

мельнице / Г.Ф. Ловшенко, Б.Б. Хина // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 4. – С. 434–445.

**14. Горелик, С.С.** Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.

**15. Effect of recrystallization** on diffusion in ultrafine-grained Ni / D. Prokoshkina [et al.] // Acta Materialia. – 2014. – V.69. – P. 314–325.

**16. Recovery,** recrystallization and diffusion in cold-rolled Ni / M. Shepelenko [et al.] // International Journal of Materials Research. – 2015. – V. 106 E. – P. 1–11.

**17. Новиков, И.И.** Дефекты кристаллического строения металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.

**18. Криштал М.А.** Механизм диффузии в железных сплавах / М.А. Криштал. – М.: Металлургия, 1972. – 400 с.

**19. Khina, B.B.** Modelling accelerated solid-state diffusion under the action of intensive plastic deformation / B.B. Khina, I. Solpan, G.F. Lovshenko // Journal of Materials Science. – 2004. – V. 39, No. 16–17. – P. 5135–5138.

**20. Математическая модель** твердофазной диффузии при периодической пластической деформации / Б.Б. Хина [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т. 27, № 5. – С. 609–623.

*УДК 669*

**В.М. КОНСТАНТИНОВ**, д-р техн. наук,  
**Д.В. ГЕГЕНЯ**,  
**М.И. БОГДАНЧИК** (БНТУ)

## **АНАЛИЗ РЫНКА ЦИНКА И ЦИНКОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**

Цинк и сплавы на его основе обеспечивают надежную долговечную защиту стали от атмосферной коррозии за счет электрохимической защиты. Большое количество деталей машиностроения имеют различные цинксодержащие покрытия. Современные технологии строительства как промышленного, так и гражданского парка ориентированы именно на оцинкованную сталь – для изготовления как

несущих элементов здания и перекрытий, так и стеновых панелей и декоративных элементов. Имеется значительная потребность в оцинкованных металлоконструкциях в виде опор ЛЭП, дорожного профиля, фурнитуры автомобильных и железных дорог, сегментов мостов и подземных сооружений, значительно увеличилась доля цинкуемых крупногабаритных конструкций. Оцинкованная сталь – один из наиболее востребованных в мировом хозяйстве конструкционных материалов, основная доля которого используется в строительстве, что объясняется высокими конструкционными свойствами стали в сочетании с долговечностью, обеспечиваемой цинковым покрытием. Поэтому состояние рынка цинка и его рациональное использование крайне важно.

По данным World Bureau of Metal Statistics (WBMS), добыча цинка в руде в мире в 2007 г. составила около 11 млн. т, что на 3,9 % выше, чем в 2006 г., благодаря росту в КНР, Перу, Австралии, Казахстане и Намибии [1]. Ведущими странами в добыче цинковых руд традиционно являются КНР, Австралия, Перу, Канада, США, Мексика и Казахстан.

По данным ILZSG (The International Lead and Zinc Study Group), спрос цинка в мире в 2007 г. вырос до 11,4 млн. т (почти на 500 тыс. т) против 10,9 млн. т в 2006 г. (рисунок 1). При этом потребление цинка в Китае достигло 3,6 млн. т (31,5 % общего спроса) [2].



Рисунок 1 – Динамика мирового производства и потребления цинка в 2003–2012 гг., тыс. т [3]

Что касается мировых цен на цинк, то в 2001–2002 гг. на LME (London Metal Exchange) были отмечены достаточно низкие средне-

годовые цены на рафинированный цинк – соответственно 778,7 и 885,8 долл./т. До этого (1998–2000 гг.) и несколько лет после (2003–2004 гг.) среднегодовая цена на цинк была в пределах 1017–1128 долл./т (рисунок 2). С 2006 г. на рынке цинка отмечен рост цены до 3275 и 3242 долл./т соответственно в 2006 и 2007 гг. [3].

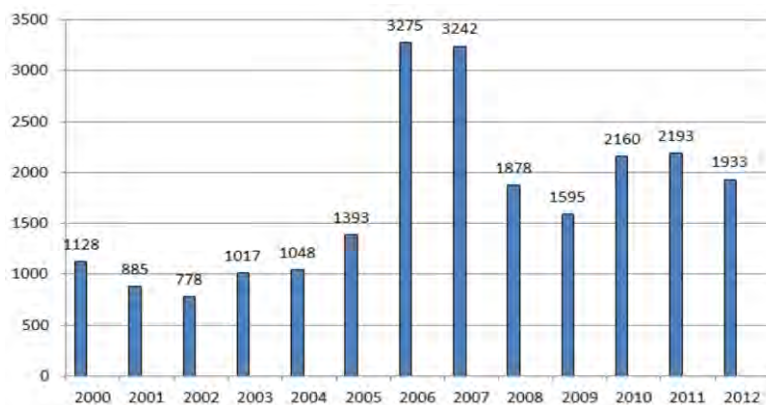


Рисунок 2 – Динамика среднегодовой мировой цены на цинк (2000–2012), долл./т [3]

Таким образом, производство и потребление металлического цинка на мировом рынке ежегодно возрастает. Максимальная стоимость цинка наблюдалась в 2007 году, после чего она снизилась до 2000 долл./т, однако по-прежнему остается достаточно высокой.

