

На правах рукописи

БОНДАРЕВА Ольга Сергеевна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГОРЯЧИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА
СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ**

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

САМАРА – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева" на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения.

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Амосов Александр Петрович
Официальные оппоненты	Березовская Вера Владимировна , доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Металловедение» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Грызунова Наталья Николаевна , кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры "Нанотехнологии, материаловедение и механика", ведущий научный сотрудник НИО-3, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»
Ведущая организация	ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск

Защита диссертации состоится «02» июня 2017 г в 14 часов, на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.122.02 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» по адресу: Самара, ул. Галактионовская, 141, ауд. 33.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и на сайте

http://d99912202.samgtu.ru/sites/d99912202.samgtu.ru/files/bondareva_dis.pdf

Отзывы на автореферат просьба высылать по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета _____ Луц Альфия Расимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Обеспечение высокой надежности и стойкости конструкционных материалов требует совершенствования методов их защиты от агрессивного воздействия окружающей среды. Применение защитных покрытий, в частности, горячее цинкование, нашло широкое применение в промышленности. Горячее цинкование представляет собой процесс получения цинкового покрытия на стальных изделиях методом погружения их в расплав. Основными достоинствами этого метода является высокая производительность процесса, возможность применения для широкого круга изделий, сравнительно низкая стоимость и долгий срок службы получаемых покрытий.

Несмотря на то, что отечественные предприятия увеличили выпуск оцинкованной продукции, по-прежнему важную роль играют импортные поставки. В 2013 г. в России было потреблено 3,154 млн.т. оцинкованной стали, при этом доля импорта составила почти треть от общего объема потребления.

В условиях сложившейся в России экономической обстановки многие отечественные предприятия взяли курс на импортозамещение, повышение конкурентоспособности продукции на мировом рынке. Российские производства имеют высокие шансы полностью обеспечить отечественный рынок оцинкованной продукцией и даже поставлять ее на экспорт. Это даёт основания предполагать увеличение спроса на продукцию с использованием технологии горячего цинкования.

Основные издержки производства связаны с расходами на цинк, которые зависят от толщины покрытия и могут достигать до 70% себестоимости продукции. Минимальная толщина ограничена возможным уменьшением ресурса из-за механического повреждения изделия при эксплуатации, приводящего к потере покрытием защитных свойств. Поэтому толщина покрытия регламентируется заказчиком и ГОСТ 9.307-89, согласно которому она может изменяться от 40 до 200 мкм. Управляя технологическим процессом горячего цинкования так, чтобы получать минимальную толщину покрытия при обеспечении его качества, можно получить значительный экономический эффект.

Формирование цинкового покрытия на стальных изделиях сопровождается ростом интерметаллидных слоев в результате взаимной диффузии цинка и железа. Эти процессы находятся в непосредственной зависимости от основных параметров производства: температуры расплава и времени изотермической выдержки. Однако химический состав оцинковываемой стали, особенно присутствие в ней кремния, может привести к образованию очень толстых покрытий и негативно сказаться на его качестве: привести к нарушению его сплошности, появлению разнотонности, разнотолщинности и плохой адгезии к основному металлу. За последние десять-пятнадцать лет активизировались научные разработки в

направлении легирования цинкового расплава с целью контроля толщины и качества цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Это привело к появлению за рубежом специальных сплавов на основе цинка, содержащих дополнительные легирующие элементы: технигальва (полигальва, суперцинк, брайт плюс). Применение таких сплавов в России пока не нашло широкого применения.

Несмотря на большое количество исследований, вопрос обеспечения толщины и качества цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния изучен недостаточно. Научное решение этой проблемы требует подробного изучения структурных и фазовых превращений, которые протекают при образовании покрытия.

Таким образом, задача получения качественного цинкового покрытия заданной толщины на конструкционных сталях с разным содержанием кремния является актуальной.

Объект исследования – процесс формирования структуры и свойств цинкового покрытия на сталях с разным содержанием кремния при различных технологических параметрах процесса.

Предмет исследования – влияние содержания кремния в стали, технологических режимов процесса горячего цинкования на толщину, микроструктуру и эксплуатационные свойства цинкового покрытия.

Цель работы – обеспечение высокого качества и минимизация толщины цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния за счет управления формированием его фазового состава и микроструктуры.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- определить влияние температуры расплава цинка и времени изотермической выдержки на толщину покрытия, его морфологию и тонкую структуру на сталях с различным содержанием кремния;
- проанализировать влияние содержания кремния в стальной основе на формирование микроструктуры и фазового состава цинкового покрытия;
- установить закономерности влияния алюминия и никеля, введенных в расплав цинка, на формирование структуры цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния;
- исследовать физико-механические свойства и коррозионную стойкость цинковых покрытий, формирующихся на сталях с различным содержанием кремния;
- исследовать причины и механизмы образования дефектов покрытия с целью повышения качества готовых изделий;
- определить рациональные технологические параметры горячего цинкования изделий различного назначения.

Методы исследования. Теоретическое обоснование полученных результатов базируется на основных положениях материаловедения, теории диффузии, механизмов коррозии. Эксперименты проводились с использованием комплекса современных методов исследования и аттестованных приборов:

- при исследовании микроструктуры и фазового состава покрытия применялись световая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный элементный микроанализ, рентгеноструктурный анализ;

- при исследовании эксплуатационных свойств покрытий проводились измерения микротвердости, пористости, исследовалась прочность сцепления покрытия с основой, а также коррозионная стойкость покрытий в различных средах.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов базируются на использовании современных высокоточных физико-химических методов исследований и высокой воспроизводимости результатов экспериментов, а также подтверждаются согласованностью полученных данных с результатами известных исследований и практической реализацией предлагаемой технологии в производственных условиях в ОАО «Завод Продмаш».

Научная новизна (пп. 2, 6, 9, 10 паспорта специальности):

1. Определены и описаны основные закономерности влияния температуры на толщину цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Показано, что на сталях с содержанием кремния до 0,227% во всем изученном интервале температур и времени изотермической выдержки 4 минуты образуются покрытия постоянной толщины не более 100 мкм. На СтЗсп (Si=0,085%, относящейся к «санделиновой») образуются покрытия неравномерной толщины от 40 до 180 мкм, степень разнотолщинности которых увеличивается с ростом температуры цинкования. На стали 09Г2С с содержанием кремния 0,767% толщина покрытия резко увеличивается с ростом температуры и достигает 200 мкм при 468⁰С.

