Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» (Самарский университет)

На правах рукописи

БОНДАРЕВА Ольга Сергеевна

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

Специальность:

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук профессор Амосов А.П.

CAMAPA - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

введ	ЕНИЕ5	
1. COE	ВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА	
ПОКР	ЫТИЙ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ,	
влия	ЮЩИЕ НА СТРОЕНИЕ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ 11	
1.1	Мировые объемы производства оцинкованной продукции 11	
1.2	Способы нанесения цинковых покрытий на стальные изделия 15	
1.3 стали	Физико-химические условия образования цинкового покрытия на железе и и 18	7
1.4	Диаграмма состояния системы железо-цинк	
1.5 толш	Влияние температуры расплава цинка и времени выдержки в расплаве на ину покрытия	a
1.6	Влияние содержания кремния в стали на структуру покрытия 29	
1.7	Влияние углерода и фосфора на формирование цинкового покрытия 35	
1.8	Влияние легирования расплава цинка на структуру покрытия	
1.9	Основные виды дефектов цинковых покрытий 43	
1.10	Выводы по главе 1 47	
1.11	Постановка задач исследования 48	
2. MA	ГЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 50	
2.1	Используемые материалы	
2.2	Методы получения оцинкованных образцов 52	
2.3	Методы исследования образцов 55	
2.4	Выводы по главе 2	
3. ИСС	СЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И	
ФАЗО	ВОГО СОСТАВА ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА	
СТАЛ	ЯХ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ ПРИ СТАНДАРТНЫХ	
РЕЖИ	МАХ ЦИНКОВАНИЯ 61	
3.1	Рентгенофазовый анализ цинкового покрытия 61	

3.2 цини	Исследование элементного состава отдельных фаз и тонкой структуры кового покрытия, образующегося при T=450°C, τ=4 мин
3.3	Выводы по главе 3 84
4. AH	АЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА
горя	ЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ
C PA3	НЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ 86
4.1	Исследование влияния температуры цинкования на толщину покрытия 87
4.2 покр	Исследование влияния температуры на микроструктуру и фазовый состав рытия на сталях с разным содержанием кремния
4.3 темп стал	Исследование влияния температуры процесса цинкования в интервале ператур 535 – 555°С на толщину и микроструктуру покрытия на образцах из и 09Г2С
4.4 толц	Исследование влияния времени выдержки в расплаве на микроструктуру и цину покрытия
4.5	Выводы по главе 4 113
5. ИС	СЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА (Al, Ni)
HA C	ГРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ 115
5.1 c pas	Анализ распределения элементов Si, Ni, Al в цинковом покрытии на сталях вличным содержанием кремния
5.2	Анализ влияния никеля на качество цинкового покрытия 123
5.3	Выводы по главе 5 128
6. ИС	СЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ С
РАЗЛ	ИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ130
6.1	Физико-механические свойства покрытий 130
6.2 покр	Исследование влияния кремния на коррозионную стойкость цинковых рытий
6.3	Выводы по главе 6 147
7. ВЫ	БОР РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ГОРЯ	ЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. 149
7.1 цини	Выбор рациональных режимов технологического режима процесса горячего кования крепежных изделий 149

7.2	Исследование формирования цинкового покрытия на стальной и	поверхности
посл	е плазменной резки	156
7.3	Исследование формирования цинкового покрытия на образцах	со сварным
соед	инением	159
7.4	Выводы по главе 7	
ЗАКЛІ	ЮЧЕНИЕ	
СПИС	ОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	170
ПРИЛ	ОЖЕНИЕ	191

введение

Высокий уровень производства в мире требует высокой надежности и стойкости конструкционных материалов, а также совершенствования методов их защиты от агрессивного воздействия окружающей среды. Процессы нанесения защитных покрытий, в частности горячее цинкование, нашли широкое применение в промышленности. Горячее цинкование представляет собой процесс получения цинкового покрытия на стальных изделиях методом погружения в расплав. Основными достоинствами этого метода является высокая скорость процесса, возможность применения для любых типов изделий, долгий срок службы получаемых покрытий.

Горячее цинкование может быть использовано для защиты от коррозии конструкций мостов, эстакад, ограждений, конструкций крепления дорожных знаков, осветительных фонарей, деталей автомобилей и тракторов. Значительную долю оцинкованной продукции составляет полосовой прокат, который потребляют предприятия строительной индустрии для производства каркасных профилей, кровельных и фасадных материалов. Во всем мире цинковые покрытия наносят на 35-38 млн.т. стальных изделий (примерно 3 млрд. м² поверхности) в год [35, 52, 53]. В 2013 году в России было потреблено 3,154 млн.т. оцинкованной стали [40].

Анализ уровня европейского производства стального проката, конструкций и изделий с цинковым покрытием из расплава показал, что лидирующие позиции в этой области занимают Италия и Германия, несколько ниже по объему производство оцинкованной стали в Великобритании и Франции. Оценка динамики изменения уровня производства оцинкованной продукции показала, что в начале нового тысячелетия Европа в этой области достигла некоторого насыщения. Стабилизация и даже некоторый спад производства оцинкованных конструкций и изделий в Европе привели к тому, что фирмы-производители оборудования для горячего цинкования стальных изделий стремятся осваивать новые рынки, например в России и СНГ [40].

Несмотря на то, что отечественные предприятия увеличили выпуск оцинкованной продукции, по-прежнему важную роль играют импортные поставки. В 2013 г. доля импорта в России составляла почти треть от общего объема потребления. Однако наметилась тенденция снижения импорта оцинкованного проката, что обусловлено сокращением поставок из Турции, Украины, Индии, Китая [52].

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

Основные издержки производства связаны с расходами на цинк, которые зависят от толщины покрытия и могут достигать до 70% себестоимости продукции [40]. Минимальная толщина покрытия ограничена возможным повреждения уменьшением pecypca из-за механического 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[55]. Управляя технологическим процессом горячего цинкования так, чтобы получать минимальную толщину покрытия при обеспечении его качества, можно получить значительный экономический эффект.

Научное решение этой задачи требует подробного изучения диффузионных процессов, структурных и фазовых превращений, которые протекают при образовании покрытия. Формирование цинкового покрытия сопровождается ростом интерметаллидных слоев в результате взаимной диффузии цинка и железа. Эти процессы находятся в непосредственной зависимости от основных параметров производства: температуры и химического состава расплава, времени выдержки металлоизделия в расплаве, химического состава оцинковываемой

стали. Таким образом, научный аспект решения задачи имеет материаловедческий характер.

Для металлоконструкций широко используются малоуглеродистые и низколегированные стали 08Г2С, 09Г2С, 10ХГСН1Д, 10ХСНД, содержащие кремний в качестве раскислителя и дешевого упрочняющего легирующего элемента. Известно, что присутствие кремния в стали может негативно сказаться на качестве цинкового покрытия и привести к нарушению его сплошности, повышенной толщине и плохой адгезии к основному металлу. Однако, несмотря на большое количество проведенных исследований, этот вопрос изучен не достаточно. Требует дополнительного изучения оптимизация основных технологических параметров процесса горячего цинкования.

За последние десять-пятнадцать лет активизировались научные разработки в направлении легирования цинкового расплава с целью контроля толщины цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Это привело к появлению специальных сплавов на основе цинка: технигальва, полигальва, суперцинк, брайт плюс [64, 74, 87, 88, 101, 104, 105, 119, 121, 132, 137, 154, 162]. Применение этих сплавов в России пока не нашло широкого применения.

Таким образом, задача получения качественного цинкового покрытия заданной толщины на конструкционных сталях различных марок 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 микроструктуру и эксплуатационные свойства цинкового покрытия.

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

 при исследовании микроструктуры и фазового состава покрытия, остаточных напряжений 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 на ОАО «Завод Продмаш».

Научная новизна:

Специальность 05.16.09 (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 Ст3сп (Si=0,085%, относящейся к «санделиновой») образуются разнотолщинные покрытия 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. Для изделий с низким содержанием кремния (Ст235 Si=0,005%) требуемая толщина

покрытия 80-100 мкм достигается при T=450[°] С в течение 4-8 минут и далее растет не значительно. На стали Ст3 (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 Г 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.

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.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРОЕНИЕ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

1.1 Мировые объемы производства оцинкованной продукции

Цинк – это самый распространенный металл, применяемый для защиты стали от коррозии. Оценка текущих объемов рынка горячего цинкования в России и анализ динамики рынка в 2005–2013 гг. показывает, что около 48% мирового производства цинка используется для защиты стальных изделий от коррозии [52, 53].

Согласно литературным данным, по итогам февраля 2016 года производство цинка на рынке достигло 1,1021 млн. тонн, а потребление – 1,1106 млн. тонн. По итогам 2014 года на мировом рынке наблюдался дефицит цинка в размере 296 тыс. тонн.

Более частое использование в строительстве стальных конструкций требует уменьшения их толщины и более качественной их защиты от коррозии. На протяжении многих десятилетий горячему цинкованию подвергают трубы различного назначения, мачты освещения, столбы, уличные и дорожные ограждения, полосовой металл, стальную проволоку и т.д. Также успешно цинкуют детали машин, в частности резьбовые крепежные изделия. Выбор способа нанесения цинкового покрытия зависит от условий эксплуатации изделий и от требований к прочностным свойствам защитного слоя.

По данным [40] в мировых масштабах цинк используют для непрерывного (29%) и общего цинкования (19%). Из различных методов цинкования изделий из стали на долю метода горячего цинкования приходится 95—98% [15, 35]. Этим методом оцинковывают свыше 20 млн.т стальной продукции в год, в том числе: 15 млн. т непрерывной полосы, 6 млн. т труб и проволоки, около 4,0 млн. т различных изделий.

В мире в последние десятилетия наблюдается стремительный рост производства проката с цинковыми покрытиями. Спрос на него всегда превышал предложение. За последние 25 лет производство оцинкованной продукции увеличилось более чем в 2 раза. Причем примерно 86% от этого объема приходится на горячеоцинкованную, а 14% - на электрооцинкованную продукцию.

Строительный сектор составляет 45% мирового потребления оцинкованного листа. На машиностроение приходится 25%, а на производство бытовой техники, тары, электроники приходится только 10% [66].

Автомобилестроение является важной областью применения оцинкованной стали. Для производства одного автомобиля необходимо в среднем 11 кг цинка [65]. Гарантия защиты кузова от косметической коррозии импортных автомобилей составляет 5-6 лет и от сквозной - 10-12 лет. Эти показатели являются основой продвижения продукции на рынок, поэтому количество оцинкованных деталей в автомобилестроении увеличивается из года в год.

В прошлом веке в СССР производство оцинкованного металлопроката не получило должного развития. Основные силы были сосредоточены на производстве чугуна и стали, качество металла и его защита от коррозии оставались на заднем плане. Участки по горячему цинкованию были только на судостроительных заводах и специализированных строительных организациях [68].

В современной России наметился существенный качественный сдвиг, однако по сравнению с Евросоюзом, Китаем и Японией рынок горячеоцинкованных конструкций развит недостаточно. На начало 2016 года в России 43 предприятия используют технологию горячего цинкования. К их числу относятся:

- 1. ООО "ГОФРА 2001", Пушкин, Санкт-Петербург
- 2. ОАО "Энергостальконструкция", Конаково, Тверская обл
- 3. Завод по цинкованию металлоконструкций "Спецтрансмонолит", Тула
- 4. ООО "Стальцинк", Киреевск, Тульская обл.

5. ОАО "АлексинСтройКонструкция", Алексин, Тульская обл.

6. Цинкоград (ОАО "Агрисовгаз"), Малоярославец

7. Цинкоград (ОАО "Агрисовгаз"), Санкт-Петербург

8. ЗАО "Энергомаш (Белгород)-БЗМК", Белгород

9. ООО "Металл-Дон", Шахты, Ростовская обл

10. ОАО "КЗМ", Краснодар

11. ООО "Завод Электросевкавмонтажиндустрия", Краснодар

12. ОАО Производственное Объединение Кропоткинский Машиностроительный Завод "Радуга", Кропоткин, Краснодарский край

13. ООО "Северо-Кавказский Завод Металлоконструкций", Коноково, Краснодарский край

14. Государственное предприятие "Конус", Лида, Гродненская область, РБ

15. ОАО "Речицкий Метизный Завод", Речица, Гомельская область, РБ

16. ООО "Чкаловский Электромеханический Завод", Чкаловск Нижегородской обл

17. ЗАО "МуромЭнергоМаш", Муром, Владимирская обл.

18. Верхневолжский СМЦ "Дипос". Иваново

19. ООО ЗВК "Бервел", Рязань

20. ООО "Салаватметалл", Салават, Башкортостан

21. ООО "Средневолжский завод металлоконструкций", п. Новосемейкино, Самарская обл.

