

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 669.58

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

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА В ПОРОШКОВЫХ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕДАХ

Индукционный нагрев, обладая рядом существенных преимуществ, активно изучался исследователями для процессов химико-термической обработки (ХТО) деталей, изделий и т.д. Большое количество исследований и разработок было выполнено в 70–90-е годы прошлого столетия. Известны и получили признание работы А.Н. Минкевича, Г.Н. Дубинина, Е.Н. Кидина, Л.С. Ляховича, Л.Г. Ворошникова, В.Г. Хижняка, В.В. Лоскутова, П.С. Гурченко и др. [1–6]. В этот период были экспериментально установлены и теоретически объяснены многочисленные факты значительного сокращения длительности диффузионной обработки при индукционном нагреве [7]. В последние годы отмечается увеличение интереса к скоростным методам ХТО. Так, например, в работе [8] экспериментально доказано, что применение нагрева ТВЧ для интенсификации процессов диффузионного хромирования сплавов железа в расплавах солей увеличивает скорость образования термодиффузионных слоев по сравнению с хромированием в печи (широко распространенным) в 4–15 раз.

Одним из наиболее перспективных направлений антикоррозионной защиты на основе цинка является использование индукционного нагрева для формирования цинковых покрытий и диффузионных слоев. При реализации стандартных процессов термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах (ТДС) с использованием печного нагрева значительные энергозатраты приходится на прогрев садки с порошковой насыщающей смесью, а также самой

реторты, что снижает эффективность технологий в производственных условиях. Применение индукционного нагрева позволит увеличить скорость прогрева контейнера для насыщения, в значительной степени сократив общее время цинкования и энергозатраты на термообработку. Следует отметить, что данные технологии все еще не получили достаточного практического применения. Это связано с недостатком исследований ряда процессов, протекающих при индукционном нагреве в условиях порошковых насыщающих сред. В частности, не изучена кинетика роста и особенности строения диффузионных слоев, формируемых при кратковременных выдержках до 30 с, при которых в максимальной степени реализуются преимущества скоростного индукционного нагрева; не разработаны достаточно простые и надежные приемы и устройства для осуществления процессов диффузионного насыщения в условиях производства на машиностроительных предприятиях. Тем не менее, потенциальные возможности диффузионного цинкования для интенсификации ХТО оцениваются достаточно высоко, что обусловлено сокращением длительности прогрева садки, повышением производительности труда, и снижением энергозатрат. Последние факторы особенно актуальны в условиях современных белорусских машиностроительных предприятий.

В настоящее время ряд зарубежных предприятий уже создает установки индукционного цинкования и разрабатывает технологии нанесения защитных покрытий на металлические изделия, позволяющие получать по всей площади поверхности равномерное гомогенизированное защитное покрытие толщиной от 10 до 300 мкм требуемой коррозионной стойкости, твердости и ударной вязкости с высоким сопротивлением абразивному изнашиванию. Варианты разработанного оборудования представлены на рисунках 1, 2.

Согласно данным [9], использование способа диффузионного цинкования в электромагнитном поле целесообразно для широкой номенклатуры обрабатываемых изделий при сохранении качества защитного покрытия, в то время как традиционные технологии цинкования в расплавах не обеспечивают в ряде случаев требуемого уровня эксплуатационных характеристик формируемого на изделии покрытия. Связано это с различием в фазовом составе диффузионных слоев, формируемых на изделии. Принципиальной особенностью способа термодиффузионного цинкования в электромагнит-

ном поле является целенаправленное создание значительного температурного градиента с его убыванием вглубь шихты. Более высокая в сравнении с радиационным нагревом температура вблизи поверхности цинкуемых изделий обеспечивает значительное активизирующее воздействие как на стальную поверхность, так и на порошковую цинкосодеждающую среду [9]. За счет этого происходят быстропротекающие двухсторонние процессы диффузии железа в цинк и цинка в железо с образованием интерметаллических соединений. При этом сформированный цинковый слой имеет гомогенизированную структуру и не содержит хрупкую ζ -фазу столбчатого вида [9].