2. При исследовании фазового состава экспериментально подтверждено, что повышение содержания кремния от 0,005% до 0,767% в стали ускоряет процессы взаимной диффузии Fe и Zn и вызывает интенсивный рост ζ-фазы (FeZn₁₃). Для изделий с низким содержанием кремния (СтЗ35 Si=0,005%) требуемая толщина покрытия 80-100 мкм достигается при T=450⁰ С в течение 4-8 минут и далее растет не значительно. На стали СтЗ (Si=0,22%) и 09Г2С (Si=0,51%) требуемая толщина достигается при выдержке не более 2 минут.

3. Изучена тонкая структура цинкового покрытия, показано влияние кремния на формирование ультрадисперсных структурных составляющих покрытия. Установлено, что в системе Fe-Zn-Si в результате эвтектических

реакций распада жидкости образуются частицы FeSi, которые участвуют в растворении фаз Γ и δ . Поэтому при содержании кремния около 0,1% (санделиновые стали) и 0,6-1% (высококремнистые стали) возникает прямой контакт расплава и стальной основы, что сопровождается интенсивным образованием ζ -фазы, вызывающим быстрый рост толщины покрытия.

4. Выявлена неоднородность распределения Al, Ni и Si в различных фазах цинкового покрытия. Показано, что в результате встраивания никеля в ζ -фазу образуется интерметаллид (Fe,Ni)Zn₁₃, кроме того Ni образует четырехкомпонентное соединение Fe-Zn-Ni-Si, которое замедляет рост всего покрытия. Атомы алюминия замещают атомы кремния на поверхности детали, образуют соединения Fe₃Al и FeAl и частично блокируют влияние кремния на рост покрытия.

Практическая значимость:

1. Определены рациональные технологические режимы горячего цинкования для профилей и метизов из сталей с различным содержанием кремния.

2. Определены основные причины образования дефектов цинкового покрытия и предложены рекомендации по их устранению.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные зависимости влияния кремния в стали на формирование горячих цинковых покрытий, их толщину, физико-механические свойства и коррозионную стойкость.

2. Экспериментальные результаты электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализов структуры цинкового покрытия, образующегося на сталях с разным содержанием кремния.

3. Закономерности формирования структуры и свойств покрытия в условиях легирования расплава цинка алюминием и никелем.

4. Установленные рациональные технологические режимы горячего цинкования стальных профилей и метизов, обеспечивающие формирование качественного покрытия заданной толщины.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 62 молодежная научная конференция, посвященная 70-летию СГАУ (Самара, 2012 г.); IV Международная молодежная научная конференция «Гражданская авиация: XXI век» (Ульяновск, 2012); Международная молодежная научная конференция «XIX Туполевские чтения» (Казань, 2012); Международная молодежная конференция «XXXVIII Гагаринские чтения» (Москва, 2012); 14-я, 15-я и 16-я Международная научно-практическая конференция «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2012, 2013, 2014); Международная молодежная

конференция «XXXX Гагаринские чтения» (Москва, 2014); ICMME International Conference on Mechanics and Materials Engineering (Xi'an, China, 2014); Международная конференция «Science of the future» (Санкт-Петербург, 2014); I Международная конференция молодых ученых «Электротехника. Энергетика. Машиностроение», (Новосибирск, 2014г.); V международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы науки, технологии и производства» (Санкт-Петербург, 2014); 4-я международная научно-техническая конференция «Металлофизика, механика материалов и процессов деформирования Металлдеформ-2015 (Самара, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 5 в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 5 в журналах, индексируемых базой Scopus и WoS.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы из 167 источников. Работа изложена на 192 страницах основного машинописного текста, включает 101 рисунок и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, приведены цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, реализация и внедрение результатов работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен критический обзор зарубежной и отечественной литературы в области нанесения цинковых покрытий на стальные изделия. Анализ этих источников показал, что объемы продукции, оцинкованной погружением в расплав, с каждым годом существенно возрастают, отвечая экономическому курсу России на импортозамещение и наращивание экспорта.

Обзор современных способов получения цинковых покрытий показал, что современные производители оцинкованного проката в основном используют технологии «сухого» горячего цинкования. Установлено, что основные физико-химические процессы образования покрытия этим способом включают в себя смачивание расплавом поверхности стали, а также взаимную диффузию железа и цинка, в результате которой формируются интерметаллидные фазы, соответствующие диаграмме состояния Fe-Zn.

Значительный вклад в исследование формирования цинкового покрытия внесли Е. В. Проскуркин, А.Я.Бочаров, Д.Л. Гринберг, М.И. Огинский. Они отмечают взаимосвязь толщины и микроструктуры цинкового покрытия с технологическими факторами процесса: температурой цинкования, временем выдержки в расплаве, составом расплава цинка, а также с химическим составом стали, особенно с содержанием в ней кремния. Это дешевый и очень эффективный упрочняющий легирующий элемент в сталях. Многие конструкционные стали содержат малые количества кремния,

так как он используется в них в качестве раскислителя в процессе производства. Резкое ускорение реакции взаимодействия между сталью с содержанием кремния 0,06-0,10% и расплавленным цинком описано R. W. Sandelin еще в 40-х годах прошлого века. Эта реакция приводит к аномальному росту толщины цинкового покрытия и в литературе называется «эффект Санделина». Кроме того, при содержании кремния более 0,3% толщина покрытия также резко увеличивается.

В России исследованием этой проблемы занимались такие ученые как В.В.Березовская, А.Я.Бочаров, И.Ю.Мезин, Е.В.Проскуркин, В.А.Парамонов, А.А.Тарасова. Много работ по этой теме издано зарубежом в основном немецкими, китайскими и японскими учеными. Анализ доступной литературы позволяет сделать вывод, что механизм влияния кремния на взаимодействие стали и цинка до сих пор полностью не ясен, а многие выводы о его влиянии противоречивы. Не достаточно подробно исследован механизм влияния кремния на процессы взаимной диффузии Fe и Zn при формировании покрытия. Отсутствуют сведения о его роли в формировании тонкой структуры цинкового покрытия.

Основным предлагаемым способом предотвращения «эффекта Санделина» является максимальное снижение содержание кремния ($<0,05\%$) в стали или на ее поверхности. Однако, это не всегда технически возможно, так как многие конструкционные стали содержат кремний в качестве легирующего элемента.

В настоящее время становится популярным еще один способ контроля толщины покрытия на кремнийсодержащих сталях – микролегирование расплава цинка никелем, алюминием и другими элементами. Большинство таких технологий запатентовано за рубежом, и они внедряются на российские предприятия без учета особенностей производства и используемых марок сталей. Недостатком данных технологий микролегирования расплава является отсутствие анализа распределения этих элементов в покрытии на сталях разного химического состава и недостаточное понимание механизма их взаимодействия при образовании покрытия.

Повышение требований к качеству цинковых покрытий, улучшению их эксплуатационных и механических свойств делают необходимым проведение подробных научных исследований в области материаловедческих вопросов формирования структуры покрытия.