22. ОАО "Завод "Продмаш", Самара

23. ООО "Ак Барс Металл", Набережные Челны, Татарстан

24. ООО "Уралэлектрострой", Оренбургский Завод Промышленного цинкования, Оренбург

25. ООО "Шадринский Завод Металлоконструкций", Шадринск, Курганская обл.

26. ЗАО "Уральский завод металлоконструкций "Умекон", Екатеринбург

27. ОАО "Уралэлектромедь", Верхняя Пышма, Свердловская обл.

28. ООО "Точинвест Цинк", Рязань

29. ООО "Уральский завод горячего цинкования", Полевской, Свердловская обл.

30. ЗАО "Завод Энергостроительных Кострукций "ЭСКОН", Южноуральск, Челябинская обл.

31. ООО "Завод "Контактные Сети Сибири", Новосибирск

32. ООО "Сибирский Завод Металлических Конструкций", Новокузнецк

33. ОАО "Уяржелезобетон", Уяр, Красноярский край

34. ЗАО "ЭЛСИ Стальконструкция", Завод горячего цинкования, Искитимский район, Новосибирская обл.

35. ЗАО "Завод Тюменьремдормаш", Тюмень

36. АО "Омский электромеханический завод", Омск

- 37. Спасский механический завод, Спасск-Дальний, Приморский край
- 38. ОАО "СОЭМИ", Старый Оскол, Белгородской обл.
- 39. ЗАО "ЗЭТО", Великие Луки, Псковская обл.
- 40. ОАО "КЗЭМИ", Курган
- 41. ООО "Гжельский завод "Электроизолятор", Гжель, Московская обл.
- 42. ОАО "КТЦ "Металлоконструкция", Ульяновск
- 43. АО "Судостроительный завод "Залив", Керчь, Крым

В настоящее время годовая емкость российского рынка оцинкованного проката составляет 700—710 тыс. т. [66]. Прогноз развития (объем рынка, структура потребления) российского рынка горячего цинкования в России на 2014–2018 годы, сделанный маркетинговой группой «Текарт», отмечает устойчивую тенденцию увеличения объемов потребления [52].

Однако следует отметить, что кандидатских диссертаций, посвященных горячему цинкованию, немного. Часть из них ориентированы на прогнозирование качества покрытия, автоматизацию оборудования или процесс механического цинкования [1, 12, 16, 44]. Только две работы посвящены исследованию структуры и свойств цинкового покрытия. Это диссертация Сапунова С.Ю.

«Структура и свойства никель-цинковых антикоррозионных покрытий стальных изделий», 2004 г. и диссертация Чижова «Исследование структуры и свойств цинковых покрытий с целью оценки их эксплуатационной надежности», 2015г. [85, 74]. Первая больше ориентирована на влияние добавок никеля в цинковый расплав на структуру и свойства покрытия, а цель второй - расчет критерия качества для определения эксплуатационной надежности цинкового покрытия любой технологии нанесения.

Таким образом, анализ ситуации на мировом и российском рынке оцинкованной продукции показывает, что потребности экономики являются благоприятными, и существуют перспективы для оптимизации технологии горячего цинкования изделий. Объемы оцинкованной продукции с каждым годом существенно возрастают, чтобы соответствовать потребностям строительной, автомобильной, жилищно-коммунальной и других отраслей промышленности. Повышенные требования к качеству цинковых покрытий делают необходимыми проведение подробных исследований с научных целью повышения эксплуатационных и механических свойств покрытий, контроля толщины покрытия на сталях с различным содержанием кремния.

1.2 Способы нанесения цинковых покрытий на стальные изделия

Горячее цинкование железа погружением в расплавленный цинк известно достаточно давно [143]. В настоящее время наиболее широко применяются два основных способа нанесения цинка на сталь - электролитический и горячий, предусматривающий погружение изделия в цинковый расплав. Также цинковые покрытия можно получать порошковым методом - шерардизацией. Однако этот процесс более дорогой и малопроизводительный.

В научной литературе горячее цинкование методом погружения в расплав иногда называют жидкофазным [37, 69]. Основным достоинством горячего цинкования является то, что скорость роста покрытия при погружении в расплав

гораздо больше, чем при других методах. Толщина цинкового покрытия на конструкционной стали после цинкования при 450⁰C в течение 1 мин может составить 80 мкм и более. Метод горячего цинкования для большинства изделий является самым высокопроизводительным и перспективным методом защиты от коррозии. Ему не свойственны недостатки типа водородной хрупкости металла, а также зависимость скорости электроосаждения от выхода по току и катодного перенапряжения, которые характерны для электролитического способа цинкования.

Преимущества горячего цинкования по сравнению с электролитическим особенно заметны при нанесении толстых покрытий - около 60-120 мкм и более. Однако следует учитывать, что неконтролируемая продолжительность выдержки изделия в расплаве цинка может привести к образованию слишком толстого слоя интерметаллидных соединений и к браку всего изделия [15].

Горячее цинкование подразделяется на «сухое» и «мокрое» в зависимости от состояния и вида флюса, а также от того сухая или влажная поверхность детали при погружении его в цинковый расплав. При «мокром» цинковании мокрые травленые стальные листы погружают в цинк через расплавленный флюс, находящийся на поверхности ванны. При цинковании «сухим» методом детали после травления и промывки погружают в раствор флюса, который находится в отдельной ванне. На выбор способа цинкования влияет вид цинкуемого изделия, требования к толщине и пластичности цинкового покрытия. «Мокрый» способ чаще всего применяют для цинкования штучных изделий, а «сухой» - для цинкования крупногабаритных деталей, стальных конструкций, а также для непрерывного цинкования полосы и проволоки [69].

Назначение флюса заключается в удалении продуктов реакции железа с травильными растворами, которые не полностью удаляются при промывке, а также оксидов, появляющихся на поверхности травленого железа под воздействием воздуха. Флюсы тоже уменьшают поверхностное натяжение цинка и способствуют смачиванию поверхности железа расплавом. При горячем цинковании флюс чаще всего представляет собой хлористый аммоний и хлористый цинк [68].

Сухой флюс имеет более слабое действие, поэтому поверхность стали должна быть тщательно обезжирена и хорошо протравлена. Поверхность изделия смачивают флюсом, затем сушат, и он остается на поверхности изделия в виде тонкого солевого слоя. При погружении в расплав этот слой расплавляется и очищает поверхность изделия. При «сухом» методе цинкования в расплав часто вводят до 0,2% алюминия, который защищает поверхность цинкового расплава от окисления. Данное действие алюминия можно объяснить образованием окислов алюминия в виде тончайшей пленки (~5-10мкм), которая защищает расплав от дальнейшего окисления.

Основные достоинства «сухого» способа цинкования заключаются в возможности получения более пластичных цинковых покрытий на поверхности сталей из-за значительного уменьшения скорости реакции железа и цинка. Такой способ подходит для получения тонких покрытий на проволоке и на листах, использующихся для глубокой вытяжки. Также можно сократить расход цинка за счет получения более тонких покрытий и уменьшения выпадения гартцинка. Покрытие, полученное «сухим» способом, имеет наилучшие показатели сцепления со стальной основой, хороший внешний вид и обладает высокими коррозионными свойствами.

К способа недостаткам «сухого» можно отнести высокие капиталовложения, большую потребность в производственных площадях, необходимость контроля содержания алюминия В цинковом расплаве, повышенные требования к качеству и чистоте поверхности изделия. При «сухом» цинковании флюс следует подвергать регулярному химическому анализу и уточняющей корректировке, из-за того, что его состав постоянно изменяется в результате попадания остатков кислоты, воды, а также из-за потери флюса с изделиями. Сушка флюса требует контроля температуры, т.к. металл может растравливаться, а флюс выгорать [69].

Травильное действие «мокрого» флюса примерно в 2 раза выше, чем сухого, что позволяет удалить все дефекты травления и обезжиривания. При «мокром» методе цинкования не рекомендуется вводить в ванну алюминий в количествах более 0,02—0,03%, так как он вступает в реакцию с солями флюса, в результате образуя соединение AlCl₃-NH₃, которое находится в газообразном состоянии при рабочей температуре флюса.

К недостаткам «мокрого» горячего цинкования относятся:

• не достаточно высокое содержание алюминия в расплаве цинка – около 0,01-0,02%, приводящее к образованию мало пластичных, твердых цинковых покрытий из-за формирования хрупкого интерметаллидного слоя,

• увеличение осадка гартцинка до 5% из-за действия флюса,

• снижение функциональной площади зеркала ванны вследствие установки специальной флюсовой коробки, делающей способ подходящим только для деталей, подходящих по размерам флюсовой коробки.

Несмотря на достаточно жесткие требования к подготовительному циклу и самой технологии «сухого» горячего цинкования, можно предположить, что данный способ практически вытеснил «мокрый».

Таким образом, можно отметить, что современные промышленные производства оцинкованного проката в основном используют технологии «сухого» горячего цинкования. Поэтому научные исследования по улучшению качества покрытий на конструкционных сталях целесообразно вести в рамках этого технологического метода, уделяя особое внимание материаловедческим вопросам формирования структуры покрытия, подбирая параметры технологического процесса индивидуально для каждого типа конструкционной стали.

1.3 Физико-химические условия образования цинкового покрытия на железе и стали

Горячее цинкование относится к диффузионным способам образования покрытия. Важнейшая особенность диффузионных покрытий – повышенная прочность их связи с основой, обусловленная проникновением атомов наносимого вещества в кристаллическую решетку защищаемого металла. Цинк внедряется в кристаллическую решетку железа, при этом глубина проникновения тем больше, чем выше температура и продолжительнее процесс диффузии.

Возможность образования диффузионных покрытий на железе определяется, прежде всего, различием в межатомных диаметрах железа и наносимого вещества. Предельно допустимое различие в размерах атомных диаметров равно 16%. Кроме этого, необходимым условием образования диффузионного покрытия является достаточная растворимость диффундирующего элемента в при комнатной И повышенной железе температурах [4]. Цинк удовлетворяет этим требованиям, т.к. атомный диаметр αжелеза равен 2,54 Å, а цинка 2,74 Å.

Принято различать атомную и реактивную диффузию. Под атомной диффузией понимают процесс, связанный с подвижностью атомов диффундирующего вещества в пределах одной фазы, когда в результате диффузии образуется лишь твердый раствор с решеткой металла-растворителя. При реактивной диффузии в результате химической реакции образуются новые фазы, отличающиеся по своему строению от диффундирующих металлов. В результате на границе раздела образуются интерметаллидные соединения, которые соответствуют диаграмме состояния взаимодействующих металлов. Однако следует учитывать, что при неравновесном процессе возможно образование метастабильных фаз [45].

На поверхности железа наблюдается образование новых фаз – твердых растворов и химических соединений. При образовании химических соединений атомы железа и цинка соединяются в определенных количественных соотношениях, и состав новой фазы может быть выражен той или иной химической формулой.

На настоящий момент принята схема взаимодействия железа и цинка, предложенная Бугаковым [4]. Считается, что одновременно протекают два процесса:

• Растворение тугоплавкого металла (железа) в жидком (цинке) с образованием путем диффузии равновесных фаз;

• Химическая реакция на поверхности соприкосновения металлов, ведущая к образованию фаз путем реакции.

Кинетика роста каждого фазового слоя определяется в первую очередь его теплотой образования, разностью концентраций элементов на границах слоя и различием коэффициентов диффузии.

Толщину образующегося покрытия можно определить по формуле:

$$Z = k\sqrt{Dt},\tag{1.1}$$

где

Z- толщина слоя, см;

k – коэффициент пропорциональности;

t- время, сек;

D- коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии по Френкелю [7], можно представить следующим выражением:

$$D = Ae^{-Q/RT}, (1.2)$$

где

А – пред экспоненциальный фактор, не зависящий от температуры,
зависящий главным образом от типа кристаллической решетки;

Q – теплота диффузии (теплота разрыхления решетки), отнесенная к одному молю металла растворителя, кал/моль;

R – газовая постоянная, R = 1,987 кал/моль • ^{0}C

Т – абсолютная температура, К.

В реальных процессах ширина слоя в диффузионной зоне может изменяться сложным образом из-за одновременного и резкого изменения коэффициентов

диффузии, градиентов концентрации внутри фаз и скачков концентрации на межфазных границах. Много работ по изучению взаимодействия железа и стали с жидким цинком выполнено японскими исследователями [115, 116, 160]. В данных работах измерялись коэффициенты диффузии железа в жидком цинке.