Рисунок 1 – Установка ВИК-14С для обработки деталей до 14 м и диаметром до 1200 мм [9]

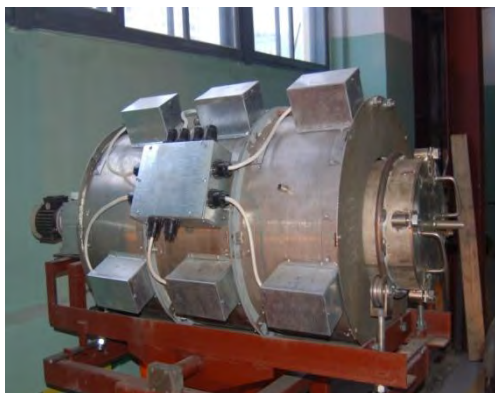


Рисунок 2 – Установка ВИК-4П с ретортой длиной 4 м и диаметром 300 мм [9]

Следует отметить, что при использовании индукционного нагрева следует ожидать интенсификации диффузионных процессов при формировании цинковых интерметаллидных диффузионных слоев. Повышение диффузионной активности может происходить как при формировании цинкового диффузионного слоя за счет высокой скорости нагрева и температур реализации процесса (700–900 °С), так и в цинковой насыщающей смеси – за счет создания эффекта жидкометаллической фазы.

Выполненный анализ свидетельствует, что в сравнении с классическими методами формирования защитных покрытий на основе цинка технологии термодиффузионного цинкования в электромагнитном поле обеспечивают:

- нанесение ультрадисперсных защитных покрытий повышенной коррозионной стойкости и механической прочности;
- получение по всей покрываемой площади равномерного гомогенизированного покрытия требуемой стойкости к коррозии, жаростойкости, ударной вязкости и твердости с высоким сопротивлением абразивному изнашиванию;
- получение диффузионного слоя в широком интервале толщин (от 6 до 300 мкм) с высокой регулируемостью и равномерностью;
- восстановление защитного покрывного слоя в случае его повреждения;
- увеличение срока эксплуатации изделий по сравнению с ресурсом работы изделий, покрытых традиционным способом термодиффузионного цинкования;
- сохранение при цинковании резьбовых соединений геометрии, профиля и диаметра резьбы;
- сокращение вредных выбросов в окружающую среду.

Определяющим фактором вышеуказанных преимуществ является значительное отличие структуры рассматриваемых слоев. На рисунках 3 (а, б) приведено сравнение структур защитных слоев, получаемых при цинковании в расплавах и при диффузионном цинковании в электромагнитном поле с использованием токов высокой частоты.



а



б

а – горячее цинкование; б – цинкование в электромагнитном поле с применением индукционного нагрева

Рисунок 3 – Сравнение структуры цинковых диффузионных слоев, полученных при цинковании в расплавах [9]

Все традиционные методы термодиффузионного цинкования (классическое цинкование парофазным методом в порошковых смесях, цинкование с применением насыщающих смесей с активаторами, цинкование с применением вакуума и защитной атмосферы и др.) связаны с применением цинкового порошка различных фракций. Цинковый порошок мелкой фракции при нагреве интенсивно взаимодействует с кислородом и поэтому в значительном количестве выгорает, что приводит к потерям ценного сырья. Кроме того, при приготовлении диффузионной смеси, ее загрузке и выгрузке из реторты некоторое количество цинковой пыли попадает в произ-