**Отходы цинковой промышленности.** Переработка металлолома имеет большое экономическое и экологическое значение. Так как при учете современного индустриального развития мира и объемов металла, вовлеченного в сферу промышленного использования, становится ясно, что объем металла колоссален, то и количество постоянно поступающего в утиль металлолома также весьма велико. Исходя из этого положения, во многих странах более ста лет существуют мощности по переработке металлических отходов.

Основные стимулы и выгоды переработки металлических отходов:

- сокращение нагрузки на месторождения металлов (к настоящему времени сильно истощенные);
- улучшение экологической обстановки;

- сокращение объемов топлива для получения важнейших металлов;
- уменьшение рассеяния и распыления металлов в глобальном масштабе.

Цинк является востребованным, находящим широкое применение в промышленности и дорогим металлом, поэтому целесообразно рассматривать вопросы о его переработке. Цинковый отход существует в нескольких различных видах с различным содержанием цинка. На протяжении многих лет разрабатывались технологии, направленные на то, чтобы обеспечить наиболее эффективные и экономичные методы восстановления цинка из этих отходов.

Полное восстановление цинка в мировой металлургии составляет 2,9 млн. т., из которых 1,5 млн. т. – это первичный отход или технологические остатки, 1,4 млн. т. – вторичный отход. Источники для переработки цинка представлены в таблице 1. Треть (31 %) мировой цинковой продукции изготавливается из цинковых отходов. Основными поставщиками цинковых отходов является Европа и Азия, более 70 % всего отхода сосредоточено на евразийском континенте [5].

Отходы горячего цинкования занимают второе место в мировом производстве – 27 % по удельному весу, после отходов латунной промышленности (таблица 1). Но в отличие от латуни, отходы горячего цинкования не могут быть повторно использованы при горячем цинковании.

Таблица 1 – Источники цинковых отходов [5]

Источник	Первичный отход, млн. т.	Вторичный отход, млн. т.	Суммарно, млн. т.	Удельный вес, %
Отход латуни	0,7	0,50	1,2	42
Отходы горячего цинкования	0,8	–	0,8	27
Литье	менее 0,1	0,4	0,4	15
Стальная промышленность	–	0,2	0,2	6
Листовой цинк/полуфабрикаты	менее 0,1	0,2	0,3	6
Химическая промышленность	менее 0,1	0,1		2
Другое	менее 0,1			1
Итого	1,5	1,4	2,5	100

**Отходы горячего цинкования.** При цинковании каждых 1000 кг стальных изделий образуется 10,1 кг гартцинка и 9,1 кг цинковой золы (рисунок 3). Содержание металлического цинка в этих отходах составляет 8,6 кг и 9,1 кг соответственно. Эти данные получены из источника [6] с использованием балансовой модели масс Вилсса [7]. Предприятия среднего размера по горячему цинкованию ежемесячно обрабатывают около 1 500 т стали.



Рисунок 3 – Соотношение масс цинка и отходов в процессе горячего цинкования

Поэтому когда эти отходы удалены и проданы на переработку сторонним торговым компаниям, значительное количество товарного цинка теряется с отходами материала. Типичное производство цинкования может образовывать до 18 т золы и 12 т гартцинка каждый месяц. Эти отходы содержат 80–90 % металлического цинка, а их стоимость колеблется в пределах 50–80 % от закупочной стоимости чистого цинка. Таким образом, речь идет о потерях порядка 50 000 долл. (таблица 2) [8].

Таблица 2 – Анализ отходов горячего цинкования [8]

Вид отхода	Содержание цинка, масс. %	Стоимость от цены чистого цинка, %
Изгарь	70–80	35–45
Гартцинк	до 96	65–75

Республика Беларусь не имеет собственных металлургических ресурсов, и в частности не имеет собственного цинка. При этом на территории республики имеется два крупных производства горячего цинкования: «РМЗ» (г. Речица) и «КОНУС» (г. Лида). Суммарная

масса отходов горячего цинкования составляет около 300 т/год (таблица 3). Поэтому встает вопрос о необходимости поиска новых путей использования и переработки отходов цинковой промышленности, в особенности горячего цинкования.