При нанесении цинкового покрытия методом погружения в расплав в первые моменты контакта расплавленного цинка и стали происходит растекание цинка и смачивание им поверхности стали. Смачивающая способность обычно определяется прочностью сцепления частиц жидкой и твердой фаз и характеризуется углом смачивания θ_0 – равновесным углом. Обычно считают, что при соз $\theta_0 > 0$ и при $\theta_0 < 90$, расплав хорошо смачивает поверхность. В остальных случаях поверхность твердого тела плохо смачивается жидкостью. При сближении свойств расплава и твердой поверхности металла возрастает способность к взаимной растворимости и диффузии, снижается межфазная энергия, улучшается смачивание и растекание. Процессы смачивания тесно связаны с процессами растекания и происходят с определенными скоростями. Изучение скоростей смачивания и растекания цинка по поверхности стали по сравнению с другими металлами осложняется тем, что цинк обладает высоким сродством к кислороду, летуч и образует тугоплавкие трудноудаляемые с поверхности расплава оксиды [25, 14].

(99,99%) Кинетические особенности растекания чистого цинка И смачивания им поверхности чистого (99,99%) железа описаны в литературе [25]. Ha скоростей смачивания и растекания величины оказывает влияние поверхностное натяжение металлов, изменяющееся в зависимости от состава расплава и стали, состояния поверхности, температуры и других параметров цинкования. Увеличение содержания кремния и углерода в сталях, а также алюминия в расплаве уменьшает начальные скорости смачивания, однако содержание 0,2% Al благоприятно влияет на растекание цинка по поверхности стали.

Изменение шероховатости поверхности при различных способах подготовки не оказывает существенного влияния на режим и скорость растекания

цинка, и величину угла смачивания. Также на смачиваемость стали цинком могут влиять условия частично окислительного или восстановительного нагрева в печах перед цинкованием.

Кремнийсодержащие стали хорошо смачиваются цинком при благоприятных условиях частично окислительного и восстановительного нагрева поверхности, когда степень обогащения кремнием поверхностного слоя невелика и в процессе восстановления возникает шероховатость и пористость поверхности. Длительная обработка в камере восстановления приводит к обогащению $(FeO)_2 \cdot SiO_2$ поверхности кремнием, образованию двойных оксидов что отрицательно сказывается на смачиваемости стали цинком [9].

Таким образом, в первые моменты контакта расплавленного цинка и стали происходит растекание цинка и смачивание им поверхности стали. Затем в результате реактивной диффузии формируется покрытие, состоящее из интерметалидных фаз. На физико-химические условия образования покрытия влияют состав расплава и стали, состояние поверхности стали и технологические параметры процесса. Для управления процессом горячего цинкования и прогнозирования свойств покрытия необходимо проанализировать каждый из этих факторов.

1.4 Диаграмма состояния системы железо-цинк

При нанесении цинковых покрытий методом погружения в расплав процесс смачивания и растекания цинка сопровождается ростом интерметаллидных слоев. Вероятность образования тех или иных слоев железоцинковых соединений в покрытии во многом зависит от режима цинкования, химического состава и структуры цинкуемого металла, а также от состава расплава цинка [69].

Если расплав цинка не содержит добавок, подавляющих рост железоцинковых соединений, то фазовый состав покрытия и его толщина зависят от температуры расплава и продолжительности цинкования.

Система Fe-Zn имеет большое практическое значение. Последняя версия диаграммы состояния двойной системы Fe-Zn представлена на рисунке 1.1 [28].



Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы Fe-Zn [28]

Согласно диаграмме при взаимодействии этих металлов могут образовываться интерметаллидные фазы: Г-фаза, Г₁-фаза δ-фаза, ζ-фаза и твердые растворы α-железа (ОЦК) максимум 41 ат.% цинка, γ-железа (ГЦК) и η-цинк (ГПУ) 0,008% железа [28].

Каждой фазе в этой системе соответствует твердый раствор или определенное химическое соединение со своей кристаллической решеткой и составом (табл.1).

		Тип		
Фаза	Соединение	кристаллической	Fe (ат. %)	Zn (ат. %)
		решетки		
η	Тв.раствор	гпу	0-0,008	100
ζ	FeZn13	моноклинная	6-7,2	92,8-94
δ	FeZn10	гексагональная	8,1-13,8	91,9-86,2
Γ_1	Fe5Zn21	ГЦК	18,9-24,0	81,1-76,0
Γ	Fe3Zn10	оцк	18,0 – 29,0	71,0-69,0
α	Тв.раствор	оцк	68,0-100,0	0-42,0

Таблица 1.1 – Диапазон химического состава фаз в Fe-Zn сплавах [69]

При взаимодействии расплавленного цинка со сталью в процессе цинкования происходит изменение химического состава и структуры ее поверхностного слоя. В поверхностной зоне основного металла образуется α-фаза (твердый раствор цинка в α-железе). Растворимость цинка в α-фазе при 250°C составляет 4,5%. Зона, состоящая из α-фазы, является переходной из основного металла к слою покрытия.

Непосредственно на поверхности стали расположены фазы Г и Г1 в виде очень узкой темной полосы толщиной 1 - 3 мкм. Г-фаза, содержит от 18,0 до 29,0 ат% железа и является поставщиком железа для процесса диффузии. Она имеет о.ц.к. решетку и представляет собой интерметаллид, стехиометрический состав которого соответствует соединению Fe₃Zn₁₀. Плотность Г-фазы составляет 7,36 г/см³. Эта фаза наиболее твердая и наиболее хрупкая.

Фаза Г1 образуется по перитектоидной реакции при 550° С:

 $\Gamma + \delta = \Gamma 1 \tag{1.3}$

Фаза Г1 имеет решетку гцк, причем параметр решетки в 2 раза больше, чем у Г-фазы. Стехиометрический состав соответствует соединению Fe₅Zn₂₁.

Затем следует слой δ -фазы с содержанием железа 8,1-13,8 ат%. При травлении обнаруживается две зоны фазы δ : примыкающая к Г-фазе компактная зона (δ_{κ}), без выявленной структуры, и зона, состоящая из кристаллов с явно выраженной столбчатой (волокнистой) структурой – так называемая зона палисадов (δ_{n}). Фаза δ имеет гексагональную решетку. Стехиометрический состав δ -фазы отвечает формуле FeZn₁₀, её плотность 7,24 – 7,25 г/см³.

Следующая за δ -фазой ζ -фаза обычно имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Стехиометрический состав отвечает FeZn₁₃ (прототип CoZn₁₃). Фаза ζ , кристаллизуясь, имеет моноклинную решетку. Содержание железа в ζ -фазе составляет 4,7-7,1 ат%. Плотность ее 7,18 г/см³. ζ -фаза очень хрупкая, что объясняется ее строением. Иногда ζ -фаза бывает мелкодисперсной, ее кристаллы принимают форму расходящихся ветвей и внедряются в вышележащий слой η-фазы.

Верхний слой покрытия (η-фаза) представляет собой твердый раствор железа в цинке. Максимальная растворимость железа в цинке при комнатной температуре равна 0,008% (по массе), но с повышением температуры до 400°C она возрастает до 0,028% (по массе). Фаза η достаточно пластична.

По существу верхний слой покрытия состоит из слоя цинка, который образуется при извлечении цинкуемого изделия из расплава. В основном его состав соответствует составу расплава цинка, однако иногда в верхнем слое может быть обнаружено повышенное содержание железа, когда в η-фазу внедряются ζ -кристаллы. В этом случае пластичность слоя η-фазы, да и всего покрытия в целом снижается [69].

Таким образом, в температурном интервале 430—520^оС структура цинкового покрытия, образующегося по механизму реактивной диффузии, соответствует бинарной диаграмме состояния системы Fe-Zn и состоит из

следующих фаз в последовательности от железной основы к поверхности: α-фаза, Г-фазы, δ-фазы, ζ-фаза и η-фаза.

Схематично это расположение фаз показано на рисунке 1.2 [69].



Рисунок 1.2 - Схема расположения фаз цинкового покрытия: α-фаза, Г-фазы, δ-фаза, ζ-фаза и η-фаза.

Многочисленные исследования микроструктуры покрытий, полученных горячим цинкованием, показали, что в большинстве случаев она соответствует равновесной [54, 67, 69, 74, 85, 88, 103, 116]. Однако при некоторых условиях могут формироваться и неравновесные структуры покрытий. Их анализ показывает, что, на механизм образования, структуру и свойства покрытий оказывают влияние несколько факторов. К основным из них можно отнести:

- температура цинкования и время выдержки;
- состав расплава цинка;
- химический состав и особенности поверхности цинкуемого металла.

1.5 Влияние температуры расплава цинка и времени выдержки в расплаве на толщину покрытия

Влияние температуры на структуру цинковых покрытий изучалось во многих работах [3, 8, 9, 56, 92, 129, 157, 158]. Потеря массы железа на единицу поверхности определяет скорость реакции между железом и цинком при

определенной температуре и зависит от времени выдержки изделия в расплаве цинка.

Кривая зависимости скорости растворения технически чистого железа в жидком цинке от температуры приведена на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 - Потери железа в жидком цинке (рост слоя сплава) в зависимости от температуры (выдержка 1ч) [69]

В области температур $420-490^{\circ}$ С зависимость скорости растворения и соответственно толщины слоев сплава в покрытии от температуры и времени выдержки в расплаве относительно невелика. Следует отметить, что при выдержке от 10 с до 4 мин, соответствующей практическим условиям цинкования, параболическая форма кривой растворения соблюдается. Рост фаз при указанной температуре ограничен, причем слои фаз Г, δ и ζ отчетливо отделены друг от друга [69].

В области температур от 490 до 520[°]С общее уравнение для процесса растворения железа еще не найдено. Это связано с тем, что указанный процесс подчиняется не только закону диффузии. Вместе с ускоренным растворением

железа при этих температурах подавляется образование Г-слоя. Оба эти фактора обеспечивают высокую скорость растворения железа, которая имеет максимум при 500°C. На поверхности стальной детали образуются рыхлые железоцинковые слои, пронизанные микротрещинами, по которым жидкий цинк проникает к поверхности железа и беспрепятственно его растворяет. Отдельные кристаллы сплавов отделяются от поверхности железа и переходят в расплав. Количество растворенного железа прямо пропорционально времени взаимодействия. Структура покрытия характеризуется полным отсутствием слоя Г, очень тонким слоем δ и еще тем, что крупные кристаллы ζ-фазы, включенные в цинк, составляют основную часть покрытия. Границы температурной области, в растворения описывается линейной которой процесс функцией, могут перемещаться в зависимости от содержания легирующих элементов в металле основы [69].

При температурах выше 530[°]С зависимость толщины слоев сплава и интенсивности растворения железа от температуры и времени погружения незначительна. В этой температурной области вновь образуется Г-фаза и δ-фаза. Слой ζ-фазы отсутствует полностью, так как эта фаза при указанной температуре неустойчива. Скорость образования фаз в покрытии вновь определяется диффузией сквозь слой Г-фазы [69].

Увеличение продолжительности выдержки изделия в расплаве цинка приводит к росту толщины интерметаллидных фаз. Поэтому на практике время выдержки подбирается экспериментально в зависимости от типа, габаритов изделий и требуемой толщины покрытия.

Существует несколько теорий, объясняющих процесс образования железоцинковых фаз при взаимодействии железа и стали с расплавленным цинком. Некоторые исследователи считают, что в первый момент возникает фаза, наиболее богатая железом (твердый раствор цинка в α-железе). Затем после его насыщения цинком образуется более бедная железом Г-фаза, за которой по мере диффузии железа к поверхности появляется δ-фаза. Последними возникают ζ- и ηфазы. Между образовавшимися фазами имеются зоны из смеси двух соседних фаз [3]. Другая теория состоит в том, что на границе железо-жидкий цинк возникает фаза, имеющая наибольшую теплоту образования. Железоцинковые фазы образуются в результате двух процессов: реакций на фазовых границах и взаимной диффузии железа и цинка через ранее возникшие слои сплава [140].

Таким образом, при контакте железа или стали с расплавленным цинком железоцинковые фазы могут возникнуть либо в процессе растворения железа в жидком цинке, либо в результате химической реакции на поверхности Кинетика реакции конечная соприкосновения металлов. И структура диффузионного слоя определяются соотношением скоростей ЭТИХ **ДВУХ** процессов. Вероятность образования тех или иных слоев железоцинковых соединений зависит от состава стали, подвергаемой цинкованию, а также от химического состава цинкового расплава.

1.6 Влияние содержания кремния в стали на структуру покрытия

Из всех элементов, входящих в состав стали, наиболее существенное влияние на структуру покрытия оказывает кремний. Это дешевый и очень эффективный упрочняющий легирующий элемент В сталях. Многие конструкционные стали содержат малые количества кремния, т.к. он используется в качестве раскислителя в процессе производства стали. Резкое ускорение реакции взаимодействия между сталью при содержании в ней кремния 0,06-0,10% и расплавленным цинком описано R. W. Sandelin в 40-х годах прошлого века [143]. Эта реакция заключается в аномальном росте толщины цинкового покрытия и в литературе называется «эффект Санделина». Кроме того покрытие становится рыхлым и может иметь нетоварный серый цвет. Часто в литературе стали с содержанием кремния 0,04-0,11% называют «реактивными» [153]. Если при содержании кремния более 0,2% толщина покрытия растет линейно, а при 0,06-0,10 % Si толщина покрытия возрастает в 3-5 раз (рис.1.4).