водственное помещение, неблагоприятно отражаясь на его санитарном состоянии и здоровье обслуживающего персонала. Термодиффузионная обработка крупногабаритных изделий требует значительного расхода дорогостоящей порошковой смеси. При этом обработка плоских крупногабаритных конструкций и их размещение во вращающейся реторте представляет сложную техническую задачу. Для исключения описанных недостатков технологий ТДЦ при сохранении их преимуществ ведутся исследования по созданию технологий нанесения термодиффузионных покрытий из суспензий на основе полимеров и металлических порошков [10]. Суспензия наносится на предварительно очищенное изделие методами напыления, окунания или окраски. После сушки при комнатной температуре изделие с нанесенной суспензией помещается в камеру с индуктором. При подаче тока на индуктор в изделии возбуждаются токи Фуко, изделие нагревается, полимерное связующее разлагается, а металлический порошок, содержащийся в суспензии, частично диффундирует в поверхность стальной подложки, образуя монокристаллическое интерметаллидное покрытие, а в остальной части подплавляется и спекается [10].

Важной особенностью термодиффузионного индукционного цинкования является протекание процесса насыщения железа цинком и цинка железом одновременно с процессом упрочнения защитного покрытия и поверхностного слоя подложки. Упрочнение происходит как вследствие формирования интерметаллидного диффузионного слоя, твердость которого значительно превышает твердость защищаемого металла, (например, для стали 20 примерно 2265–2540 МПа, а для δ -фазы микротвердость диффузионного слоя составляет \sim 4450–4615 МПа), так и за счет упрочнения подложки вследствие разрушения крупных агломератов, формирования мелкозернистой структуры и увеличения поверхностной прочности материала [10]. Имеющиеся данные позволяют полагать, что применение специальных шликерных композиций с последующим воздействием электромагнитного поля с целью формирования на изделии интерметаллидного диффузионного слоя является эффективным решением для объемных деталей сложной формы, требуемые характеристики защитного покрытия на которых не могут быть обеспечены традиционными способами цинкования.

С учетом того, что значительную часть продукции, подлежащей цинкованию, составляют конструкционные материалы, большинство которых представлено длинномерными изделиями (стальные перекрытия, элементы дорожных ограждений, трубы различного сортамента), применение установок индукционного нагрева с использованием шликерных обмазок представляет актуальную альтернативу традиционным процессам цинкования в расплавах цинка. Перспективное направление в решении данной проблемы представляют процессы газотермического напыления (ГТН) в совокупности с последующей термообработкой с целью образования диффузионных интерметаллидных слоев, за счет чего происходит повышение эксплуатационных характеристик изделий. Следует отметить, что предпочтение следует отдать индукционному нагреву, как наименее энергоемкому способу нагрева металла в сравнении с печным нагревом.

На основании анализа патентной документации [11–14] общим недостатком оборудования для диффузионного цинкования, обеспечивающего нагрев обрабатываемых деталей и насыщающей смеси непосредственно электрическим током или электронагревателями внутри реторты, являются значительные энергозатраты, связанные с прогревом массивных садов, а также трудность в обеспечении равномерного прогрева длинномерных изделий. Технологической особенностью реализации процессов индукционного термодиффузионного цинкования в сравнении со стандартными процессами ТДЦ является возможность и эффективность циклического нагрева обрабатываемых деталей до температур (порядка 700–900 °С), существенно превышающих температуры стандартных режимов реализации процессов ТДЦ. Реторта в этом случае изготавливается из нержавеющей стали, а применяемая для насыщения смесь содержит значительное количество инертного наполнителя, что предотвращает ее спекание в процессе нагрева.

Таким образом, на основании проведенного анализа показано, что термодиффузионное цинкование с применением индукционного нагрева имеет ряд преимуществ, связанных как с производительностью применяемого способа нагрева, обеспечивающего меньшие энергозатраты, так и с особенностями формируемого на изделии диффузионного слоя, обладающего более высокими эксплуатационными характеристиками в сравнении с покрытиями, наносимыми

традиционными методами цинкования. В сравнении с традиционными способами формирования цинковых интерметаллидных диффузионных слоев индукционное термодиффузионное цинкование позволяет формировать цинковые диффузионные слои с преимущественным формированием δ -фазы в поверхностной зоне насыщенного изделия, обладающей наиболее выгодными эксплуатационными характеристиками (сочетание параметров микротвердости, пластичности и коррозионной стойкости).

