

Определение параметров кинетики формирования цинковых диффузионных слоев при цинковании в атмосфере аммиака с использованием хлорида аммония

Константинов В.М., Булойчик И.А.

Белорусский национальный технический университет

Аннотация:

Определены кинетические параметры формирования цинковых диффузионных слоев при использовании технологий цинкования в порошковых насыщающих средах из газовой фазы. Произведен анализ характера протекания химических реакций, отвечающих за начальные стадии формирования цинковых диффузионных слоев при реализации низкотемпературных процессов диффузионного цинкования.

Текст доклада:

С учетом того, что в большинстве случаев в технологиях термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах в качестве активирующей добавки используют NH_4Cl , в качестве модели для анализа кинетики формирования цинковых диффузионных слоев выбрали случай формирования цинкового диффузионного слоя из газовой фазы со следующим составом насыщающей смеси: цинковый порошок марки ПРЦ 0 (98 % масс.) и 2 % активатора NH_4Cl [1, 2].

Основной целью данного исследования является определение температурного интервала начала протекания первых двух стадий ХТО, связанных с реакциями в реакционной среде, образованием компоненты, осуществляющей массоперенос диффундирующего элемента, а так же диффузией в реакционной среде и подводом насыщающего элемента цинка к поверхности металла. Снятие показаний производили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне температур 300-350 °С с временным интервалом 0,5, 1, 5 и 10 часов при каждой температуре. На основании результатов ДСК, представленных на рисунке 1 [3]. Следует полагать, что перед началом процесса формирования диффузионного слоя на основе цинка, как минимум протекает еще ряд процессов связанных с изменением состояния активатора и реакциями в газовой насыщающей среде. На основании анализа данных ДСК для NH_4Cl 100 % масс, можно сделать вывод о том, что в насыщающем пространстве идет превращение α - NH_4Cl в β NH_4Cl . Данное превращение происходит в твердой фазе, на что указывает соответствующий пик “Г” эндотермической реакции на кривой б ДСК. На кривой “а” аналогичный пик, связанный с изменением

твердофазной формы активатора NH_4Cl , отмечен буквой “А”. Пик “Б” связан с рядом реакций, приводящих к формированию летучих хлоридов цинка. К данным реакциям так же относятся реакции распада NH_4Cl с образованием газовых компонентов насыщающей среды в виде NH_3 и HCl . В свою очередь, HCl реагирует с Zn формируя твердофазную составляющую ZnCl_2 , а так же ряд комплексных хлоридов и солей хлористого аммония на основе цинка типа $(\text{Zn}(\text{NH}_4)_x\text{Cl}_{2+x}, x \geq 1)$.

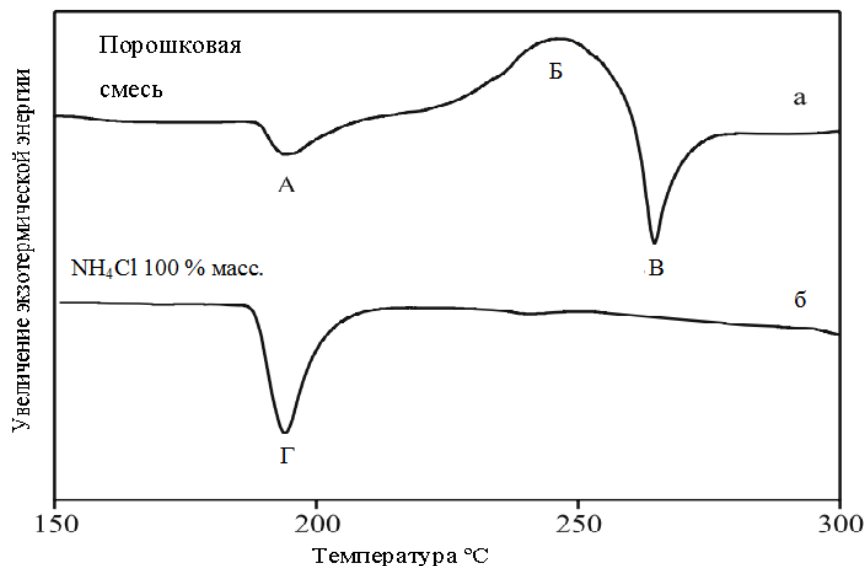
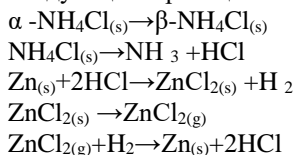


Рисунок 1 – Характер кривых ДСК при неизотермическом нагреве [3]. Кривая а: Данные ДСК при нагреве для порошковой насыщающей смеси (Zn 98 % масс. и 2 % NH_4Cl) Пик А связан с превращением NH_4Cl , пик Б связан с реакциями формирования хлоридов цинка ZnCl_2 , пик В связан с распадом хлоридов и формированием активных ионов цинка, участвующих в диффузионных процессах формирования интерметаллидного слоя. Кривая б: Данные ДСК при неизотермическом нагреве для NH_4Cl 100 % масс. И его распада в таком же температурном интервале (пик Г), как и для насыщающей смеси.