Рисунок 1.4 - Зависимость толщины покрытия от содержания кремния в стали [69]

Исследования Санделина продолжали зарубежные ученые [88, 95, 96, 102, 108, 112, 115, 117, 124, 125, 128, 133, 139, 146, 153]. 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 [3, 9, 11, 26, 57, 63, 73, 81, 83, 84].

Одно из предположений заключается в том, что на поверхности образца образуются частицы сплава FeSi, размер которых при содержании Si 0,04-0,11% позволяет им легко диффундировать через интерметаллидные слои цинкового покрытия, обеспечивая его стремительный рост [108].

Первая фазовая диаграмма системы Zn-Fe-Si была предложена Koester в 1969 году (Рис.1.5) [120].



Рисунок 1.5 - Фазовое состав сплавов системы Zn-Fe-Si при комнатной температуре [120]

Недостаток диаграммы заключался в том, что в ней не рассматривались пределы растворимости Si в трех бинарных Zn-Fe соединениях, известных в то время, а именно в δ, ζ и Γ фазах, и в жидкой фазе. Этот недостаток существенно ограничивал применимость фазовой диаграммы к интерпретации проблемы реактивности кремния.

J. Foct, и его соавторы были одними из немногих, кто приложил усилия, чтобы объяснить проблему, базируясь на возможности фазовых равновесных состояний [102, 103]. Они заметили, что ζ кристаллиты часто находятся в местах границы покрытие/основа. Это покрытия, удаленных ОТ привело ЭТИХ исследователей к гипотезе, что в системе Zn-Fe-Si равновесие между жидкостью и С фазой не возможно. Они сделали вывод, что основная причина реактивности кремния в том, что фаза FeSi и ζ фаза не могут сосуществовать в одной системе. Они пересмотрели фазовую диаграмму Zn-Fe-Si, чтобы включить равновесное состояние между жидкостью, б и FeSi фазами. Однако их предположение противоречило экспериментальным наблюдениям, показывающим что б-фаза распадается на смесь фаз, называемую в некоторых работах «диффузионная б фаза», в том случае, когда она подвергается воздействию Si-содержащей жидкой фазы цинка [102].

Ввиду своей важности для промышленности, система Zn-Fe-Si была пересмотрена японскими исследователями [147, 149, 151, 155]. Они подробно изучили изотермическое сечение при 450°C системы Zn-Fe-Si в области компонента Zn и подтвердили все фазовые равновесные состояния, первоначально предложенные Koster [104]. Это сечение приведено на рисунке 1.6 [123].



Рисунок 1.6 - Zn-угол изотермического сечения при 450⁰С системы Zn-Fe-Si [147]

Данное исследование подтвердило существование равновесного состояния между жидкостью, ζ фазой и фазой FeSi. Такое трехфазное состояние равновесия препятствует равновесию между жидкостью и фазой δ, предложенному некоторыми исследователями. Как видно из сечения (рис. 1.6), растворимость кремния во всех четырех бинарных соединениях Zn-Fe ограничена. Кремний почти не растворим в Г и ζ фазах. Его растворимость в Г1 и δ фазах оценивается в

0,3 ат.% и 1 ат % соответственно. Растворимость Fe в жидком Zn значительно уменьшается с увеличением содержания Si в жидкости.

H.Guttman, P. Niessen при анализе покрытия на стали, содержащей кремния больше 0,4%, показали, что при выдержке меньше 1 минуты образуется покрытие, состоящее из ζ, δ и возможно Γ фаз. Микроструктура покрытия зависит от времени выдержки. С увеличением времени цинкования до 2 минут ζкристаллиты становятся крупными и не образовывают компактного слоя, тем самым подвергая б фазу воздействию жидкого цинка. Фаза б начинает распадаться и трансформироваться в так называемую «диффузионную б фазу», представляющую собой смесь ζ-фазы, FeSi и жидкости. Толщина диффузионной δ фазы увеличивается со временем цинкования. Одновременно с этим морфология ζ фазы меняется со столбчатой на дендритную, которые растут с течением времени [107]. Другие исследования также подтверждают, что в первые 30 сек погружения на сталях. содержащих большое количество кремния, микроструктура реактивного покрытия не образуется [26, 55, 115, 128]. Исходя из этого, проблему реактивности предлагают решать ограничением времени цинкования ДО нескольких секунд. На практике это применимо к длинным изделиям с относительно малым поперечным сечением, такие как проволока, арматура, которые цинкуются непрерывно. Цинкование крупногабаритных деталей требует продолжительной выдержки, поэтому необходимо искать другие способы подавления реактивности.

Необходимо также отметить влияние на процесс цинкования и других факторов, таких как поверхностная кристаллографическая ориентировка, поверхностное и подповерхностное окисление, предварительная деформация и топография поверхности стали. В наибольшей степени на появление эффекта Санделина влияют подповерхностное окисление и топографический фактор [129, 145].

При нанесении покрытия на кипящие стали цинк смачивает поверхность, покрытую окислами железа. При этом создаются идеальные условия для хорошей адгезии. При цинковании спокойных кремнийсодержащих сталей идеальной

поверхности для смачивания не создается. Это объясняется тем, что на поверхности стали присутствует тонкая пленка одного или нескольких оксидов (SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂), образующихся в процессе подготовки поверхности. Это затрудняет смачивание поверхности цинком [129].

Кроме этого, пограничная зона окалина-сталь может обогащаться кремнием, поскольку он диффундирует в железе быстрее, чем в слоях окалины. Содержание кремния в верхней части образца оказывается существенно больше, чем на глубине. При подготовке поверхности детали травлением окалина снимается, и с горячим цинком взаимодействуют обогащенные кремнием участки изделия, что приводит к утолщению покрытия. Для предотвращения этого, рекомендуется дополнительно удалять обогащенный кремнием слой стали повторным травлением или механической (дробеметной) очисткой [81].

Фирма Electro Recherche (Франция) запатентовала технологию предварительной химической обработки кремнистой стали перед горячим цинкованием [38]. Она заключается в дополнительном травлении с ионами фтора с целью удаления кремния с поверхности. В травильных ваннах используются растворы, содержащие плавиковую и соляную кислоты или фториды аммония и натрия в различных концентрациях.

С целью уменьшения концентрации кремния на поверхности изделий стальные листы можно покрывать чистым железом электролитическим способом [115]. В результате покрытие на образцах, содержащих кремний 0,09 мас% и 0,28 мас%, получается компактным и плотным, а на образце, содержащем кремния 0,34%, покрытие остается реактивным.

Таким образом, для предотвращения «эффекта Санделина» стремятся максимально снизить содержание кремния в стали <0,05% или на ее поверхности. Однако, это не всегда технически возможно, т.к. многие конструкционные стали содержат кремний как легирующий элемент.

На основании анализа доступных работ, можно сделать вывод, что механизм влияния кремния на взаимодействие стали и цинка до сих пор полностью не ясен, а многие выводы о его влиянии противоречивы. Пути

решения этой проблемы следует искать в направлении подбора рационального температурного режима процесса и микролегирования расплава цинка.

1.7 Влияние углерода и фосфора на формирование цинкового покрытия

Формирование цинкового покрытия на стали зависит также от наличия в ней углерода и фосфора. Повышение содержания углерода сопровождается замедлением или полным прекращением образования Г-фазы и способствует росту δ и ζ-фаз [81, 133].

Строение цинкового покрытия зависит от содержания углерода и структуры стали. Сталь с развитой гетерогенной структурой растворяется в цинке быстрее. При наличии в стали углерода около 0,5% образуется покрытие толщиной в 1,5 раза больше, чем на стали, содержащей 0,1% углерода. При одновременном увеличении содержания углерода и кремния их отрицательные действия на растворение стали и качество покрытия складываются.

Влияние фосфора, содержащегося в кремнистых сталях, на качество покрытия может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от свойства покрытия рассматриваются. Фосфор того, какие существенно увеличивает толщину покрытия, если сталь не содержит кремния. При содержании кремния в стали до 0,33%, качество покрытия хорошее, если содержание фосфора не превышает 0,01%. При увеличении содержания фосфора до 0,045%, содержание кремния должно быть меньше 0,005%. На сталях, содержащих 0,02-0,04% Si и ≥0,015% P, наблюдается экстремальный рост толщины покрытия [81]. Следует отметить, что такое количество кремния и фосфора имеют очень многие стали.

Совместное влияние кремния и фосфора можно оценить, введя критерий для определения нормальной толщины покрытия, в качестве которого служит соотношение

$$\%$$
Si+2.5%P < 0.09% (1.4)

Этот критерий носит название «кремниевый эквивалент» [133]. Он справедлив для горячекатаных сталей, его нельзя автоматически использовать при оценке покрытий, полученных на холоднокатаных сталях, для которых термообработка перед цинкованием может изменить состояние поверхности и ее реакционную способность. Изменение технологических параметров процесса горячего цинкования может изменить соотношение компонентов в кремниевом эквиваленте в ту или иную сторону. Поэтому в некоторых работах [81] рекомендуется несколько иное его значение:

$$\text{Si}+2.5\%\text{P} \le 0.05\%$$
 (1.5)

Таким образом, химический состав и состояние поставки стали может оказывать значительное влияние на формирование цинкового покрытия. Если содержание в стали фосфора значительно и сталь поставляется в горячекатаном состоянии, необходимо дополнительно учитывать вклад фосфора в проблему реактивности с помощью расчета кремниевого эквивалента.

1.8 Влияние легирования расплава цинка на структуру покрытия

Легирующие элементы или примеси в расплаве цинка могут существенно воздействовать на скорость диффузии между железом и цинком и образование железоцинковых фаз за счет изменения температуры плавления, поверхностного натяжение и вязкости расплава. Может измениться фазовый состав покрытия, его механические свойства, сцепление с основой, поведение в коррозионных средах, а также расход цинка в процессе нанесения покрытия.

Примеси, находящиеся в расплаве цинка, можно разделить на вредные и полезные. Железо — вредная примесь в расплаве цинка, поэтому необходимо стремиться к тому, чтобы его содержание в расплаве цинка было минимальным. В расплаве цинка растворяется лишь 0,09% железа, остальное образует с цинком соединения типа FeZn₁₃, FeZn₇, Fe₅Zn₂₁, которые получили общее название
«гартцинк» [69]. Гартцинк скапливается на дне ванны в виде кристаллов, более тяжелых, чем цинк. Всего в гартцинке содержится до 4-7% железа, чем и объясняется его большая плотность. Гартцинк образуется из солей железа, заносимых в ванну при плохой промывке после травления, а также при взаимодействии расплавленного цинка с поверхностью стальных изделий, инструментом и стенками стальной цинковальной ванны. Количество гартцинка, образующегося от взаимодействия цинка с цинкуемым железом и из солей железа, вносимых в расплав, невелико и может быть сокращено путем уменьшения времени выдержки в расплаве и улучшением промывки после травления. Основное количество гартцинка (около 80%) образуется за счет растворения стальной ванны в расплава. Максимальное растворения железа происходит при температуре 475 – 525°C, что соответствует рабочей температуре расплава цинка в ванне [69].

Сопутствующие цинку примеси олова, висмута, сурьмы, свинца, кадмия оказывают незначительное влияние на толщину, образование и рост интерметаллидных фаз, а также на пластичность покрытия. Добавка в цинковый расплав олова способствуют появлению на поверхности покрытия крупных блесток («мороз»), а сурьмы – мелких блесток. Блеск цинкового покрытия, а также «мороз» на поверхности не могут быть критерием для оценки качества изделия [119].

Свинец иногда присутствует в промышленных слитках цинка в количестве до 1% в виде примеси. Это предел его растворимости в Zn. Он обычно полностью растворяется в жидком цинке при температуре 450°C, а при более низкой температуре может частично оседать на дно. Примеси свинца оказывают незначительное влияние на процесс цинкования, однако при 0,5% свинца цинковое покрытие получается более темным. Примеси кадмия в количестве 0,2% увеличивают растворимость железа в цинке также как и сурьма. Присутствие даже 0,01% мышьяка считается вредной примесью, т.к. он увеличивает хрупкость покрытия [167].