Литература

1. **Ляхович, Л.С.** Азотирование стали с нагревом токами высокой частоты / Л.С. Ляхович, В.И. Беляев. – Минск: изд-во Мин. образ. БССР, 1961. – 45 с.
2. **Грибоедов, Ю.Н.** Диффузионная металлизация внутренних поверхностей цилиндрических деталей при помощи индукционного нагрева / Ю.Н. Грибоедов, М.М. Климочкин // Термообработка. – № 458/16. – Сер. 70. – ИТЭИН, 1954.
3. **Электро-химико-термическая** обработка металлов и сплавов / И.Н. Кидин [и др.]. – М. : Металлургия, 1978. – 320 с. : ил.
4. **Дубинин, Г.Н.** Прогрессивные методы химико-термической обработки / Г.Н. Дубинин, Я.Д. Коган. – М.: Машиностроение, 1979. – 184 с.
5. **Ворошнин, Л.Г.** Борирование из паст / Л.Г. Ворошнин, А.А. Алиев. – Астрахань: АГТУ, 2006. – 287 с.
6. **Гурченко, П.С.** Упрочнение при индукционном нагреве и управляемом охлаждении / П.С. Гурченко. – Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 193 с.
7. **Ворошнин, Л.Г.** Теория и технология химико-термической обработки: учеб. пособие / Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. – М.: Новое знание; 2010. – 304 с.
8. **Научная библиотека** диссертаций и авторефератов disserCat [Электронный ресурс] / Термодиффузионное хромирование порошковых материалов на основе железа с применением нагрева токами высокой частоты. Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/termodiffuzionnoe-khromirovanie-poroshkovykh-materialov-na-osnove-zheleza-s-primeneniem-nagrz4BRwvabgK>. Дата доступа: 08.05.16

9. **ОАО «ВИАСМ»** [Электронный ресурс] / Новый способ нанесения защитных покрытий. Режим доступа: http://www.viasm.ru/novyi_sposob.htm. Дата доступа: 13.03.16

10. **Способ нанесения** цинкового покрытия и технологическая линия для его осуществления: пат. РФ № 2117717, С23С10/36 / Л.Н. Кондрашов, К.Л. Арутюнянц; заявитель: Товарищество с ограниченной ответственностью «Синг»; заявл. 16.09.1997; опубл. 20.08.1998.

11. **Способ нанесения** цинкового покрытия путем термодиффузионного цинкования: пат. РФ № 2139366, С23С10/36 / Л.Н. Кондрашов, К.Л. Арутюнянц; заявитель: Товарищество с ограниченной ответственностью «Синг»; заявл. 22.12.1998; опубл. 10.10.1999.

12. **Способ нанесения** цинкового покрытия и установка для его осуществления: пат. РФ № 2174159, С23С10/36 / И.Л. Штыкан; заявитель: Штыкан Исаак Лейбович; заявл. 21.09.2000; опубл. 27.09.2001.

13. **Способ нанесения** цинкового покрытия и установка для его осуществления: пат. РФ № 2424351, С23С10/36 / В.И. Кубанцев, Д.С. Савицкий; заявитель: Кубанцев Виктор Иванович; заявл. 17.08.2009; опубл. 20.07.2011.

14. **Способ термодиффузионного** цинкования изделий из ферромагнитных материалов: пат. РФ № 2527593, С23С10/36 / М.Ф. Брунова, М.Л. Трачевский, В.И. Кубанцев; заявитель: Кубанцев Виктор Иванович; заявл. 19.02.2013; опубл. 10.09.2014.

УДК 669.714

И.А. ИВАНОВ, д-р техн. наук,
А.Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,
В.А. ШЕЙНЕРТ,
Э.В. КОВАЛЕВИЧ,
И.Л. КУЛИНИЧ (БНТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИЦИДОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДОВ-МИШЕНЕЙ

Вакуумно-плазменная обработка изделий с формированием на их поверхности защитных слоев широко используется для придания