На основании проведенного обзора литературы сделаны выводы об актуальности цели диссертации и поставлены задачи дальнейших исследований.

Вторая глава посвящена описанию материалов образцов, режимов нанесения цинкового покрытия и методик исследования толщины, микроструктуры, фазового состава покрытия, а также его физико-механических свойств и коррозионной стойкости.

Образцы для исследований представляли собой листовые полуфабрикаты и метизы из сталей с разным содержанием кремния. Химический состав образцов был определен на оптико-эмиссионном анализаторе Foundry-Master XPR (таблицы 1, 2).

Таблица 1 - Химический состав листовых полуфабрикатов

Марка стали	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Ст235	0,179	0,005	0,31	0,003	0,005	0,06	0,04
Ст3кп	0,176	0,028	0,327	0,0037	0,0140	0,089	0,0560
Ст3пс	0,172	0,085	0,339	0,0070	0,0073	0,040	0,0226
Ст3сп	0,175	0,227	0,406	0,0070	0,0026	0,038	0,0276
09Г2С	0,122	0,510-0,767	1,53	0,0094	0,0094	0,033	0,0569

Таблица 2 – Химический состав болтов М16, %

Марка стали	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
Ст3сп	0,088	0,410	0,070-0,012	0,0065	<0,003	0,0421	0,0320

Перед цинкованием образцы прошли операции обезжиривания, травления, флюсования и сушки.

Цинкование проводилось в экспериментальной ванне в интервале стандартных температур от 438°C до 468°C и в интервале повышенных температур 535-565°C с шагом в 5°C.

Время выдержки листовых образцов в расплаве цинка – 2 - 8 мин. Время выдержки болтов: 40, 80, 160 сек. Скорость опускания и подъема образцов из ванны с расплавом для всех партий была одинаковая.

Расплав ванны представлял собой сплав цинка Ц0, легированный алюминием и никелем, химический состав ванны цинкования приведен в таблице 3.

Таблица 3 - Состав расплава ванны.

Mg	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd
0-	0,002-	0,004-	0,013-	0,028-	0,007-	99,929-	0,001-
0,003	0,005	0,011	0,018	0,031	0,009	99,935	0,002

Измерение толщины покрытия осуществлялось магнитным и металлографическим методом при помощи микроскопа Axiovert 40 MAT. Исследование микроструктуры покрытия проводилось на электронном растровом сканирующем микроскопе TESCAN Vega SB. Фазовый состав цинкового покрытия определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Termo Scientific». Съемку рентгеновских спектров проводили с использованием монохроматизированного CuK_α излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2Θ от 20 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин.

Полученные спектры обрабатывали с помощью специального пакета прикладных программ WinXRD. Качественный фазовый анализ осуществляли сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n со штрих-рентгенограммами базы Международного центра дифракционных данных ICDD PDF2. Локальный элементный состав микроструктурных составляющих покрытия определялся с помощью энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act.

Процентная доля пор в покрытии рассчитывалась как отношение площади пор к площади покрытия на полученном изображении микроструктуры. Исследование микротвердости отдельных фаз покрытия проводилось на микротвердомере PMT 3 по ГОСТ 9450-76. Исследования прочности сцепления цинкового покрытия с основой проводились по ГОСТ 9.307-89 методом удара поворотным молотком и методом нагрева. Для количественной оценки прочности цинкового покрытия были проведены испытания методом нормального отрыва по ГОСТ 27890-88. Данный метод основан на измерении силы, необходимой для отрыва покрытий в направлении, перпендикулярном его поверхности. Образцы для испытания были получены склеиванием цианакрилатным клеем двух оснований цилиндрической формы: одно с нанесенным испытуемым покрытием, второе без покрытия.

Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий, образующихся на сталях с различным содержанием кремния, проводилось измерение стандартного электрохимического потенциала (ЭХП) цинковых покрытий в разных электролитах и его сравнение со стандартным электрохимическим потенциалом чистого цинка. Исследование коррозии поверхности образцов проводилось металлографическим и электронномикроскопическим методами. Поверхность и микроструктуру покрытия исследовали в исходном состоянии, после 7 дней и после 4 месяцев выдержки в 10% растворе соли KCl.

В третьей главе приведены основные результаты исследования влияния содержания кремния в стали на микроструктуру, тонкую структуру и фазовый состав цинкового покрытия, полученного при стандартном режиме цинкования $T=450^{\circ}\text{C}$, $\tau=4\text{мин}$.

Рентгенофазовый анализ последовательно снятых слоев покрытия позволил идентифицировать все основные фазы, а также соотнести их с элементным составом структурных составляющих и их электронномикроскопическим изображением.

В покрытии на стали с минимальным содержанием кремния (0,028%) обнаруживаются все фазы, согласно диаграмме Fe-Zn. Фазы Γ и Γ_1 наблюдаются в виде тонкой черной полосы. Фаза δ – столбчатая, компактная, однородная. Фаза ζ имеет мелкодисперсную структуру и минимальную толщину. Покрытие плотное, без пор и трещин. Такое строение покрытия

является благоприятным для обеспечения технологических и декоративных свойств, предъявляемых заказчиком производителю (рис. 1а).

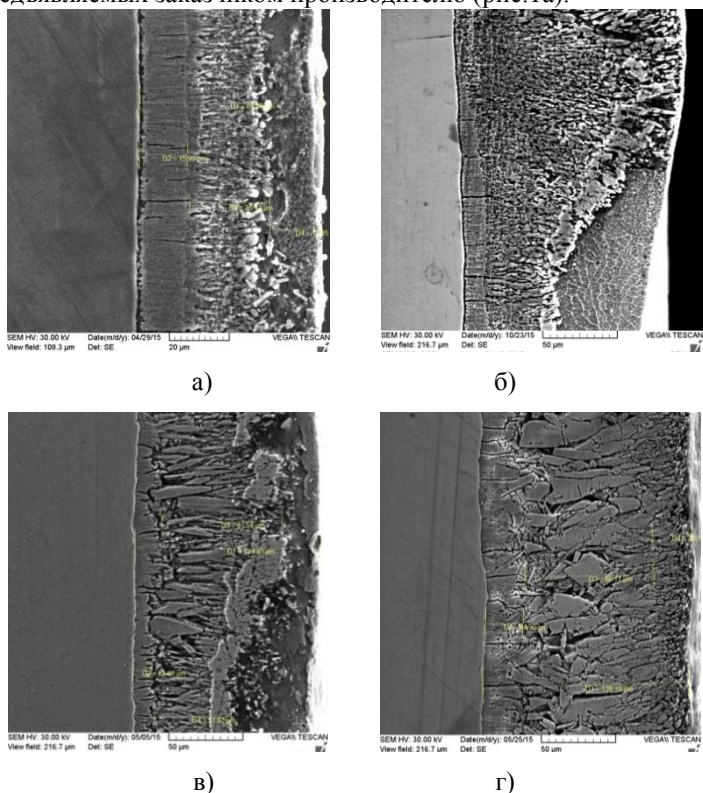


Рисунок 1 - Общий вид микроструктуры покрытия, полученного при $T_{\text{п}}=450^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ мин., $\times 2000$
а - на стали Ст3 (Si=0,028%), б - на стали Ст3 (Si=0,085%)
в - на стали Ст3 (Si=0,227%), г - на стали 09Г2С (Si=0,767%)