37

Все легирующие элементы, вводимые в расплав цинка, призваны уменьшать толщину покрытия, улучшать его качество. Этому вопросу посвящено много исследований в России и за рубежом [13, 14, 42, 50, 74, 86, 97,104, 119, 127, 137, 161, 162, 163, 167]. Алюминий и магний, добавленные в расплав цинка, позволяют получать ингибирующие (тормозящие) слои, благодаря большему сродству к железу, чем цинк [137]. Никель, ванадий, титан, кобальт благодаря схожести в атомарной структуре, снижают скорость образования железоцинкового сплава на границе раздела фаз [97, 104, 109, 127]. Присутствие 0,005% меди оказывает благоприятное влияние и уменьшает толщину интерметаллидного слоя [86].

В настоящее время разработано несколько технологии горячего цинкования в комплексно легированных расплавах цинка [13, 64, 87, 98, 101, 104, 105, 109, 121, 129, 154]. Они представлены в таблице 1.2.

Торговое наименование	Компания изготовитель
Polygalva	Group PolyGalva
Galfan ILZRO	
Supergalva	Mitsui
Microzing	VISTA NV
Technigalva	Vieille Montagne
Ecozink	Group EcoZink
GalvaFlow	Noranda
Brite-Plus	Comico
Galveco	Umicore
	Comico / Umicore
Decraloy	Comico
	Порговое наименованиеPolygalvaGalfan ILZROSupergalvaMicrozingTechnigalvaEcozinkGalvaFlowBrite-PlusGalvecoDecraloy

Таблица 1.2 Основные легированные сплавы цинка для горячего цинкования

Самые известные Al-Zn сплавы - «супергальва», «полигальва», «гальфан» - используются для нанесения покрытий на конструкции из кремнийсодержащих

сталей. Эти сплавы уменьшают вредное воздействие кремния, содержащегося в стали, на реакцию стали с цинком (эффект Санделина). В состав сплава «супергальва» помимо алюминия входят добавки натрия. Натрий способствует образованию покрытий с более гладкой поверхностью и уменьшает образование кристаллических узоров цинка. В сплаве «полигальва» магний способствует равномерности покрытия по толщине, повышает его твердость и коррозионную стойкость. У покрытия с добавкой магния также увеличиваются механические характеристики, такие как сопротивление истиранию, царапанию и т.п. [98].

Фирмой «Nippol Steel» (Япония), проведены исследования влияния добавки никеля и меди на смачиваемость при горячем цинковании Si-Mn сталей. Установлено, что в результате добавки Ni и Cu на поверхности кремнистомарганцовистых сталей уменьшается масса и строение оксидов Si и Mn, которые ухудшают смачиваемость при цинковании и замедляют образование покрытия. Тем не менее, при повышенном содержании кремния в стали этот эффект ослабевает [14].

Исследования [67] показывают, что если расплав цинка модифицирован только алюминием, при одновременном цинковании изделий из разных кремнийсодержащих сталей покрытие не одинаково по толщине и структуре.

Влияние алюминия на процесс цинкования изучено достаточно полно. Присутствие алюминия в расплаве цинка оказывает влияние на структуру, толщину, коррозионную стойкость покрытия, адгезионные, механические свойства и блеск покрытия, а также скорость окисления расплава, степень образования гартцинка.

В отношении механизма действия алюминия в цинковом расплаве существует несколько теорий. Согласно одной точке зрения, в момент погружения стального компонента в расплав цинка, легированного алюминием, на поверхности их взаимодействия образуется тонкая пленка в виде соединения FeAl₃, затрудняющая диффузию железа в цинк. Это приводит к уменьшению толщины железоцинкового слоя и преобладанию в покрытии пластичной η-фазы (поверхностный цинк), при этом повышается пластичность и адгезия покрытия.

39

Однако действие этой пленки кратковременно, порядка 30 с, после чего происходит разрушение этого барьера, и ингибирующее действие алюминия прекращается. Время, в течение которого сохраняется защитное действие пленки FeAl₃, получило название «инкубационный период».

По другой теории, образуется тонкий слой соединения Fe₂Al₅, состав которого установлен рентгеноструктурным методом. Толщина этого слоя зависит от количества присутствующего в ванне алюминия. Это соединение действует как барьер, замедляя диффузию атомов железа в расплаве, в связи с чем на поверхности стали образуется лишь слой из цинка и алюминия. При увеличении продолжительности погружения происходит разрушения этого барьера с образованием тройных сплавов Al-Fe-Zn и ингибирующее действие алюминия прекращается [81].

Таким образом, влияние алюминия на процесс горячего цинкования обусловлено образованием определенного соединения и изменением поверхностных свойств цинкового расплава и стальной основы.

За последние десятилетия большое распространение получило применение никеля в горячем цинковании. Никель входит в состав расплавов для горячего цинкования в технологии «технигальва» для улучшения внешнего вида цинкового покрытия и снижения расхода цинка [87, 98].

Использование никеля в цинковом сплаве покрытия обусловлен тем, что он не окисляется в расплаве и не вступает в реакцию с флюсом [106]. Однако ему свойственна плохая растворимость в цинке и неоднородность распределения по объему ванны. Это повышает риск образования плавающего дросса и гартцинка [99]. Чтобы избежать этих проблем, необходимо точно регулировать содержание Ni в расплаве.

Добавка никеля в расплав цинка в количестве 0,1% исключает подъем Санделин-кривой. Никель не влияет на толщину покрытия на стали при содержании кремния больше 0,2% (рис.1.8) [74].

40



Рисунок 1.8 - Зависимость толщины покрытия от содержания кремния в стали [74]

Максимальное содержание никеля в цинковом расплаве не должно превышать 1%, т.к. никель по европейским стандартам считается токсичным элементом [121]. Более точно необходимое количество никеля определяют теоретически из диаграмм фазового равновесия и уточняют экспериментально. Диаграммы двойных систем Fe-Ni и Zn-Ni показаны на рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 - Диаграммы фазовых равновесий в системах: a) Fe-Zn; б) Fe-Ni; в) Ni-Zn [27]

Концентрация никеля ограничена его растворимостью в цинке и составляет 0,06%. Никель может вводиться в расплав цинка или во флюс. В расплав никель вводится в виде никелевого порошка, таблеток или мастер-сплавов. В ванну флюсования никель водится с помощью технологических растворов или сухих смесей [121].

Отмечается, что при цинковании в расплаве, легированном никелем, покрытия получаются более гладкими и блестящими, расход Zn снижается на 5-15% [154]. Однако механизм влияния никеля на процесс цинкования и качество покрытия еще мало изучены. По данным Wu и др., никель концентрируется в ζ -

фазе, вызывает уплотнение δ- и ζ -фазы, что существенно препятствует диффузии железа в цинк. Процесс ингибирования тем заметнее, чем выше концентрация никеля в расплаве [162].

Таким образом, расплав для жидкофазного цинкования следует рассматривать как сложную полиметаллическую систему, каждый элемент которой выполняет свои определенные функции. Для совершенствования технологии горячего цинкования необходимо хорошо понимать механизм действия модификаторов, это позволит управлять качеством и свойствами покрытия, объяснять причины брака и предотвращать его.

1.9 Основные виды дефектов цинковых покрытий

Качество цинкового покрытия регламентируется ГОСТ 9.307-89. Особое внимание уделяется тому, чтобы цинк был нанесен на всю поверхность изделия. Покрытие должно быть однородным, без посторонних включений и пузырчатости, гладким и светло-серого цвета, иметь прочное сцепление с основным металлом. Тем не менее, на оцинкованных изделиях иногда встречаются дефекты покрытия, которые не влияют на работоспособность изделий, ухудшая внешний вид, но могут быть и такие, которые недопустимы в процессе эксплуатации [22].

Образование дефектов покрытия может происходить из-за нарушения технологии подготовки поверхности цинкуемых изделий (в период травления и флюсования) или не соблюдения режима горячего цинкования. Однако в некоторых случаях качество покрытия снижается даже при полном соблюдении технологии цинкования.

Анализ продукции выпускаемой предприятием ОАО «Завод Продмаш», которое было экспериментальной площадкой для данной исследовательской работы, позволил выявить основные проблемы, вызывающие ухудшение качества цинкового покрытия [79]. К их числу можно отнести:

43

- значительное утолщение покрытия;
- большой разброс по толщине покрытия;

• отсутствие цинка на участках заготовок в местах раскроя плазменной резкой (рис 1.10а);

• налипший дросс на поверхности (рис.1.10б);

• разнотонность покрытия в виде отдельных и\или чередующихся участков блестящих и матово серых оттенков (рис. 1.10в);

• наплывы покрытия на резьбе, приводящие к потере свинчиваемости (рис. 1.10г), и некоторые другие.

Следует отметить, что данные виды дефектов характерны и для других производств и описываются в российских и зарубежных справочниках [68, 110].





б)



B)



г)

Рисунок 1.10 Дефекты цинкового покрытия: а – непокрытые цинком участки; б – дросс на поверхности; в – разнотонность покрытия; г – наплывы в резьбе

Снижение качества готовых изделий требует анализа причин и выявления факторов, определяющих нестабильность параметров и свойств цинковых покрытий. В этом направлении работали исследователи Березовская В.В. и Чижов И.А. [3] Ими было предложено уравнение комплексного показателя качества цинковых покрытий для прогнозирования их эксплуатационной надежности в нефтяной отрасли. Методика статистического управления качеством покрытия оцинкованной проволоки была разработана Мезиным И.Ю. и Бузуновым Е.Г.[57].

Для того чтобы правильно выявить причину появления дефектов покрытия на продукции, необходимо исследовать материал, из которого изготовлены изделия, провести анализ всех технологических факторов процесса горячего цинкования и степени их влияния на качество продукции.

1.10 Выводы по главе 1

1. Анализ ситуации на мировом и российском рынке показывает, что с каждым годом потребности экономики требуют увеличения объемов выпуска оцинкованной продукции. Повышенные требования к качеству цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния делают необходимыми проведение подробных научных исследований с целью повышения эксплуатационных и механических свойств покрытий.

2. Современные промышленные производства оцинкованной продукции основном используют технологии «сухого» горячего цинкования, т.е. В офлюсованные изделия сначала высушиваются и затем погружаются в расплав. свойств Поэтому научные исследования строения И покрытий на конструкционных сталях целесообразно вести в рамках этого технологического метода, уделяя особое внимание материаловедческим вопросам формирования структуры покрытия, анализируя факторы технологического процесса индивидуально для каждого типа конструкционной стали.

3. При контакте расплавленного цинка и стали в результате реактивной диффузии формируется покрытие, состоящее из интерметаллидных фаз. В большинстве случаев микроструктура покрытия соответствует равновесной, однако при некоторых условиях могут формироваться и неравновесные структуры покрытий. В основном на механизм образования, структуру и свойства покрытий оказывают влияние несколько факторов:

- температура цинкования и время выдержки;
- химический состав и особенности поверхности цинкуемого металла;
- состав расплава цинка

4. Считается, что при контакте железа с расплавленным цинком железоцинковые фазы могут возникнуть в процессе растворения железа в жидком цинке, а также в результате химической реакции на поверхности соприкосновения металлов. Кинетика реакции и конечная структура диффузионного слоя

определяются соотношением скоростей этих двух процессов, которые в свою очередь зависят от температуры и времени выдержки. Поэтому на практике параметры процесса подбираются экспериментально в зависимости от вида изделий и требуемой толщины покрытия.

5. Из всех элементов, входящих в состав стали, наиболее существенное влияние на структуру покрытия оказывает кремний. Аномальный рост толщины покрытия наблюдается на стали, содержащей 0,06-0,10% кремния, а также очень толстые покрытия образуются на высококремнистых сталях (более 0,5%). Однако, несмотря на многочисленные исследования, влияние кремния на взаимодействие железа и цинка до конца не изучено.

Введение в расплав цинка легирующих элементов может существенно 6. воздействовать на скорость диффузии между железом и цинком и образование железоцинковых фаз. Расплав для жидкофазного цинкования следует рассматривать как сложную полиметаллическую систему, каждый элемент которой выполняет свои определенные функции. Алюминий и никель, введенные в расплав в небольшом количестве на свойства расплава могут принимать участие модифицировании интерметаллической Для В структуры покрытия. совершенствования технологии горячего цинкования необходимо хорошо понимать механизм действия модификаторов, это позволит управлять качеством и свойствами покрытия, объяснять причины брака и предотвращать его.

1.11 Постановка задач исследования

Проведенный анализ литературных источников показал, что влияние кремния, содержащегося в конструкционных сталях, на взаимодействие железа и цинка при формировании покрытия изучено недостаточно. Это позволило определить направление данного научного исследования, сформулировать его цель и задачи. **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 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.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Используемые материалы

Анализ литературных показал, источников ЧТО основная часть исследований в области цинкования кремнистых сталей проводилась в Китае, Японии, Германии и Канаде, поэтому опубликованные данные не всегда можно использовать в отечественном производстве на сталях, аналогов которым нет за рубежом. В связи с этим, для исследований были выбраны самые распространенные в России конструкционные стали.

