процессов цинкования в расплаве и порошках. Так, для цинкования в расплаве наблюдается отсутствие 1-ой стадии ХТО (сам расплав обеспечивает подвод насыщающего элемента к поверхности металла, в тоже время являясь «диффундирующим элементом»). В то время как при цинковании в порошках 1-ой стадией ХТО является образование газа-носителя (компоненты), а уже затем, посредством диффузии в насыщающей среде, осуществляется подвод насыщающего элемента к поверхности металла.

В таблице 2 [1] представлен определенный ряд интенсифицирующих факторов с учетом их воздействия на элементарные стадии ХТО. Следует отметить, что для достижения наибольшего результата ускорения диффузионных процессов целесообразным будет применение комплексного воздействия с использованием одновременно нескольких интенсифицирующих факторов. Немаловажным также является выбор тех способов ускорения диффузионных процессов, степень влияния которых будет наиболее значима с учетом экономической целесообразности по использованию определенного интенсифицирующего фактора. Таким образом, необходимо выбрать из множества интенсифицирующих факторов те, которые наиболее приемлемы для процессов цинкования, а также оценить степень и характер их влияния на ускорение диффузионных процессов.

Для начала было проанализировано воздействие данных факторов на стадии ХТО в отдельности. В первую группу интенсифицирующих факторов входили различные виды физического воздействия:

1. Глеющий, коронный, дуговой и другие разряды.
2. Электростатические, электрические, магнитные.
3. Облучение концентрированными потоками энергии.
4. Ультразвуковые колебания.
5. Индукционный, электроконтактный нагрев.

Таблица 2 – Анализ интенсифицирующих воздействий при ХТО [1]

Способы интенсификации процессов ХТО	Воздействие на элементарные стадии ХТО (таблица 1)				
	1	2	3	4	5
Физические воздействия					
Тлеющий, коронный, дуговой и др. разряды	–	+	+	–	–
Электростатические, электрические, магнитные	–	–	+	+	–
Облучение концентрированными потоками энергии	–	–	–	+	+
Ультразвуковые колебания	–	–	+	+	–
Индукционный, электроконтактный нагрев	–	–	+	+	+
Технологические воздействия					
Повышение температуры ХТО (возможно до интервала температур ликвидус-солидус)	+	+	+	+	+
Термоциклирование	–	–	–	+	+
Изменение скорости движения насыщающей среды (в том числе динамические, псевдокипящие среды)	–	+	+	–	–
Изменение размера частиц насыщающей среды, давления	+	+	+	–	–
Повышение дефектности поверхностного слоя детали упругой, пластической, циклической деформацией	–	–	+	+	+
Переход от насыщения макрообъектов (деталей) к насыщению микрообъектов (порошков, из которых затем изготавливают детали)	–	+	+	+	+
Химические воздействия					
Подбор типа активатора или восстановителя	+	+	+	–	–
Изменение состава насыщающей среды (в том числе реализация эффекта жидкометаллической фазы в насыщающей порошковой среде)	+	+	+	–	–
Изменение фазового, химического состава основы (в том числе реализация эффекта жидкометаллической фазы в поверхностном слое).	–	–	+	+	+

При рассмотрении первых трех случаев, вероятно, возникнут проблемы с реализацией процессов применительно к технологиям цинкования. Если быть более точным, то затраты на реализацию данных явлений с учетом современного уровня технологий не позволят создать конкурентоспособную технологию получения защитных покрытий на основе цинка. В дополнение к этому существует предположение, что вклад данных воздействий на общее ускорение диффузионных процессов при цинковании будет незначительным.

Значительно больший интерес представляют случаи 4 и 5. Внедрение этих процессов в технологический цикл производства цинковых покрытий по сравнению с предыдущими вариантами воздействия является относительно простым. В дополнение к этому, исходя из данных таблицы 2, положительное воздействие индукционного нагрева сказывается одновременно на трех стадиях ХТО, что повышает общую эффективность от применения данного фактора интенсификации. Особый интерес представляет использование индукционного нагрева для длинномерных изделий как в качестве предварительного нагрева изделия перед нанесением цинка с целью активации поверхности, так и в качестве окончательной термообработки (после нанесения цинка) для дальнейшего формирования диффузионного слоя. В свою очередь, применение ультразвука скорее будет оправдано при термодиффузионном цинковании в порошках с использованием контейнеров с небольшим объемом.