На «санделиновой стали» с содержанием кремния 0,085% покрытие имеет максимальную толщину и значительную разнотолщинность. Участки покрытия с максимальной толщиной представляют собой крупные дендриты ζ -фазы, размер которых в 2-3 раза превышает толщину этой фазы на соседних участках. В местах образования крупных дендритов δ -фаза заметно тоньше или отсутствует, также в этих местах нет покровного цинка – η -фазы (рис. 1б).

В покрытии на стали с содержанием кремния 0,227% фазы Γ и Γ_1 визуальны не видны. Фаза δ имеет столбчатое строение, постоянной толщины, фаза ζ представляет собой разветвленный и пористый дендрит. Характерной особенностью покрытия на данной стали является наличие в

верхней части дендрита ζ -фазы области с компактной структурой, возможно представляющей собой дополнительный фазовый слой. (рис. 1в).

В структуре покрытия на стали 09Г2С фазы Γ и Γ_1 визуально не определяются. Фаза δ имеет столбчатую структуру без четкой границы. Она плавно сменяется на мелкодисперсную смесь фаз, предположительно эвтектической природы. В покрытии преобладает очень развитая ζ -фаза, которая представлена крупными кристаллитами кубической и прямоугольной формы. Ближе к поверхности покрытия кристаллиты ζ -фазы становятся более плотными и вытянутыми в направлении кристаллизации (рис. 1г).

Для определения роли кремния в формировании фаз цинкового покрытия исследовали тонкое строение каждой фазы и элементный анализ ультрадисперсных составляющих покрытия. В результате были выявлены следующие особенности.

Обнаружено, что на всех сталях ее приповерхностный слой (α -фаза) обогащен кремнием. В фазе δ обнаружены усадочные трещины шириной от 350-500 нм (на Ст3) до 0,5-2 мкм (на 09Г2С) и включения вторичных фаз размерами 100-1000 нм, обогащенные железом (рис. 2).

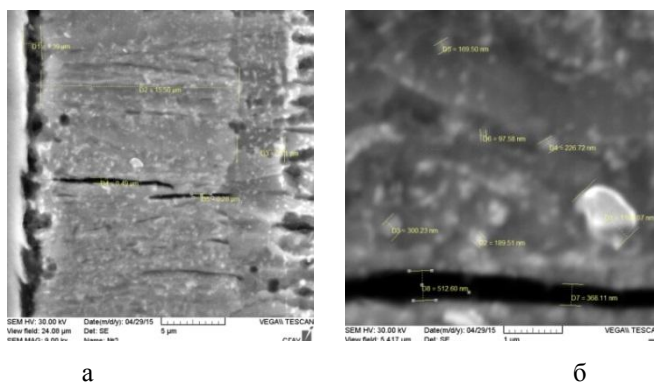
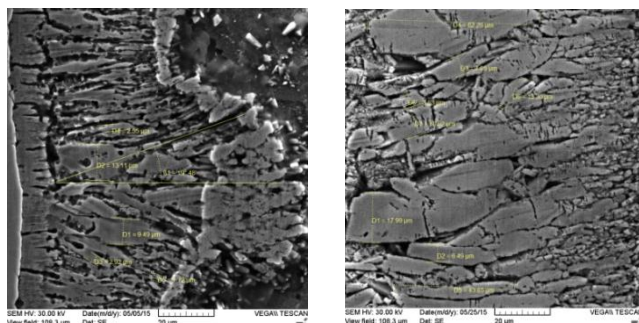


Рисунок 2 - Тонкая структура δ -фазы покрытия на стали Ст3 ($Si=0,028\%$), полученного при $T_{ц}=450^{\circ}C$, $\tau=4$ мин.:

а – общий вид, $\times 9000$; б – включения вторичных фаз, $\times 40000$

Формирование покрытия с разнотолщиной на «санделиновой» стали с содержанием кремния около 0,1% связано с неравномерным распределением кремния по поверхности исходной заготовки. Это подтверждается тем, что зона в основании дендрита содержит максимальное количество кремния. Здесь начинается образование ζ -фазы по перитектической реакции между δ -фазой и жидким цинком. Поэтому в области развитой ζ -фазы отсутствует δ -фаза, а также в этих местах нет покровного цинка – η -фазы. В областях покрытия минимальной толщины η -фаза имеет зеренную структуру с вторичными выделениями по границам эвтектической смеси FeSi и Zn.



а)

б)

Рисунок 3 - Структура ζ -фазы в покрытии на стали:
 а – Ст3 (Si=0,227%); б – 09Г2С (Si= 0,767%)

В покрытии на стали Ст3 с содержанием кремния 0,227% в верхней части дендрита ζ -фазы расположен дополнительный фазовый слой (рис.3а). Элементный анализ показал в нем повышенное содержание никеля и железа. В структуре краевой зоны ζ -фазы отдельные кристаллиты не выявлены, при увеличении до 35000 раз обнаружены нанопоры размерами 100–250 нм.

В покрытии на стали 09Г2С в ζ -фазе можно выделить 3 зоны, отличающиеся и по строению и по элементному анализу: мелкодисперсная смесь фаз предположительно эвтектической природы, крупные кристаллиты и поверхностные мелкие кристаллиты (рис. 3б). Анализ тонкой структуры показал, что размеры структурных составляющих эвтектической смеси фаз колеблются в пределах 100–350 нм.

Максимальное содержание кремния наблюдается в эвтектической смеси и поверхностных кристаллитах. Кремний нарушает фазовые равновесные состояния в системе Zn-Fe и тем самым стимулирует образование ζ -фазы. Интенсивный рост ζ -кристаллов сопровождается образованием пористости. Это вызывает неустойчивое состояние между слоем δ -фазы и жидкой η -фазой и приводит к образованию их эвтектической смеси. Кристаллы ζ -фазы выходят на поверхность покрытия и придают ему серый цвет.

Таким образом, рост толщины покрытия как на «санделиновых», так и на высококремнистых сталях определяется интенсивным формированием ζ -фазы.