Горячему цинкованию чаще всего подвергают конструкционные стали обыкновенного качества типа Ст3, С235, а также низколегированные стали типа 08Г2С, 09Г2С, 10ХГСН1Д, 10ХСНД и др. Данные стали содержат кремний в различных концентрациях либо вследствие раскисления, либо в качестве легирующего элемента.

В данной работе исследовались образцы из сталей марок: Ст3кп, Ст3пс, Ст3сп, С235, 09Г2С. Их химический состав представлен в таблицах 2.1 - 2.6.

Марка стали	С	Si	Mn
Ст3кп	0.14 - 0.22	до 0.05	0.3 - 0.6
Ст3пс	0.14 - 0.22	0.05 - 0.15	0.4 - 0.65
Ст3сп	0.14 - 0.22	0.15 - 0.3	0.4 - 0.65

Таблица 2.1 - Химический состав Ст3,% (ГОСТ 380 – 2005) [21]

Сталь Ст3кп соответствует стали для строительных конструкций С235 по ГОСТ 27772-88.

Таблица 2.2 - Химический состав С235,% (ГОСТ 27772-88) [19]

С	Si	Mn	Ni	S	Р	Cr	Cu

< 0.22	<	0.05	< 0.6	до	0.3	до	0.05	до	0.04	до	0.3	до	0.3

Таблица 2.3 - Химический состав 09Г2С,% ГОСТ 19281- 2014[18]

С	Si	Mn	Ni	S	Р	Cr	N	Cu	As
до 0.1	0.5 -	1.3 -	до 0.	до 0.0	до 0.03	до 0.	до 0.00	до 0.	TO 0.08
2	0.8	1.7	3	4	5	3	8	3	до 0.08

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 .

Таблица 2.4 - Химический состав листовых полуфабрикатов

Марка							
стали	С	Si	Mn	Р	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	0,028
09Г2С	0,122	0,510- 0,767	1,53	0,0094	0,0094	0,033	0,0569

Таблица 2.5 – Химический состав болтов М16, %

Марка	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni
стали							
Ст3сп	0,0878	0,410	0,07-0,012	0,0065	<0,003	0,0421	0,0320

2.2 Методы получения оцинкованных образцов

Цинкование стальных изделий включает в себя стадию подготовки их поверхности к цинкованию и сам процесс нанесения цинкового покрытия.

Подготовка поверхности включает в себя операции удаления жировых и других загрязнений, окалины, ржавчины и нанесения слоя флюса, которые представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Режимы операций подготовки поверхности изделий перед нанесением цинкового покрытия [68]

Название	Химический состав	Температура,	Время выдержки
операции	раствора, г/л	°C	изделий, мин
1. химическое	NaOH – 6-10	60-70	10-30
обезжиривание	Смесь жидких ПАВ – 3		
2.промывка	Вода	15-30	2-3 погружения
после			
обезжиривания			
3.Химическое	HCl – 10-130	15-35	10-90
травление	FeC12 – 20-200		
4.Снятие	HCl – 10-125	15-35	10-90
цинкового			
покрытия			
5.Промывка	Вода	15-30	2-3 погружения
после травления			
6.флюсование	ZnCl2 – 220-280	50-70	1-2
	NH4Cl – 180-220		
7.сушка		100-130	10-20

Химическое обезжиривание – удаление жировых и других загрязнений с поверхности изделий в щелочных растворах.

Поверхность изделий из углеродистых и низкоуглеродистых сталей обычно покрыта ржавчиной и окалиной. Для удаления окислов применяю травление.

Протравленные и промытые металлоизделия переходят на заключительную подготовительную операцию – флюсование. Ее проводят для удаления солей и оксидов металлов с поверхности цинкуемого изделия, а также с поверхности расплавленного цинка в месте погружения изделия. Кроме того, ее используют для улучшения смачивания поверхности изделия цинком путем снижения поверхностного натяжения расплава. После флюсования изделия высушивают в печи для исключения всплесков расплавленного цинка при погружении изделий в ванну цинкования.

Процесс цинкования серийной продукции заключается в погружении изделий в ванну, выдержке в нем определенное время, извлечении изделий из расплава (таблица 2.7).

Погружение изделий в	При погружении изделий простого профиля
расплав цинка	вертикальным способом завешивания скорость
	погружения – 10 м/мин;
	При цинковании изделий крупногабаритных, имеющих
	полузакрытые и незакрытые полости, а также легких
	изделий с частым шагом завешивания скорость
	погружения – 1,4 м/мин.
Выдержка изделий в	Температура цинкового расплава находится в пределах
расплаве	445-455°С. Содержание никеля должно не превышать
	0,050%, а алюминия – 0,005%.
	Окончание выдержки изделий определяется по факту
	прекращения бурления цинка (т.е. выделения газов при
	реакции флюса с расплавом).
Извлечение изделий из	Изделия извлекаются из расплава со скоростью 1,4

Таблица 2.7 – Последовательность операций технологического процесса горячего цинкования

расплава	м/мин.
	Перемещение на стойку охлаждения.

Цинкование модельных образцов происходило в экспериментальной ванне цинкования (рис. 2.1). Выбор технологических параметров цинкования – температуры и времени выдержки определялся требованиями к толщине покрытия. Детали, работающие в условиях агрессивной коррозионной среды, необходимо покрывать максимально возможным слоем цинка, однако предприятия стараются ограничивать толщину покрытия согласно ГОСТ для экономии расхода цинка. Крепежные изделия с резьбой, напротив, требуют минимальной толщины покрытия, чтобы обеспечить свинчиваемость изделий.

Образцы для исследований цинковали в интервале стандартных температур от 438°C до 468°C и в интервале повышенных температур 535-565°C с шагом в 5°C. Для измерения температуры цинкового расплава применяли термопары «железо-константан» или «никель-хром-никель», проводя замеры на расстоянии не менее 50 см. от стенки ванны.



Рисунок 2.1 – Экспериментальная печь горячего цинкования

54

Время выдержки листовых образцов в расплаве цинка – 2 - 4 мин. Время выдержки болтов: 40, 80, 160 сек. Скорость опускания и подъема образцов из ванны с расплавом для всех партий была одинаковая.

Расплав ванны был легирован добавками, химический состав ванны цинкования приведен в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - 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

Поверхность расплава цинка (зеркало) перед каждым погружением и извлечением металлоконструкций очищают от образующейся пленки окислов (изгари цинка).

2.3 Методы исследования образцов

Для исследования толщины, микроструктуры, фазового состава физикомеханических свойств, а также коррозионной стойкости покрытия использовали различные методы [17, 32, 34, 39, 47, 48, 49, 51, 58, 59, 60 72, 76, 80, 82].

Измерение толщины покрытия осуществляли магнитным и металлографическим методами.

Измерение толщины покрытия магнитным методом проводили посредством электромагнитного толщиномера «Константа К-5». Проводили не менее 5 измерений у краев и в центре каждого образца. Относительная погрешность метода ± 10 % [60].

Измерение толщины металлографическим методом проводили при помощи металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT. Металлографический метод является одним из основных при исследовании цинковых покрытий. Он позволяет

изучать не только толщину покрытия, но также строение его отдельных структурных составляющих [51]. Металлографический метод является арбитражным, он предусматривается ГОСТ 9.307 [22].

Измерение толщины цинкового покрытия проводили в трех и более точках шлифа, равномерно распределенных на участке около 1 см. Результатом являлось среднее арифметическое значение, относительная погрешность металлографического метода составляет ±10%.

Исследование микроструктуры покрытия проводили на электронном растровом сканирующем микроскопе TESCAN Vega SB с термоэмиссионным вольфрамовым катодом. Разрешение в режиме высокого вакуума составляло 3,0 нм при напряжении 30кВ. Съемка образцов вели в режиме обратно отраженных электронов и в режиме вторичных электронов [76].

Микрорентгеноспектральный анализ (MPCA) проводили с помощью приставки к электронному микроскопу TESCAN Vega SB энергодисперсионного рентгеновского детектора и многоканального анализатора спектра INCAx-act. MPCA проводили как в отдельных точках, так и с составлением карт распределения элементов по поверхности или по заданной линии. Ускоряющее напряжение выбирали в зависимости от размеров объекта исследования [47, 72].

Фазовый состав цинкового покрытия определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Termo Scientisic». Съемку рентгеновских спектров проводили с использованием монохроматизированного СuK_{α} излучения при непрерывном сканировании в интервале углов 2 Θ от 20 до 80 градусов со скоростью 2 град/мин. Напряжение составляло 43кB, сила тока - 38мА. 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 [17, 39, 58].

Идентификацию микроструктурных составляющих покрытия проводили методом МРСА. По найденному атомному соотношению железа и цинка, а также

56

других элементов в выбранном микрообъёме покрытия и диаграммам состояния основных взаимодействующих элементов делали вывод о наличии фаз, соответствующих этому соотношению [72, 76].

Определение пористости проводили с использованием микроскопического (металлографического) метода на нетравленых шлифах [32, 82]. Процентную долю пор в покрытии рассчитывали как отношение площади пор к площади покрытия на полученном изображении микроструктуры. Для расчета использовали программное обеспечение электронного сканирующего микроскопа TESCAN Vega SB. Замеры проводили не менее чем в 10 местах на каждом образце.

Исследование микротвердости отдельных фаз покрытия проводили вдавливанием четырехгранного алмазного индентора на микротвердомере ПМТ 3 по ГОСТ 9450-76 [24].

Исследования прочности сцепления цинкового покрытия с основой проводили по ГОСТ 9.307-89 методом удара поворотным молотком и методом нагрева [22].

Для количественной были оценки прочности цинкового покрытия проведены испытания методом нормального отрыва [20]. Он основан на измерении необходимой отрыва покрытий направлении, силы. для В перпендикулярном его поверхности. Образцы для испытания были получены склеиванием цианакрилатным клеем двух оснований цилиндрической формы: одно с нанесенным испытуемым покрытием, второе без покрытия. Образцы представлены на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 - Образцы для испытаний на отрыв покрытия

Усилие отрыва определяли по формуле:

$$P = \frac{F}{S}(2.1)$$

где

F – усилие отрыва, (H)

S – площадь пятна контакта, рассчитанная по формуле: (мм2)

$$S = \pi \frac{D^2}{4} (2.2)$$

D=25мм – диаметр пятна контакта

Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий, образующихся на сталях с различным содержанием кремния, проводили измерения стандартного электрохимического потенциала цинковых покрытий в разных электролитах и его сравнение со стандартным электрохимическим потенциалом чистого цинка [71, 80].

Исследование коррозии поверхности образцов проводили металлографическим и электронномикроскопическим методами. Поверхность и микроструктура покрытия исследовали в исходном состоянии и повторно после 7 дней и 4 месяцев выдержки в 10% растворе соли KCl.

2.4 Выводы по главе 2

1. Образцы для исследований представляли собой листовые полуфабрикаты и метизы из наиболее распространенных строительных сталей с разным содержанием кремния от 0,005% до 0,767%.

2. Перед цинкованием образцы прошли операции обезжиривания, травления, флюсования и сушки. Цинкование проводили в экспериментальной ванне в интервале стандартных температур 438 – 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.

3. Расплав ванны был легирован алюминием (0,002-0,005%) и никелем (0,028-0,031%).

4. Измерение осуществляли толщины покрытия магнитным И металлографическим методом при помощи микроскопа Axiovert 40 MAT. Исследование микроструктуры покрытия проводили на электронном растровом сканирующем микроскопе TESCAN Vega SB. Фазовый состав цинкового покрытия определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL Scientisic». X'TRA фирмы «Termo Идентификация микроструктурных составляющих покрытия методом определения проводили локального энергодисперсионного элементного состава c помошью детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act.

 Процентную долю пор в покрытии рассчитывали как отношение площади пор к площади покрытия на полученном изображении микроструктуры.
Исследование микротвердости отдельных фаз покрытия проводили на микротвердомере ПМТ 3. Исследования прочности сцепления цинкового покрытия с основой проводили методом удара поворотным молотком и методом нагрева. Для количественной оценки прочности цинкового покрытия были проведены испытания методом нормального отрыва.

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

3. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА СТАЛЯХ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ ПРИ СТАНДАРТНЫХ РЕЖИМАХ ЦИНКОВАНИЯ

Свойства покрытия неразрывно связаны с его строением. Фазовый состав покрытия на кремнистых сталях может отличаться от покрытия на чистом железе. микроструктуру Поэтому необходимо изучить цинкового покрытия, образующегося на данных сталях. Особое внимание уделяли изучению тонкой данные в доступных исследованиях структуры покрытия, Т.К. ЭТИ не представлены, но являются важными для понимания механизма формирования качестве стандартного режима цинкования покрытия. В общепринята температура 450°С и продолжительность выдержки 4 минуты.