Таблица 3 – Анализ гартцинка предприятий РБ

Предприятие	Химический состав, %			Объем отхода, т/год
	Zn	Fe	Al	
РМЗ	86	7	1,8	130
«КОНУС»	96	2,5	1,5	156

Отсутствие собственных сырьевых металлургических ресурсов усугубляет проблему повышения стоимости цинка для отечественных производителей и требует рационального использования. Одним из решений этой проблемы может стать изготовление насыщающих смесей для термодиффузионного цинкования с использованием отходов производств горячего цинкования.

В процессе горячего цинкования образуется большое количество цинксодержащих отходов, которые в основном состоят из соединений  $Fe_nZn_m$  и могут быть использованы при изготовлении смесей для нанесения цинковых покрытий. На РУП «Речицкий метизный завод» в месяц образуется 13 т гартцинка, 20 т изгари и около 8 т пусьеры. На РДПП «КОНУС» накопилось порядка 120 т цинксодержащих отходов. Разработка конкурентоспособной технологии цинкования на базе смесей, полученных из цинксодержащих отходов, позволит не только расширить применение этого метода, но и повысить качество покрытия и обеспечить переработку десятков тонн цинксодержащих отходов.

Предварительно с целью обезжиривания, травления и флюсования поверхности стальные изделия проходят обработку в водных растворах кислот и солей, содержащих ионы хлора. Изгарь образуется на поверхности расплавленного цинка в результате взаимодействия флюса с металлом и представляет собой полурасплавленную массу, которую периодически удаляют механическим способом. После остывания изгарь имеет вид рассыпчатого порошка.

В состав изгари кроме цинка, оксида цинка, алюминия, углерода и других элементов входит также хлор. Известно, что при термодиффузионном цинковании в качестве активатора используют различные галогениды, в частности хлористый аммоний, в состав которого входит хлор, являющийся поставщиком ионов цинка к поверхности цинкуемого изделия.

Гартцинк представляет собой смесь интерметаллических соединений  $Fe_xZn_y$  и твердого раствора железа в цинке (рисунок 4). Содержание цинка в гартцинке колеблется от 85 до 96 % в зависимости от качества извлечения его из цинковых ванн предприятий, осуществляющих горячее цинкование. Химические составы образцов гартцинка, полученных от РУП «Речицкий метизный завод» и РДПП «КОНУС», представлены в таблице 4. Отходы гартцинка представляют собой кусковой материал в виде слитка, имеющего форму полости изложницы. Как правило, это слитки массой около 100 кг.

Таблица 4 – Анализ гартцинка предприятий РБ

Предприятие	Химический состав, %			Объем отхода, т/год
	Zn	Fe	Al	
РМЗ	86	7	1,8	130
«КОНУС»	96	2,5	1,5	156



Рисунок 4 – Микроструктура гартцинка,  $\times 100$

**Исследования термодиффузионного цинкования.** При проведении исследований из порошка гартцинка была изготовлена насыщающая смесь для термодиффузионного цинкования. Для сравнения использовали хорошо изученные авторами [9–11] смеси системы  $Zn-Al_2O_3$ .

Внешне образцы, оцинкованные в смесях на основе гартцинка и на основе чистого цинка, не отличаются и имеют чистую серую поверхность, однако существуют различия в микроструктурах полученных слоев (рисунок 5).

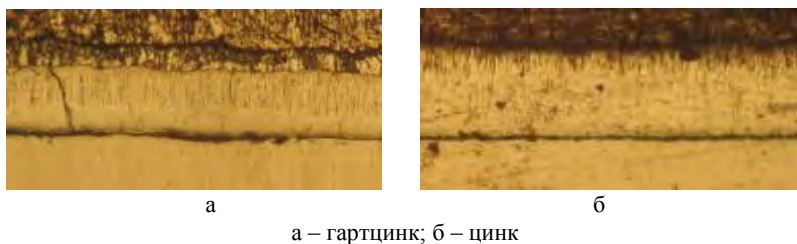


Рисунок 5 – Микроструктуры диффузионных слоев 420 °С, 2 ч, в смеси,  $\times 100$

В диффузионных слоях, полученных в результате цинкования в порошковых смесях на основе гартцинка, в области границы раздела  $\alpha$ -фаза – интерметаллидные соединения цинка и железа, выявлена зона повышенной травимости, а также отсутствие столбчатой структуры  $\delta$ -фазы.

Для установления влияния времени насыщения на толщину диффузионного слоя проводили цинкование при 420 °С в течение 1,2 и 4 ч (рисунок 6).