Четвертая глава посвящена анализу влияния температуры цинкования и времени выдержки в расплаве на формирование покрытия на сталях с разным содержанием кремния.

Установлено, что покрытия максимальной толщины образуются на сталях с содержанием кремния около 0,1% (санделиновые) и более 0,5% (высококремнистые). Этот эффект зависит от температуры (рис. 4).

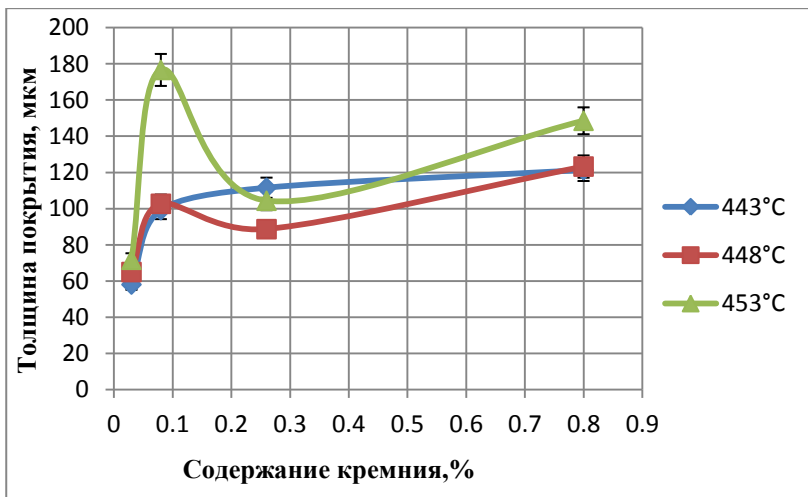


Рисунок 4 - Зависимость толщины покрытия (мкм) от содержания кремния в стали (%)

Увеличение толщины нежелательно, т.к. приводит к перерасходу цинка и ухудшению качества изделий. На Ст3сп с содержанием кремния 0,028% и 0,227% в диапазоне температур 438-468⁰ С образуются покрытия постоянной толщины не более 100 мкм (рис.5)

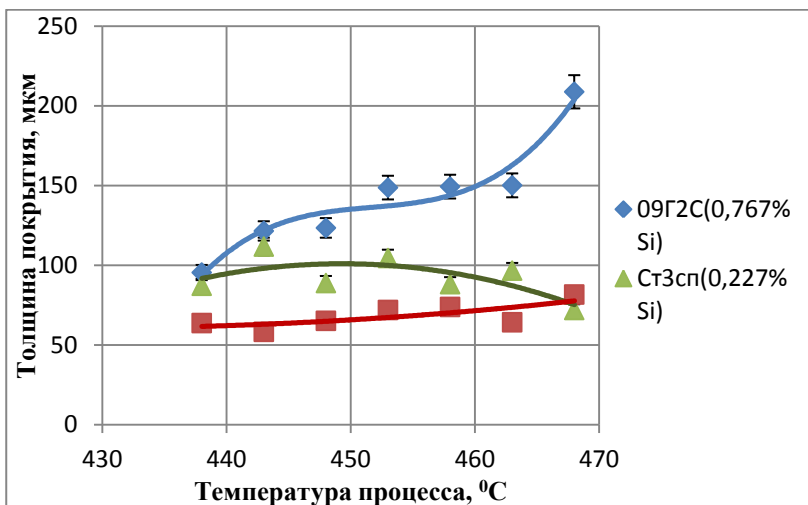


Рисунок 5 - Зависимость толщины покрытия (мкм) от температуры цинкования (°C)

На высококремнистой стали 09Г2С с содержанием кремния 0,767% толщина покрытия резко увеличивается с ростом температуры и достигает 200 мкм при 468⁰ С. На «санделиновой стали» СтЗсп (Si=0,085%) образуются покрытия неравномерной толщины, причем разница между максимальной и минимальной толщиной покрытия увеличивается с ростом температуры цинкования.

Установлено, что микроструктура покрытия определяется морфологическими особенностями ζ-фазы. На сталях с содержанием кремния в 0,06-0,12% («санделиновая» сталь) она имеет дендритное строение, что вызывает разнотолщинность покрытия. На высококремнистых сталях (Si более 0,5%) ζ-фаза имеет крупнокристаллическую структуру и составляет 80-90% всего покрытия, что приводит к резкому увеличению толщины покрытия.

Согласно диаграмме состояния Fe-Zn, ζ-фаза стабильна только при температурах ниже 530⁰ С, поэтому использование высоких температур позволяет предложить новый технологический режим для цинкования высококремнистых сталей. Установлено, что на стали 09Г2С в диапазоне повышенных температур 535-565⁰С толщина покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума 60 мкм при 555⁰С. Микроструктура покрытия, полученного при этой температуре, представляет собой эвтектическую смесь фаз δ и ζ, а гомогенная ζ-фаза в покрытии отсутствует (рис.6).

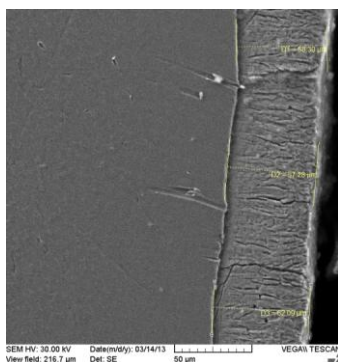


Рисунок 6 - Микроструктура покрытия при высокотемпературном цинковании: T=555⁰С, τ=2 мин., x1000

Время выдержки изделия в расплаве является одним из основных технологических параметров. Показано, что увеличение времени выдержки приводит к росту толщины покрытия (рис.7).

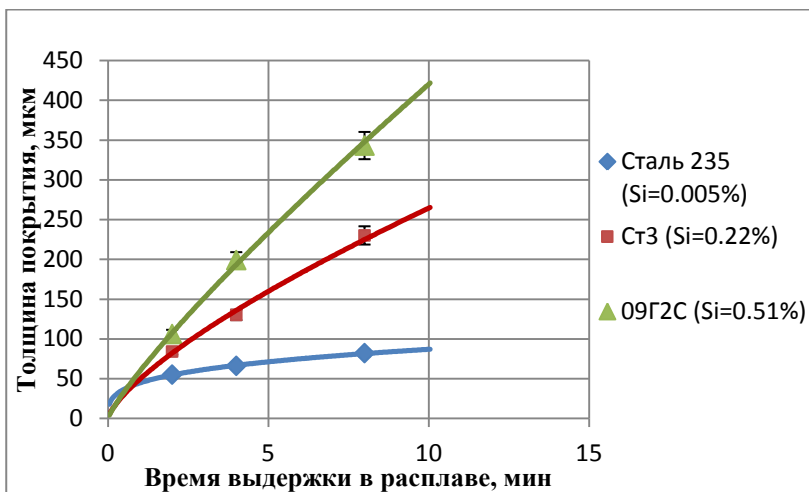
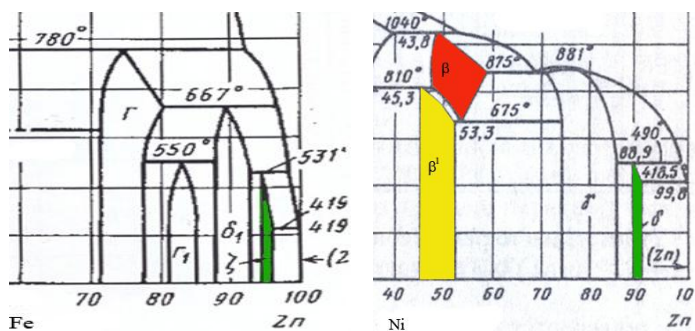