Вероятность протекания такого типа реакций также подтверждена в источнике [4]. Образовавшиеся комплексные хлориды и соли хлористого аммония возгоняются и принимают участие в ряде химических реакций в газовой фазе, связанных с восстановлением либо распадом хлоридов цин-

ка, а также с реакциями замещения при образовании интерметаллидов цинка и железа. Вместе с этими реакциями происходит восстановление хлористых соединений HCl и цикл вышеописанных реакций повторяется. Протекание всех указанных реакций характеризуется двумя пиками “Б” и “В” на кривой “а” ДСК.

С учетом того, что цинк является достаточно активным металлом, нельзя исключать вероятность взаимодействия хлористых соединений HCl с уже частично сформированным цинковым покрытием. Принимая данный факт во внимание, наряду с увеличением общей толщины цинкового диффузионного слоя, так же возможно протекание обратного процесса, связанного с образованием летучих хлоридов цинка с участием атомов цинка из уже сформированного покрытия, что может в некоторой степени тормозить общую скорость формирования диффузионного слоя. Однако учитывая общую тенденцию к увеличению общей толщины цинкового диффузионного слоя, активность протекания процесса взаимодействия HCl с атомами цинкового покрытия сильно лимитирована и влиянием данного процесса на характер кривой ДСК можно пренебречь. В итоге, весь механизм формирования цинкового диффузионного слоя можно ориентировочно описать следующими реакциями:



Если просчитать изменение энергии Гиббса для данных реакций в интервале температур 300-350 °С при давлении в 1 атм., то для каждой реакции оно будет меньше “0” (кроме случая возгонки, где $\Delta G=0$). Отрицательное значение изменения энергии Гиббса (ΔG), свидетельствует о термодинамической возможности протекания данных реакций в указанных условиях. Однако в реальных условиях, механизм и характер протекания реакций (и их тип) будут несколько сложнее, так как указанные реакции могут протекать параллельно, что приведет к формированию “сложных/комплексных” продуктов химических реакций. Также, на протекание этих реакций следует учитывать влияние парциального давления исследуемой системы. В связи с чем, вышеописанные реакции могут служить только в качестве обобщенной модели реального процесса.

Таким, образом, с учетом данных авторов [3], формирование цинкового диффузионного слоя с использованием порошковых насыщающих смесей протекает в условиях реализации ряда химических реакций, которые, согласно данным ДСК, имеют место в температурном интервале от 150 до

300 °С. Выше этих температур на основании результатов ДСК не наблюдается никаких реакций вплоть до 419 °С, что обусловлено плавлением порошка цинка. Следует, однако, принять во внимание тот факт, что с точки зрения исследования кинетики формирования цинкового слоя, наиболее длительной стадией является взаимное диффузионное взаимодействие атомов цинка и насыщаемой поверхности (железа), в результате чего и происходит формирование окончательного фазового состава диффузионного слоя. В связи с этим, практический интерес представляет определение оптимальных температурно-временных режимов формирования слоя определенной толщины, необходимой для обеспечения требуемого уровня антикоррозионных свойств защитного покрытия. Для решения данной задачи были проанализированы данные изменения толщины цинкового диффузионного слоя в диапазоне 300 – 350 °С при длительности выдержки в течение 0,5, 1, 5 и 10 часов. Данный температурный интервал представляет перспективу для исследований в области формирования термодиффузионных покрытий на основе цинка так как указанные температуры ниже температур реализации стандартных технологий ТДЦ, составляющих 400-450 °С и позволит повысить энергоэффективность указанных технологий за счет снижения температуры реализации процесса. В дополнение к этому, на основании данных ДСК подтверждено, что в пределах данного температурного интервала химически завершаются все необходимые реакции в насыщающей смеси, позволяющие активировать взаимодействие атомов насыщающего элемента цинка со стальной поверхностью обрабатываемого изделия.

Литература

1. Сотсков, Н.И. Исследование физико-химических и технологических процессов при термодиффузионном цинковании / Н.И. Сотсков, Б.М. Жуков // Промышленное и гражданское строительство. – 2009.- №5.- С. 28-31.
2. Проскуркин, Е.В. Диффузионные цинковые покрытия / Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. – Москва: Металлургия, 1972.- 248с.
3. G. Vourlias, N. Pistofidis, K. Chrissafis, E. Pavlidou, G. Stergioudis / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 91 (2008) 2, 497–501
4. G. Vourlias, N. Pistofidis, D. Chaliampalias, K. Chrissafis, E. Pavlidou, G. Stergioudis / Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87 (2007) 401.