3.1 Рентгенофазовый анализ цинкового покрытия

Описание всех фаз, образующихся в покрытии при взаимодействии расплава цинка с чистым железом, приведено в первой главе. Добавки кремния, присутствующие в исследуемых образцах стали могут влиять на фазовый состав и структуру отдельных фаз цинкового покрытия. В связи с этим, было решено провести сравнительный анализ структурных областей покрытия методами РФА и MPCA.

В качестве эталона был выбран образец цинкового покрытия на стали C235 с минимальным содержанием кремния Si=0,005%. Анализ микроструктуры покрытия позволил выявить 4 слоя. На поверхности наблюдается покрывной слой, за которым следует зона дендритов, затем слой плотной столбчатой структуры. На границе покрытия и стали четко виден тонкий слой в виде темной полосы (рис. 3.1).

Для идентификации фазового состава этих слоев проводился рентгенофазовый анализ (РФА) с поверхности покрытия и после шлифования на разную толщину, как показано на рисунке 3.1.

б a B

Рисунок 3.1 – Схема послойного РФА цинкового покрытия, полученного на стали C235 (Si=0,005%), T=450⁰ C, τ=2 мин, x1000:

а – поверхность; б – расстояние от поверхности 20 мкм;

в – расстояние от поверхности 45 мкм

Полученные рентгенограммы представлены на рисунке 3.2.







Рисунок 3.2 - Рентгенограммы послойного фазового анализа покрытия:

в)

а – поверхность; б – расстояние от поверхности 20 мкм;

в – расстояние от поверхности 45 мкм

Результаты РФА свидетельствуют, что покрывной слой представляет собой η-фазу (рис. 3.2a), дендритная разветвленная структура соответствует ζ-фазе (рис. 3.2б), а плотная столбчатая – δ-фазе (рис. 3.2в).

Тонкий слой в виде темной полосы на границе сталь-покрытие не идентифицируется т.к. его толщина очень мала, а фазовые составляющие, содержащиеся в количестве меньшем, чем 0,5-1 %, как правило, выявить методом РФА не удается [58]. В соответствии с диаграммой состояния можно предположить, что этот слой состоит из фаз Г и Г1 [27].

Для каждой фазы был проведен MPCA. Результаты представлены в таблице 3.1.

Место анализа	Фаза по	Fe (ат. %) по	Fe (ат. %) по
(обозначено на	результатам	результатам	литературным
рис. 3.4)	РФА	MPCA	данным [69]
a	η	0,003	0-0,008
б	ζ (FeZn ₁₃)	6,57	6-7,2
В	δ (FeZn ₁₀)	9,45	8,1-13,8

Таблица 3.1 – РФА и МРСА цинкового покрытия

Таким образом, рентгенофазовый анализ последовательно снятых слоев в направлении от края покрытия к стали позволил идентифицировать все основные фазы, а также соотнести их с элементным составом структурных составляющих и их электронномикроскопическим изображением. Полученные результаты были использованы для идентификации фаз и ультрадисперсных компонентов покрытия, к которым нельзя применить стандартную методику РФА.

3.2 Исследование элементного состава отдельных фаз и тонкой структуры цинкового покрытия, образующегося при T=450⁰C, τ=4 мин

Исследования показали, что в покрытии на стали Ст3сп (0,028%Si) присутствуют фазы: (Г+Г₁), δ, ζ и η. Фазы Г и Г1 растравливаются и

визуализируются как темная полоса шириной около 1,4 мкм между стальной основой и покрытием. Фаза δ – компактная, однородная, толщина ее постоянная около 16 мкм. Фаза ζ –пластинчатая, пористая, толщиной примерно 26 мкм. Фаза η не однородная по строению, толщина примерно 18 мкм.



Рисунок 3.3 – Области элементного анализа в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,028%), x2000

Определение элементного состава отдельных фаз осуществляли с помощью энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act по методике, описанной в главе 2. Области, соответствующие анализируемым фазам, показаны на рисунке 3.3. Элементный состав в этих зонах представлен в таблице 3.2.

Спектр	Фаза	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zn	Итог
Спектр 1	Поверх.	0.03	0.10	0.31	99.51	0.06		100.00
	стали							
	(а-фаза)							
Спектр 2	δ-фаза	0.12	0.11		9.45	0.10	90.22	100.00

Таблица 3.2 - Элементный микроанализ фаз покрытия, вес.%

Спектр 3	ζ-фаза	0.10	0.54	6.57	0.29	92.49	100.00
Спектр 4	η-фаза	0.32	0.30	3.25	0.02	95.11	100.00

Анализ элементного состава фаз показал, что приповерхностный слой стали (α-фаза) обогащен кремнием. Его содержание достигает 0,1%, что превышает его концентрацию в стали по сравнению со средним значением 0,028%. Максимальное содержание кремния 0,5% наблюдается в ζ-фазе, а на поверхности покрытия уменьшается до 0,3%.

66

Цинкование проводилось в расплаве цинка, содержащем микродобавки алюминия Al=0,002-0,005% и Ni=0,028-0,031%. Распределение этих элементов в фазах покрытия не одинаково. Наибольшее содержание алюминия 0,32% наблюдается в η-фазе, а никеля 0,29% в ζ-фазе (табл.3.2).

Анализ тонкой структуры δ-фазы показал, что в ней присутствуют мелкодисперсные равноосные включения размером 100-1000 нм. По данным элементного микроанализа эти включения более богаты железом, по сравнению со средним элементным анализом δ-фазы. В данном слое покрытия наблюдаются усадочные трещины, расположенные перпендикулярно стальной основе, шириной 350-500 нм (рис. 3.4).





Рисунок 3.4 - Тонкая структура δ-фазы покрытия на стали Ст3 (Si=0,028%), полученного при $T_u=450^0$ С, $\tau=4$ мин. : a - общий вид, x9000; б - включениявторичных фаз, х40000

Фаза С представляет собой пластинчатые кристаллиты, сориентированные в направлении отвода тепла при кристаллизации. Визуально ζ-фазу можно разделить на 2 зоны. Первая зона более растравленная, состоящая из мелких вытянутых кристаллов столбчатой формы. Ее кристаллиты плотно прилегают друг к другу, а размеры составляют 430-730 нм. Вторая зона расположена на границе ζ-фазы и η-фазы с более крупными ограненными кристаллитами размером 1,2-1,5 мкм (рис. 3.5).



Det: SE Name: №6 5 µm CLA? цинковое покрытие, обр 301 дзета фаза

a



Рисунок 3.5 - Тонкая структура ζ -фазы покрытия на стали Ст3 (Si=0,028%), полученного при T_ц=450⁰ C, τ=4 мин.: а-общий вид, х8000; б-1 зона, х35000; в – 2 зона, х25000

В η-фазе также можно выделить две области. Первая имеет ровную поверхность с темными включениями в виде полос или канавок, расположенных параллельно поверхности покрытия. Размеры канавок 75-260 нм. Вторая зона имеет структуру ямочного травления, с размерами ямок 530-1540 нм (рис. 3.6).





Рисунок 3.6 - Тонкая структура η-фазы покрытия на стали Ст3 (Si=0,028%), полученного при T_ц=450⁰ C, τ=4 мин.: а-общий вид, х10000; б-1 зона, х45000; в – 2 зона, х30000

Микроструктура покрытия на стали с содержанием кремния 0,085% представляет особый интерес, т.к. эта сталь относится к «санделиновым». Покрытие на таких сталях имеет максимальную толщину и значительную разнотолщинность.

Анализ микроструктуры покрытия показал, что строение покрытия неодинаково на участках с максимальной и минимальной толщиной. На участке с минимальной толщиной микроструктура покрытия аналогична покрытию, полученному на стали Ст3сп с содержанием кремния 0,028%, описанному выше. Фаза ζ имеет столбчатое строение. Участки покрытия с максимальной толщиной представляют собой крупные дендриты ζ-фазы, размер которых в 2-3 раза превышает толщину этой фазы на соседних участках. Дендриты ζ-фазы прорастают через всю толщину покрытия и выходят на его поверхность. В данных местах поверхность покрытия серая. В местах образования крупных дендритов δ-фаза заметно тоньше или отсутствует, также в этих местах нет покровного цинка – η-фазы.

Для анализа элементного состава были выбраны области с характерной структурой (рис. 3.7), результаты приведены в таблице 3.4.



Рисунок 3.7 - Области элементного анализа в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,085%), полученного при T=453⁰С с выдержкой τ=4 мин, x1000

Спектр	фаза	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zn	Итог
Спектр	Поверх.	0.05	0.24	0.31	98.84	0.15	0.42	100.0
1	стали							0
	(а-фаза)							
Спектр	б-фаза	0.20	0.23		10.18	0.06	89.33	100.0
2								0
Спектр	ζ-фаза	0.32	0.68		6.02	0.20	92.78	100.0
3								0
Спектр	ζ-фаза	0.16	0.29		8.32	0.32	90.92	100.0
4								0
Спектр	η-фаза	0.08	0.31		0.41	0.02	99.19	100.0
5								0

Таблица 3.4 - Элементный микроанализ фаз покрытия, вес.%

Анализ элементного состава фаз показал, что приповерхностный слой стали (α -фаза) обогащен кремнием. Его содержание достигает 0,24%, что превышает среднее содержание в стали 0,085%. В фазе ζ наблюдаются две характерные зоны. Зона в основании дендрита имеет более мелкое строение и содержит максимальное количество кремния 0,68%, максимальное количество алюминия 0,32% и повышенное содержание никеля – 0,2%. Вторая зона - краевая часть дендрита ζ -фазы представлена крупными кристаллитами с содержанием кремния 0,29%, алюминия 0,16% и максимальным содержанием никеля 0,32%. На поверхности покрытия содержание кремния уменьшается до 0,31%.

Исследования тонкой структуры покрытия показали, что Г и Г₁-фазы визуализируются в виде темной полосы толщиной 0,7-0,9 мкм (рис. 3.8).



Рисунок 3.8 - Тонкая структура δ-фазы покрытия на стали Ст3сп (Si=0,085%), x10000: а – на участке минимальной общей толщины; б – на участке максимальной общей толщины

На участках покрытия максимальной толщины δ-фаза представлена узкой полосой толщиной не более 2 мкм (рис. 3.8 б), в областях с минимальной толщиной покрытия δ-фаза имеет столбчатую компактную структуру (рис. 3.8 а). В этих же местах наблюдаются усадочные трещины, расположенные перпендикулярно стальной основе, шириной 1,5-1,7 мкм.

Анализ микроструктуры позволяет выделить 4 зоны (рис. 3.9). Фаза с представляет собой разветвленный дендрит.



Рисунок 3.9 - Зоны дендрита ζ-фазы на Ст3сп (Si=0,085%), x1000: 1 – основание дендрита; 2 – переходная зона; 3 – краевая зона; 4 – кромка дендрита

В основания дендрита (зоне 1) наблюдаются равноосные кристаллиты размерами 0,3-0,7 мкм. В этой зоне начинается образование ζ-фазы по перитектической реакции между δ-фазой и жидким цинком. В переходной зоне дендрита (зона 2) встречаются кристаллиты как равноосные размерами 1-2 мкм, так и вытянутые в направлении кристаллизации, размерами до 9 мкм. Кристаллиты расположены плотно, без пор. Краевая зона дендрита (зона 3) представлена крупными кристаллитами размерами 9х2 мкм, 15х5 мкм, вытянутыми в направлении кристаллизации. В этой зоне между кристаллитами образуются промежутки, и наблюдается наибольшая пористость покрытия. Кромка дендрита (зона 4) выходит на поверхность покрытия. Из-за быстрого
охлаждения в кромке кристаллизуются мелкие кристаллиты размерами 1-2 мкм. Промежутки между ними заполнены тонким слоем покровного цинка.





Рисунок 3.10 - Тонкая структура ζ-фазы покрытия на стали Ст3сп (Si=0,085%), x10000: а – основание дендрита; б – переходная зона; в – краевая зона; г – кромка дендрита

В верхней части некоторых дендритов наблюдается пластинчатое строение ζ-фазы (рис. 3.11).



Рисунок 3.11 – Дендриты ζ-фазы с пластинчатым строением верхней части, x1000

Элементный анализ этой фазы показал повышенное содержание в ней никеля до 0,43% и железа до 9%.

На участках покрытия с минимальной толщиной около половины покрытия приходится на η-фазу (рис. 3.12).



Рисунок 3.12 - Тонкая структура η-фазы в покрытии на стали с содержанием кремния 0,085%:

а – общий вид, х5000; б – выделения фазы по границам зерен, х30000

Она кристаллизуется в последний момент после извлечения изделия из расплава и имеет зеренную структуру с мелкими выделениями по границам зерен. В области, граничащей с ζ-фазой, зерна вытянутые. По мере приближения к поверхности покрытия зерна становятся равноосными.