Рисунок 7 - Толщина покрытия в зависимости от времени выдержки в расплаве, $T_{ц}=450^{\circ}\text{C}$

Анализ микроструктуры покрытия показал, что увеличение толщины происходит за счет образования ζ -фазы. Скорость ее роста определяется процессами диффузии и зависит от содержания кремния в стали. Установлено, что для получения требуемой толщины покрытия 80-100 мкм изделия из стали с низким содержанием кремния (Ст235 Si=0,005%) необходимо выдерживать в расплаве цинка при температуре 450°C в течение 4-8 минут, а детали из стали Ст3 (Si=0,227%) и 09Г2С (Si=0,510%) - не более 2 минут.

Пятая глава посвящена исследованию влияния микролегирования расплава (Al, Ni) на микроструктуру и элементный состав покрытия. Анализ распределения основных элементов в покрытии на Ст3 показал, что ζ -фаза содержит максимальное количество кремния и никеля. Причем на сталях с содержанием кремния 0,085% в верхней части дендритов ζ -фазы встречаются локализованные области, отличающиеся по строению от основной ζ -фазы и содержащие наряду с кремнием и никелем повышенное количество железа. На сталях с содержанием кремния 0,227% эти области ζ -фазы увеличиваются и представляют собой непрерывный слой с элементным составом 0,45%Si, 9,98%Fe, 0,3%Ni, 89,27%Zn. Из анализ диаграмм состояния следует, что атомы никеля встраиваются в ζ -фазу, образуя интерметаллид $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Zn}_{13}$ с моноклинной кристаллической решеткой, прототип CoZn_{13} (рис.8). Кроме того Ni образует химические соединения с Si и Fe, со структурой типа AuCu, что приводит к образованию четырехкомпонентного соединения Fe-Zn-Ni-Si, которое замедляет рост всего покрытия.



а) б)

Рисунок 8 - Диаграммы состояния Fe-Zn (а) и Ni-Zn (б):

■ - прототип CsCl; ■ - прототип CoZn13; ■ - прототип FeSi2

При содержании кремния около 0,1% (санделиновые стали) и 0,6-1% (высокремнистые стали) в системе Fe-Zn-Si в результате эвтектических реакций распада жидкости образуются частицы FeSi, которые участвуют в растворении фаз Γ и δ . Это приводит к прямому контакту расплава и стальной основы и сопровождается интенсивным образованием ζ -фазы, вызывающим быстрый рост толщины покрытия (рис 9). Структура твердых растворов кремния в железе α_1 , α_2 соответствует прототипу BiF_3 и CsCl соответственно.

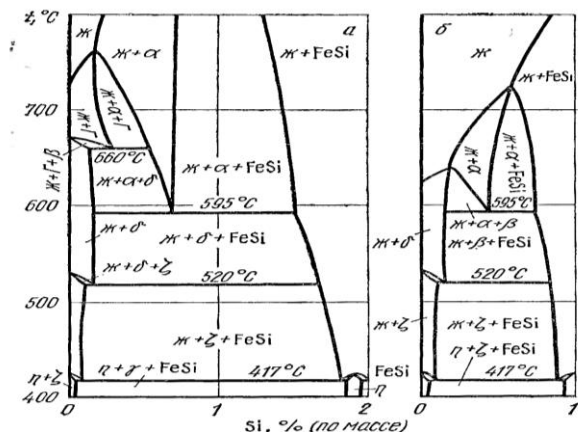


Рисунок 9 - Политермические разрезы системы Zn-Fe-Si:

а – 95% Zn, б – 98% Zn

Аналогичной кристаллической решеткой обладают соединения Fe_3Al и FeAl , а также AlNi и β -твердый раствор Ni в Zn. Атомы алюминия могут

замещать атомы кремния на поверхности детали, образовывать алюминиды железа и частично блокировать влияние кремния на рост покрытия.

При превышении концентрации никеля более 0,06 ат%, неравномерном его распределении в расплаве, а также загрязнении расплава железом на поверхности покрытия образуются дефекты в виде налипшего дросса (рис 10).

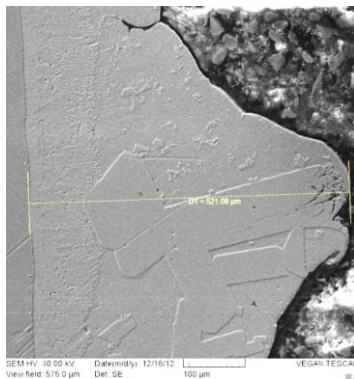


Рисунок 10 – Микроструктура цинкового покрытия с дефектом, $T_{ц}=450^0\text{C}$, $\tau=4$ мин, $\times 400$

Исследование микроструктуры и элементного состава позволило идентифицировать его как ζ -фазу, содержащую около 0,5 ат.% никеля, изоморфную FeZn13.

Для предотвращения дефектов покрытия такого типа рекомендуется регулярно производить выгрузку железо-цинкового осадка из ванны, использовать керамические ванны, добиваться максимально равномерной концентрации никеля по объему ванны с использованием специальной лигатуры - мастер-сплавов Ni-Zn или отстаивания расплава при повышенной температуре.

В шестой главе представлены исследования физико-механических свойств и коррозионной стойкости цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния. Все типы исследуемых цинковых покрытий можно отнести к плотным, т.к. их пористость составляет менее 5%. Поры локализуются в основном в ζ -фазе. Наиболее плотные покрытия с минимальным размером пор образуются на низкокремнистой стали СтЗсп (0,028% Si) при стандартной температуре цинкования, а также после высокотемпературного цинкования высококремнистой стали 09Г2С (0,767% Si).