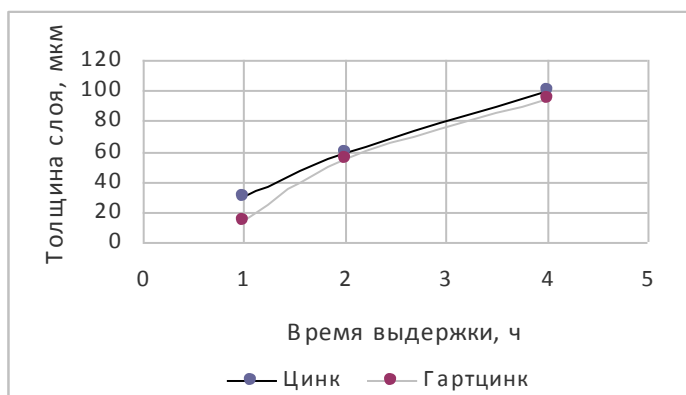


Рисунок 6 – Зависимость толщины слоя от времени выдержки



Установлено, что насыщающая способность гартцинка близка к насыщающей способности порошкового цинка. Необходимо отметить, что применение гартцинка позволяет повысить температуру процесса до 500 °С, что интенсифицирует процесс химико-термической обработки, снижает продолжительность операции термодиффузионного цинкования по времени, тем самым снижая себестоимость изделий, и позволяет получать более конкурентоспособную продукцию.

Микротвердость слоев, полученных в смесях на основе гартцинка, сопоставима с микротвердостью образцов, полученных в смеси цинка (рисунок 7). Это явление можно объяснить близким фазовым составом структур полученных покрытий. Данные проведенного металлографического исследования микроструктуры и определения распределения микротвердости по слою показывают, что диффузионный слой, полученный в смеси цинка, аналогичен микроструктуре слоя, полученного в смеси гартцинка.

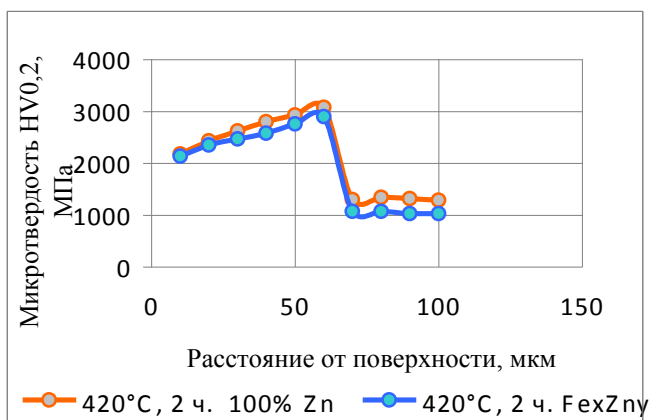


Рисунок 7– Распределение микротвердости по слою для образцов

Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий и покрытий на основе гартцинка в атмосферных условиях были проведены ускоренные коррозионные испытания. Общее время испытаний составляло 120 ч, после чего образцы промывали, просушивали, взвешивали, подвергали визуальному осмотру, и определяли

скорость коррозии (рисунок 8). Для сравнения в камере соляного тумана располагались образцы, оцинкованные при температуре 420 °С и выдержке 120 мин в смесях на основе гартцинка и чистого цинка.

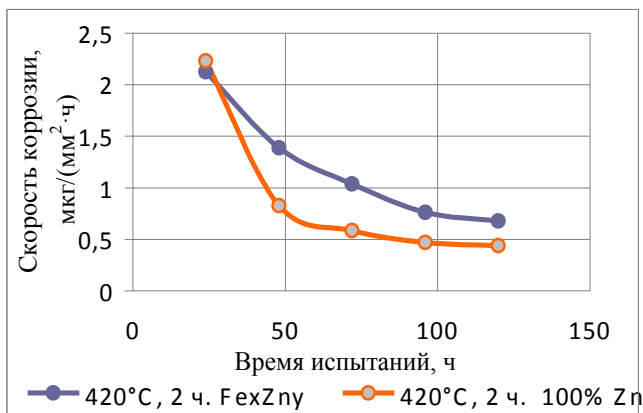


Рисунок 8 – Изменение скорости коррозии образцов № 1 и № 2 в камере соляного тумана

К концу испытаний скорость коррозии для образцов, полученных в смеси гартцинка, составила 7 мкг/(мм<sup>2</sup>·ч), а для образцов, полученных в смеси цинка – 4 мкг/(мм<sup>2</sup>·ч). Исходя из полученных данных, видно, что коррозионная стойкость образцов, полученных в смеси гартцинка, оказалась сопоставима с образцами, полученными в смеси цинка. Это можно объяснить тем, что наиболее стойкой к коррозии в атмосферных условиях фазой является δ-фаза с содержанием железа от 7 до 10 %. Также свой вклад вносит отсутствие столбчатой структуры у образцов, обработанных в смеси гартцинка, в отличие от образцов, обработанных в смеси 100 % цинка. Так как протяженность границ у столбчатой структуры выше, то коррозионная стойкость ниже (больше путей диффузии кислорода и водорода, большее количество микрогальванопар).