Вторая группа факторов представлена различного рода технологическими воздействиями:

1. Повышение температуры ХТО (возможно до интервала температур ликвидус-солидус).
2. Термоциклирование.
3. Изменение скорости движения насыщающей среды (в том числе динамические, псевдокипящие среды).
4. Изменение размера частиц насыщающей среды, давления.
5. Повышение дефектности поверхностного слоя детали упругой, пластической, циклической деформацией
6. Переход от насыщения макрообъектов (деталей) к насыщению микрообъектов (порошков, из которых затем изготавливают детали)

Несмотря на то, что воздействие первого фактора оказывает положительное влияние на все стадии ХТО, применение его для

процессов цинкования ограничено. В первую очередь это связано с низкой температурой плавления цинка (порядка 419 °С), в результате чего, например, при цинковании в порошках наблюдается спекание смеси, что в свою очередь приводит к ухудшению качества поверхности изделия. Следует признать, что существуют определенные методы, позволяющие проводить цинкование в порошках при температурах выше 419 °С за счет добавления инертных добавок либо при гидротермальной обработке цинка. Однако оптимальные режимы насыщения не превышают температуру в 550 °С [2], а иногда находятся значительно ниже, что связано с ухудшением показателей качества диффузионного слоя при повышении температуры в результате ускорения роста хрупких фаз (например, Г- фаза). В дополнение к этому, затраты на нагрев до более высоких температур с использованием консервативных методов нагрева не всегда окупаются фактором ускорения диффузионных процессов с учетом экономии от сокращения времени выдержки. В связи с этим, использование фактора ускорения диффузионных процессов за счет повышения температуры тесно связано с необходимостью использования ряда дополнительных мер по контролю процессу получения защитного покрытия и должно быть строго обосновано.

Применение термоциклирования как одного из факторов интенсификации процессов цинкования вызывает определенные сомнения. Это обусловлено тем, что положительное влияние термоциклирования на ускорение диффузионных процессов связано с изменением свободной энергии системы ΔG , а точнее – за счет придания системе дополнительной энергии при циклическом изменении температуры. С учетом того, что практически все процессы цинкования связаны с использованием сравнительно невысоких температур, выигрыш в придании дополнительной энергии системе будет минимальным.

Определенную перспективу представляет использование таких интенсифицирующих факторов как «изменение скорости движения насыщающей среды (в том числе динамические, псевдокипящие среды)». Существуют работы [3, 4], в которых авторами приведены результаты успешного применения псевдокипящих сред для получения защитных коррозионностойких покрытий на основе

цинка. Определенный интерес представляет увеличение скорости вращения контейнера при цинковании мелких изделий в контейнерах небольшой емкости. Однако следует отметить, что использование данных факторов воздействия связано с рядом технологических сложностей, заключающихся в особенностях конструкции применяемого оборудования. Также необходимо учитывать изменение размера частиц насыщающей среды. Так, например, при диффузионном цинковании в порошках, чем меньше будет размер порошка цинка, тем быстрее будет испарение цинка, а, следовательно, ускорение 1-й и 2-й стадий ХТО. Однако на практике при использовании слишком мелкодисперсного порошка цинка наблюдается спекание смеси, что ведет к ухудшению насыщающей способности смеси и, соответственно, качества диффузионного слоя. Известно также, что скорость диффузии при насыщении одного материала другим зависит от степени активации поверхности насыщаемого изделия. Поэтому актуальным будет использование различных методов, позволяющих создать поверхность со значительной степенью дефектности (шероховатости), что обеспечит повышение адсорбционной способности насыщаемой поверхности. В дополнение к этому, следует учесть возможность прохождения процессов рекристаллизации в поверхностной наклепанной зоне металла, повышающих скорость диффузионных процессов. Целесообразность использования интенсифицирующего фактора 5 для процессов цинкования подтверждается также тем фактом, что во многих технологических процессах получения защитных цинковых покрытий используется дробеструйная обработка с целью очистки поверхности металла. Соответственно затраты на введение данного фактора в технологическую линию цинкования будут сравнительно невелики и приемлемы для конкретного производства. Следует также отметить, что с целью повышения эффекта от наклепа в ряде случаев целесообразно будет использование не дробеструйной, а дробеметной обработки, так как последняя обеспечивает большую скорость соударения частиц дроби с поверхностью металла, тем самым обеспечивая больший наклеп.

Использование 6-го фактора (получение легированных порошков на основе цинка) также представляет определенный интерес, особенно для процессов диффузионного цинкования в порошках и

газотермического напыления. Однако следует учесть ряд технологических трудностей, связанных с низкой температурой плавления цинка по отношению к другим элементам.

Третья группа вариантов воздействия на стадии ХТО представлена различными химическими факторами:

1. Подбор типа активатора или восстановителя.

2. Изменение состава насыщающей среды (в том числе реализация эффекта жидкометаллической фазы в насыщающей порошковой среде).

3. Изменение фазового, химического состава основы (в том числе реализация эффекта жидкометаллической фазы в поверхностном слое).