Микротвердость железоцинковых фаз покрытия зависит от кристаллической решетки, структуры и пористости фазы. Полученные результаты значений микротвердости позволяют охарактеризовать δ -фазу как наиболее прочную и хрупкую, а η -фазу как наиболее пластичную структурную составляющую покрытия, по которой происходит отслаивание

при испытании на отрыв. Увеличение содержания кремния в стали приводит к изменению фазового состава покрытия в сторону увеличения доли ζ -фазы, повышению пористости, уменьшению его микротвердости и снижению пластичности.

Анализ стандартных электрохимических потенциалов (ЭХП) цинкового покрытия показал, что наиболее агрессивной средой для них являются фториды. Следующими по коррозионной агрессивности являются хлориды, затем сульфаты и наименьшая агрессивность у нитратов.

Наименьшее значение ЭХП имеет чистый цинк в 1% растворе фторида натрия. Он же менее коррозионно-стойкий по сравнению с многофазным железо-цинковым покрытием. В растворах хлоридов фаза η более устойчива к коррозии, чем ζ -фаза и менее устойчива в растворах нитратов и фторидов. В растворах сульфатов значения ЭХП практически одинаковы для всех фаз покрытия. Смесь фаз ($\delta+\zeta$), образующая покрытие на стали 09Г2С после высокотемпературного цинкования, имеет наиболее положительное значение ЭХП по сравнению с другими покрытиями во всех растворах электролитов. Следовательно, такое покрытие должно быть наиболее коррозионно-стойким по сравнению с покрытиями, полученными по стандартной технологии.

Металлографические исследования коррозионного разрушения цинковых покрытий показали, что на сталях Ст3 и 09Г2С, оцинкованных при стандартных температурах цинкования, покрытие сохранилось, продукты коррозии присутствуют только на поверхности. Цинковое покрытие на стали 09Г2С, полученное при 535⁰С, имеет трещины. После коррозионных испытаний эти покрытия растрескиваются и выкрашиваются.

Седьмая глава посвящена рационализации процесса горячего цинкования для изделий различного назначения на производстве ОАО «Завод Продмаш», г. Самара, которое было экспериментальной площадкой для данной работы.

При цинковании крепежа, сварных конструкций, заготовок после различных предварительных операций, например плазменной резки возможно появление дефектов покрытия, связанных с особенностями геометрии или свойств поверхности изделия.

Качественное соединение резьбовых деталей после цинкования обеспечивается, если действительные контуры болта и гайки не выходят за соответствующие предельные контуры на всей длине свинчивания, т.е. необходима равномерная минимальная толщина цинкового покрытия. Исследования показали, что оно обеспечивается при $T=470^{\circ}\text{C}$, с выдержкой 80 сек., и при $T=555^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 40 сек. Однако наиболее качественное цинковое покрытие с минимальной разнотолщинностью формируется на метизах из стали Ст3пс при температуре цинкования 555⁰С и времени выдержки 40 сек.

Цинковое покрытие, полученное после плазменной резки заготовки из стали 09Г2С при $T=450^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ минуты имеет дефекты в виде трещин между стальной основой и покрытием. Исследования показали, что причиной этого

является плохо удаленная при травлении окалина (в основном FeO) и образование неравновесной мартенситной структуры в поверхностном слое. Для устранения данного типа дефектов рекомендована дополнительная механическая обработка на глубину не менее 0,5 мм для удаления окисленного слоя с поверхности реза перед цинкованием.

Наличие сварных швов и сварочных брызг изменяют геометрию и химический состав поверхности изделия в зоне соединения. Однако применение стандартных режимов цинкования обеспечивает формирование плотного, равномерного покрытия достаточной толщины как на основном металле, так и в зоне сварного шва.

Использование данных рекомендаций на практике позволяет получить качественное цинковое покрытие на изделиях различного назначения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены и описаны основные закономерности влияния температуры цинкования при изотермической выдержке в расплаве 4 минуты на толщину и микроструктуру покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Показано, что в диапазоне температур 438-468⁰С на стали с содержанием Si=0,085% образуются разнотолщинные покрытия от 40 до 180 мкм, степень разнотолщинности которых увеличивается с ростом температуры цинкования. На стали с содержанием Si=0,767% толщина покрытия резко увеличивается с ростом температуры и достигает 200 мкм при 468⁰ С. Установлено, что разнотолщинность, а также резкое увеличение толщины покрытия определяются морфологическими особенностями ζ-фазы.

2. Показано, что увеличение времени выдержки стали в расплаве приводит к росту толщины покрытия в основном за счет образования ζ-фазы. Скорость роста ζ-фазы зависит от содержания кремния в стали. На стали с содержанием кремния Si=0,005% толщина покрытия 80-100 мкм достигается при T=450⁰ С в течение 4-8 минут. На стали с содержанием Si более 0,22% толщина 100 мкм достигается при выдержке 2 минуты. Увеличение времени цинкования приводит к интенсивному росту толщины покрытия и перерасходу цинка.

3. Элементный микроанализ ультрадисперсных структурных составляющих покрытия показал, что в покрытии на стали с содержанием Si менее 0,22% его максимальное количество наблюдается в дендритах ζ-фазы. Краевая зона дендритов ζ-фазы обогащена Ni и Fe. В покрытии на стали с содержанием Si=0,767% максимальное содержание кремния наблюдается в эвтектической смеси фаз FeSi и Zn между крупными кристаллитами ζ-фазы.

4. Установлено, что влияние кремния на толщину и строение покрытия определяется наличием в системе Fe-Zn-Si эвтектических реакций распада жидкости при содержании кремния около 0,1% и 0,6-1%. В результате данных реакций образуются частицы FeSi, которые взаимодействуют с фазами Γ и δ, что сопровождается интенсивным образованием ζ-фазы и вызывает рост толщины покрытия.

5. На основании анализа диаграмм состояния выявлен механизм влияния никеля и алюминия на формирование фаз в покрытии. В результате встраивания никеля в ζ -фазу образуется интерметаллид $(\text{Fe,Ni})\text{Zn}_{13}$, кроме того Ni образует четырехкомпонентное соединение Fe-Zn-Ni-Si, которое замедляет рост всего покрытия. Атомы алюминия замещают атомы кремния на поверхности детали, образуют соединения Fe_3Al и FeAl и частично блокируют влияние кремния на рост покрытия.

6. Исследована микроструктура дефекта покрытия в виде налипшего на поверхность дросса. Установлено, что он представляет собой кристаллы модифицированной ζ - фазы FeZn_{13} , в которой атомы никеля частично замещают атомы железа. Анализ тройной диаграммы Fe-Zn-Ni позволил определить основные причины его образования, к числу которых относятся превышение концентрации никеля более 0,06 ат% и загрязнение расплава цинка железом.