**Заключение.** Постоянно растущая стоимость чистого цинка на мировом рынке требует рационального использования ресурсов для получения антикоррозионных покрытий на основе цинка, в частно-

сти термодиффузионных. Одним из возможных путей решения данной проблемы может стать изготовление насыщающих смесей для термодиффузионного цинкования из отходов производств горячего цинкования.

Использование гартцинка позволяет получать качественные цинковые покрытия. Также это позволит перерабатывать 15–20 т гартцинка только на нужды белорусских предприятий, осуществляющих термодиффузионное цинкование стальных изделий.

## Литература

**1. Материалы World Bureau of Metal Statistics (WBMS)** [Электронный ресурс] / Statistic – Режим доступа: <http://www.wbms.com> – Дата доступа 25.03.2014.

**2. Материалы International Lead and Zinc Study group (ILZSG)** [Электронный ресурс] / Published statistics of the IZSG – Режим доступа: <http://www.izsg.org> – Дата доступа 09.04.2014.

**3. Материалы London Metal Exchange (LME)** [Электронный ресурс] / Zinc – Режим доступа: <http://www.lme.org> – Дата доступа 09.04.2014.

**4. Материалы Исследовательской группы ИнфоМайн** [Электронный ресурс] / Обзор рынка цинка – Режим доступа: <http://www.infomaine.ru> – Дата доступа 09.04.2014.

**5. Материалы International Zinc Association** [Электронный ресурс] / Zinc Recycling. The general Picture – Режим доступа: <http://www.zinc.org> – Дата доступа 12.04.2014.

**6. Krüger, J.** Sachbilanz Zink / J. Krüger. – Mainz: Aachen, 2001.

**7. Wills, В.А.** Mineral Processing Technology, 5th edition / В.А. Wills– Oxford, 1992.

**8. Материалы India Mart Co** [Электронный ресурс] / Published price of the hard zinc – Режим доступа: <http://dir.indiamart.com/impcat/zinc-dross.html>– Дата доступа 15.02.2014.

**9. Проскуркин, Е.В.** Диффузионные цинковые покрытия / Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. – М.: Metallurgia, 1972. – 248 с.

**10. Горбунов, Н.С.** Диффузионные покрытия на железе и стали / Н.С. Горбунов. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 207 с.

**11. Справочник.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / Под. ред. Л.С. Ляховича. – М: Metallurgy, 1981 – 424 с.

УДК 621.762:620

**В.Г. ДАШКЕВИЧ, канд. техн. наук (БНТУ)**

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТАЛЬНЫХ СЕТЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОДИФУЗИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ**

**Введение.** Разрушение различных изделий и инструмента в подавляющем большинстве случаев начинается с поверхности. Поэтому объемное упрочнение материалов не всегда является эффективным с экономической точки зрения. Одним из основных методов поверхностного упрочнения стальных изделий является химико-термическая обработка (ХТО) в порошковых средах [1]. Получаемые, например, цинковые диффузионные покрытия образуют барьерные слои, имеющие высокую стойкость в условиях атмосферной коррозии. Есть предпосылки считать, что такие слои обеспечат также стойкость и в более специфичных условиях эксплуатации и разрушающего действия среды, в частности, для условий работы изделий, входящих в состав искрогасителей. Искрогасители служат для предотвращения выброса искр и продуктов сгорания с высокой температурой и устанавливаются в выхлопной системе различной автомобильной спецтехники, работающей в условиях с высокими требованиями к пожарной безопасности. Одним из вариантов, реализующим искровую защиту, является использование в искрогасителе сетчатого материала. Этот материал должен иметь высокие искрогасящие свойства, жаростойкость, коррозионную стойкость, технологичен и рассчитан на длительную эксплуатацию. Отметим, что сетка автомобильного искрогасителя, как правило, не подвергается чистке и в ней за время эксплуатации образуется слой сажи.

Широко применяются искрогасители не только на автомобилях, но и в нефтеперерабатывающей, химической промышленности, в различных отраслях сельского хозяйства и т.д.