Следует признать, что использование первого фактора получило достаточно широкое распространение особенно при термомодифиционном методе цинкования в порошках. Однако большинство активаторов представляют собой различные хлористые соединения, которые являются особо токсичными и поэтому их использование следует строго ограничивать, либо вообще исключать. Что же касается последних двух факторов, то использование их в качестве интенсифицирующих воздействий при цинковании представляет определенный интерес. Следует отметить, что реализация данных эффектов за счет внедрения каких-либо химических элементов непосредственно в порошок цинка маловероятна в силу низких температур плавления цинка. Использование индукционного и электроконтактного нагрева предоставляет новые возможности по нанесению защитных цинковых покрытий, в первую очередь, на длинномерных изделиях. Интерес представляет предварительное нанесение термитных обмазок на цинковой основе методами высокоскоростного напыления на поверхность деталей и последующий электроконтактный либо индукционный нагрев. Однако следует отметить, что их реализация связана с определенными технологическими трудностями. В дополнение к этому, использование обмазок не технологично.

Таким образом, с учетом анализа вышеперечисленных факторов наиболее перспективными применительно к процессам цинкования являются:

1. Среди факторов физического воздействия – применение индукционного либо электроконтактного нагрева. В отличие от

остальных факторов, представленных в данной категории, максимальный эффект от воздействия направлен сразу на три стадии ХТО. Эффект от применения ультразвука значительно меньше, однако в силу невозможности использования индукционного либо электроконтактного нагрева для цинкования мелких изделий (метизов) использование ультразвука в данной сфере вполне может быть оправдано.

2. Среди факторов технологического воздействия для цинкования наиболее перспективными являются повышение дефектности поверхностного слоя детали, а также наклеп. Положительный эффект от влияния данного фактора наблюдается для трех стадий ХТО. Применение такой технологии легко осуществимо и в отличие от остальных факторов не накладывает ограничений на режимы термической обработки и характеристики насыщающей смеси.

При анализе наиболее перспективных факторов технологического воздействия следует отметить такой процесс, как механолегирование. Например, перспективы при реализации этого процесса есть для процессов термодиффузионного цинкования в порошках с добавлением определенного количества стеклянных шаров в условиях вибрационной обработки. Эффект ускорения диффузионных процессов наблюдается в дополнительном механическом воздействии на насыщающую среду (порошок цинка) и непосредственно изделия. В результате этого, помимо процессов холодной приварки, происходит генерация дефектов в результате пластической деформации.

3. Среди химических факторов определенный интерес представляет изменение фазового состава поверхности изделия, в частности, эффект жидкометаллической фазы в поверхностном слое основы. Несмотря на то, что введение данного фактора связано с трудностями технологической реализации, общий эффект ускорения диффузионных процессов может быть намного выше, чем от реализации других интенсифицирующих факторов.

Список литературы

1. **Теория** и практика получения защитных покрытий с помощью ХТО / Л.Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: ФТИ; Новополоцк: ПГУ, 2001. – 148 с.

2. Астрейко, Л.А. Экологически безопасная технология цинкования стальных порошковых средах: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Л.А. Астрейко ; БНТУ. – Минск, 2006. – 32 с.

3. Диффузионное многокомпонентное цинкование стали 40Х в виброкипящем слое / Ю.А. Баландин [и др.]. – *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2009. – № 1. – С. 46–49.

4. Диффузионное комплексное цинкование в виброкипящем слое как способ повышения коррозионной стойкости деталей машин. Ю.А. Баландин [и др.]. – *Автомобильная промышленность*, 2006. – № 11. – С. 31–32.

УДК 669.58

В.М. КОНСТАНТИНОВ, д-р техн. наук (БНТУ),
К.Б. СОРОКИН,
В.А. АНАЦКО (РДУПП «Конус»)

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ КЛАССИФИКАТОРА ДЕФЕКТОВ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Долгосрочное использование стальных изделий в определенной степени зависит от возможности предотвратить коррозию, что позволяет продлить срок их службы. Одним из эффективных методов защиты конструкционной стали от коррозии является горячее цинкование, при котором сталь покрывается тонким слоем цинка путем окунания изделия в цинковый расплав. Защитное цинковое покрытие обеспечивает долговременную защиту стальных конструкций, как правило, без дальнейшей обработки (до 50-ти лет). В настоящее время на территории Республики Беларусь услуги по нанесению цинкового покрытия методом горячего цинкования оказывают два предприятия: ГП «Конус» и ОАО «Речицкий метизный завод».

Завод «Конус» осуществляет горячее цинкование изделий на современном оборудовании итальянской фирмы «Gimesco» с 2012 г., при этом постоянно происходит совершенствование производственных и технологических процессов с использованием собственного и зарубежного современного опыта технологии горячего