7. Показано, что с увеличением температуры в диапазоне 535-565⁰С толщина покрытия на стали 09Г2С уменьшается. Оптимальная температура цинкования для получения минимальной толщины цинкового покрытия (60мкм) на стали 09Г2С составляет 555⁰С, что объясняется отсутствием сплошного слоя ζ -фазы, не существующей в этом температурном интервале.

8. Анализ значений стандартных электрохимических потенциалов цинковых покрытий показал, что наиболее агрессивной средой для них являются фториды, затем следуют хлориды, сульфаты и наименьшая агрессивность у нитратов. Чистый цинк менее коррозионноустойчив по сравнению с железо-цинковым покрытием. Смесь фаз ($\delta+\zeta$), образующая покрытие на стали 09Г2С после высокотемпературного цинкования, более коррозионно-стойкая по сравнению с покрытиями, полученными по стандартной технологии.

9. Определены рациональные технологические параметры горячего цинкования, обеспечивающие формирование качественного покрытия заданной толщины. Полученные результаты использованы для управления качеством цинкового покрытия в ОАО «Завод Промаш» на различных изделиях из кремнистых сталей типа гнутых строительных профилей, крепежных изделий с резьбой, а также сварных конструкциях.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ

1. Бондарева, О.С. Исследования влияния цинкового покрытия на коррозионную стойкость материалов для гидроавиации / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Вестник Самарского Государственного Аэрокосмического Университета Спец выпуск по материалам симпозиума с международным участием «Самолетостроение России. Проблемы и перспективы» - 2012. - №5(36) ч.2 – с.252-256

2. Бондарева, О.С. Исследование механизма влияния микродобавок алюминия и никеля в расплаве цинка на строение фаз цинкового покрытия на кремнийсодержащих сталях / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2013. - т. 15 № 6(3) – с.607-611

3. Бондарева, О.С. Толщина и структура покрытия при высокотемпературном горячем цинковании сталей с высоким содержанием кремния / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // «Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия» - 2015. - №1 - с. 66-70. doi:10.17073/1997-308X-2015-1-66-70

4. Бондарева, О.С. Исследование влияния технологических параметров горячего цинкования на микроструктуру и толщину покрытия на крепежных изделиях / О.С. Бондарева, А.В.Федорова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2015. - т.17, №6(2) - с.479-782

5. Бондарева, О.С. Исследование физико-механических и коррозионных свойств горячих цинковых покрытий на строительных профилях / О.С. Бондарева, И. В. Таразанов, К.Н. Петрова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2015. - т.17, №6(2) - с.488-492

Публикации в изданиях, входящих в базу SCOPUS и WoS

6. Bondareva, O.S. Influence of hot-dip galvanizing temperature on formation of zinc coating on a steel with a high silicon content / O.S. Bondareva, A.A. Melnikov, A.P. Amosov // Advances in Environmental Biology – 2014. - 8(10) - pp: 943-948

7. Bondareva, O.S. Study of the Temperature Effect on the Structure and Thickness of Hot-dip Zinc Coatings on Fixing Products / O.S. Bondareva // Applied mechanics and materials – 2015. - Vol. 698 - pp 355-359. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.698.355

8. Bondareva, O.S. Improving the Quality of the Coating at Hot-dip Galvanizing of Machine Steels in the Zinc Melt with Microadditives of Nickel / O.S. Bondareva, A.A. Melnikov // Key Engineering Materials – 2016. - Vol. 685 - pp. 380-384. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.685.380

9. Bondareva, O.S. Effect of the silicon content in steel on the hot-dip zinc coating microstructure formation / O.S. Bondareva, A.A. Melnikov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 156 (2016) IF = 0.188, doi:10.1088/1757-899X/156/1/012015

10. Bondareva, O.S. Study of the coatings structure at high temperature hot-dip galvanizing steel with a high silicon content / O.S. Bondareva, A.A. Melnikov // ICMME 2014: International Conference on Mechanics and Materials Engineering - Xi'an, China, 2014 - pp. 419-424. ISBN 978-1-60595-177-5

Публикации в других изданиях

11. Бондарева, О.С. Исследования модифицированного цинкового покрытия на изделиях из строительных сталей / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: Материалы 14-й Международной научно-практической конференции в 2 ч. Часть 2. - Спб.: Издательство Политехн. ун-та, 2012. - с. 236-239
12. Бондарева, О.С. Влияние добавок Al и Ni в расплаве цинка на строение покрытия на кремнийсодержащих сталях / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: Материалы 15-й Международной научно-практической конференции в 2 ч. Часть 2. - Спб.: Издательство Политехн. ун-та, 2013. - с. 195-199
13. Бондарева, О.С. Исследование формирования модифицированных цинковых покрытий на изделиях из кремнийсодержащих сталей / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Молодые ученые – ускорению научно-технического прогресса в XXI веке: Сборник материалов II-й Всероссийской научно-технической конференции аспирантов, магистрантов и молодых ученых с международным участием. – Ижевск, 2013 г. - с.41-47. ISBN 978-5-7526-0603-8
14. Бондарева, О.С. Исследование фазового состава покрытия, образующегося на малоуглеродистой стали при горячем цинковании / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // X международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов в 2 томах. Том 2. – Самара:Самар.гос.техн.ун-т, 2013. – с. 10-15. ISBN 978-5-7964-1644-0
15. Бондарева, О.С. Исследование толщины и структуры покрытия при высокотемпературном горячем цинковании стали 09Г2С / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Вестник Совета Молодых Ученых и Специалистов СГАУ – 2013 - №2(3) - с. 62-63
16. Бондарева, О.С. Исследование влияния температурного режима на толщину и структуру горячих цинковых покрытий на крепежных изделиях / Бондарева, О.С. Мельников А.А. Макаров Г.В. Чех В.В. // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: Материалы 16-й Международной научно-практической конференции в 2 ч. Часть 2. - Спб.: Издательство Политехн. ун-та, 2014 - с. 116-119
17. Бондарева, О.С. Анализ механизма формирования Ni-Zn-Fe-дросса на поверхности изделий при горячем цинковании кремнийсодержащих сталей / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Актуальные вопросы науки, технологии и производства: Сборник трудов V международной научно-практической конференции -Спб, 2014 - №1(5) - с.47-50. ISSN 2340-3499

Научное издание

БОНДАРЕВА Ольга Сергеевна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГОРЯЧИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА
СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ**

Редактор

Технический редактор

Компьютерная верстка

Распоряжение протокол №2 от 28.03.2017

Подписано в печать 28.03.2017. Формат А5.

Усл. печ. л. 1,5 . Заказ № . Тираж 100 шт.

Издательство Самарский Университет.
440034, Самара, Московское шоссе, 34.