Выделения по границам зерен образуются предположительно по эвтектической реакции и представляют собой ζ-фазу с размерами 400-600 нм. Результаты элементного анализа этих выделений показали, что они более богаты железом и кремнием, чем зерна η-фазы.

Пористое строение ζ-фазы допускает возможность контакта расплава с δфазой. В результате реакции между этими фазами слой δ-фазы распадается и образуется ζ-фаза. Поэтому в области развитой ζ-фазы отсутствует δ-фаза, а также в этих местах нет покровного цинка – η-фазы.

В слое цинкового покрытия, полученного на стали Ст3сп, с содержанием кремния 0,227%, темная полоса фаз Г и Г1 отсутствует. Фаза δ – столбчатая, фаза ζ –разветвленная и пористая, имеет дендритную структуру, похожую по строению на дендриты в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,085%). Однако в данном покрытии дендриты ζ -фазы менее разветвленные, а его ветви значительно крупнее по размерам. В целом такое строение не вызывает разнотолщинности.

Определение элементного состава отдельных фаз проводилось в областях, показанных на рисунке 3.13. Результаты представлены в таблице 3.5.



Рисунок 3.13 - Области элементного анализа в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,227%), x1000

Таблица 3.5. Элементный микроанализ фаз покрытия на стали Ст3сп (Si=0,227%), вес.%

Спектр	фаза	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zn	Итог
Спектр	Поверх. стали	0.08	0.46	0.42	97.79	0.17	1.08	100.0
1	(а-фаза)							0
Спектр	б-фаза	0.29	0.46		10.61	0.12	88.53	100.0
2								0
Спектр	ζ-фаза	0.48	0.77		6.31	0.18	92.27	100.0
3								0
Спектр	ζ-фаза	0.28	0.51		9.98	0.30	88.92	100.0
4								0
Спектр	η-фаза	0.32	0.45		0.43	0.04	98.76	100.0
5								0

Анализ элементного состава фаз показал, что приповерхностный слой стали обогащен кремнием. Его содержание достигает 0,46%, что превышает его среднее содержание в стали 0,227%. В фазе ζ наблюдаются две характерные зоны. Зона крупных кристаллитов содержит максимальное количество кремния 0,767%, максимальное количество алюминия 0,48% и повышенное содержание никеля – 0,18%. В верхней части дендрита ζ-фазы содержание кремния составляет 0,510%, алюминия 0,28% и максимальное содержание никеля 0,30%. На поверхности покрытия содержание кремния - 0,45%.

Анализ тонкой структуры δ-фазы показал, что в ней присутствуют мелкодисперсные включения размерами 160-400 нм. Данные включения более богаты железом, по сравнению со средним элементным составом δ-фазы. В ней наблюдаются усадочные трещины, расположенные перпендикулярно стальной основе, шириной 0,5-2 мкм (рис. 3.14).



Рисунок 3.14 - Тонкая структура δ-фазы покрытия на стали Ст3 (Si=0,227%), полученного при T_ц=453⁰ C, τ=4 мин.:

а – общий вид, х10000; б – включения вторичных фаз, х35000

После δ-фазы в покрытии расположена ζ-фаза. Визуально данную фазу можно разделить на 2 зоны: зона крупных столбчатых кристаллитов и более светлая по контрасту краевая зона дендрита с меньшим количеством пор и без выраженных границ зерен (рис. 3.15).



Рисунок 3.15 - Общий вид ζ-фазы, х2000

В первой зоне ζ-фаза представлена крупными кристаллитами размерами до 13 мкм, вытянутыми в направлении кристаллизации. Направление роста кристаллитов изменяется от 0 до 20 градусов относительно нормали к поверхности изделия, данная зона имеет поры.

Верхняя часть дендрита аналогична по строению той же области покрытия, полученного на стали Ст3Сп (Si=0,227%). Однако, по сравнению с предыдущим образцом, такая структура обнаруживается не в отдельных местах, а по всему покрытию. Элементный анализ показал, что содержание никеля в этих областях составляет от 0,3 до 0,5%. В структуре краевой зоны ζ-фазы отдельные кристаллиты не выявляются, при увеличении до 35000 раз обнаруживаются поры размерами 100-250 нм (рис. 3.16 б).



Рисунок 3.16 - Тонкая структура верхней части дендрита ζ-фазы в покрытии на стали Ст3 (Si=0,227%): a – x6000; б – x35000,

В фазе η наблюдаются включения ζ-фазы размерами от 1 до 4 мкм. В тонкой структуре η-фазы присутствуют мелкодисперсные выделения размерами 400-540 нм.



Рисунок 3.17 - Тонкая структура η-фазы покрытия на стали с содержанием кремния 0,227%:

а – общий вид, х4000; б – выделения фазы, х40000

Структура покрытия на стали 09Г2С отличается от покрытия на Ст3. Фазы Г и Γ_1 визуально не определяются. Это также отмечается в исследованиях [101], где подтверждается дестабилизация Г-фазы при содержании кремния в стали более 0,2%. Фаза б имеет столбчатую структуру без четкой границы. Она плавно сменяется на мелкодисперсную смесь фаз, предположительно эвтектической природы. В покрытии преобладает очень развитая ζ -фаза. Она представлена крупными кристаллитами кубической и прямоугольной формы, между которыми наблюдаются крупные поры. Ближе к поверхности покрытия кристаллиты ζ -фазы становятся более плотными и вытянутыми в направлении кристаллизации. На поверхности покрытия наблюдаются мелкие равноосные кристаллиты ζ -фазы. Фаза η практически отсутствует или встречается в виде очень тонкой полосы.

Определение элементного состава отдельных фаз осуществлялось в областях, соответствующих анализируемым фазам (рис. 3.18, табл.3.6)



Рисунок 3.18 - Области элементного анализа в покрытии на стали 09Г2С (Si=0,767%), x1000

Таблица 3.6 - Элементный микроанализ фаз покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%), вес.%

Спектр	фаза	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Zn	Итог
Спектр	Поверхность	0.10	1.02	1.69	97.07	0.12		100.00
1	стали							
	α-фаза							
Спектр	б-фаза	0.14	0.43	0.14	8.01	0.01	91.26	100.00
2								
Спектр	ζ-фаза	0.13	0.61		6.29	0.20	92.78	100.00
3	дисперсная							
Спектр	ζ-фаза	0.02	0.28		6.14	0.11	93.45	100.00
4	крупные							
	кристаллы							
Спектр	ζ-фаза	0.20	0.71		5.72	0.25	93.11	100.00
5	поверхностная							

Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ показал, что поверхностный слой стали обогащен кремнием (1,02%) по сравнению с его средним содержанием в стали 0,767%. В б-фазе содержание кремния существенно ниже 0,43%. В ζ-фазе можно выделить 3 зоны, отличающиеся и по строению и по элементному анализу. Крупные кристаллы ζ-фазы имеют минимальное содержание кремния 0,28%, алюминия 0,02% и никеля 0,11%. Мелкодисперсная зона ζ-фазы между крупными кристаллитами содержит повышенное количество кремния 0,61%, никеля 0,2%, а также алюминия 0,13%. В поверхностной зоне ζфазы содержится максимальное количество кремния 0,71%, алюминия 0,2% и никеля 0,25%.

Анализ тонкой структуры δ-фазы показал, что в ней присутствуют мелкодисперсные округлые включения размерами 100-200 нм. Данные включения более богаты железом, по сравнению со средним элементным анализом δ-фазы. В этом слое покрытия наблюдаются усадочные трещины, расположенные перпендикулярно стальной основе, шириной 0,5-2 мкм (рис. 3.19).

81



Рисунок 3.19 - Тонкая структура δ-фазы в покрытии на стали 09Г2С (Si=0,767%):

а – общий вид, х5000; б – выделения вторичных фаз, х40000

Фазу ζ можно условно разделить на 3 зоны. Первая зона представляет собой мелкодисперсную структуру похожую на эвтектическую смесь. Анализ тонкой структуры показал, что размеры структурных составляющих этой смеси фаз колеблются в пределах 100-350 нм (рис. 3.20).



Рисунок 3.20 - Зона 1 ζ-фазы покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%):

а – общий вид, х15000; б – тонкая структура, х50000.

85 Вторая зона толщиной около МКМ представлена крупными вытянутыми направлении кристаллизации. Отдельные кристаллитами, В кристаллиты достигают размеров 60 мкм в длину и 17 мкм в ширину. Между кристаллитами расположены крупные поры. Третья зона толщиной около 30 мкм расположена в приповерхностном слое и представлена более мелкими равноосными кристаллитами, размерами 1-2 мкм (рис. 3.21).



Рисунок 3.21 - Структура ζ-фазы в покрытии на стали 09Г2С (Si=0,767%): a – зона 2, x2000; б – зона 3, x3000

Анализ тонкой структуры отдельных кристаллитов ζ-фазы показал, что в теле кристаллита также присутствуют мелкодисперсные выделения вторичных фаз размерами 100-300 нм и усадочные канавки шириной 100-450 нм (рис.3.22).



Рисунок 3.22 - Тонкая структура ζ-фазы покрытия в зоне 2 на стали 09Г2С (Si=0,767%): а – поры, х30000; б – выделения фаз, х40000

Особенности строения цинкового покрытия на стали 09Г2С можно объяснить высоким содержанием в ней кремния, который нарушает фазовые равновесные состояния в системе Zn-Fe и тем самым стимулирует образование ζфазы. 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.

3.3 Выводы по главе 3

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

использовали для идентификации ультрадисперсных компонентов покрытия, к которым нельзя применить стандартную методику РФА.

2. Микроструктура цинкового покрытия меняется с увеличением содержания кремния в стали. В покрытии на сталях с содержанием кремния более 0,2% Г и Г₁-фазы не визуально не видны. Особенно заметные изменения претерпевает ζ-фаза. На «санделиновой стали» (Si=0,085%) она представляет собой разветвленные дендриты, которые прорастают на поверхность и вызывают разнотолщинность покрытия. С увеличением содержания кремния более 0,2% ζфаза становится крупнокристаллической, η-фаза отсутствует.

3. Элементный анализ структурных составляющих покрытия показал, что на всех исследуемых сталях отмечается наличие обогащенного кремнием приповерхностного слоя. В покрытии на сталях с содержанием кремния более 0,085% максимальное количество кремния и никеля содержит краевая часть ζ-фазы, а на стали 09Г2С (Si=0,767%) еще и мелкодисперсная смесь фаз между кристаллитами ζ-фазы.

4. Исследования тонкой структуры покрытия выявили наличие в δ-фазе усадочных трещин, ширина которых увеличивается с ростом содержания кремния в стали. Кроме этого в δ-фазе были обнаружены выделения обогащенных железом вторичных фаз размерами от 100 до 400 нм.

4. АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ.

Как отмечалось в предыдущей главе, содержание кремния в стали заметно влияет на формирование микроструктуры покрытия и его фазового состава. Это влияние может усиливаться или ослабляться технологическими параметрами процесса. В связи с этим дальнейшие исследования были посвящены анализу зависимости толщины и структуры покрытия, образующегося на выбранных сталях, от температуры цинкования и времени выдержки. Следует отметить, что для выбранных марок сталей такие исследования не проводились.

Изменение толщины покрытия с ростом содержания кремния в стали при разных температурах цинкования представлено на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 - Зависимость толщины покрытия (мкм) от содержания кремния в стали (%)

Результаты свидетельствуют, что при температуре 443⁰С толщина покрытия возрастает с увеличением содержания кремния в стали. Резкий рост толщины покрытия наблюдается при содержании кремния до 0,1%.

При температурах цинкования 448°С и 453°С на кривых можно выделить два участка (рис. 4.1). Первый соответствует содержанию кремния до 0,2-0,3% и имеет характерный максимум при содержании кремния около 0,1 %. Чем выше температура, тем больше значения максимальной толщины. Полученные экспериментальные данные согласуются с известным фактом, что данная сталь по содержанию кремния попадает в так называемую «зону Санделина» - 0,06-0,12% Si.

Второй участок характерен для сталей с содержанием кремния более 0,3%. Здесь наблюдается прямая зависимость толщины от содержания кремния. На высококремнистых сталях толщина покрытия может достигать значений 150 мкм и более. Чрезмерная толщина покрытия является нежелательной, т.к. ведет к перерасходу цинка и к изменению геометрических размеров изделий. Это особенно важно для изделий типа метизов.

Рассмотрим более подробно влияние температуры цинкования на толщину и микроструктуру цинкового покрытия на строительных сталях выбранных марок.

4.1 Исследование влияния температуры цинкования на толщину покрытия.

Температура расплава цинка и продолжительность процесса цинкования являются важными факторами, с помощью которых можно существенно влиять на процесс жидкофазного цинкования, толщину, структуру и свойства образующегося цинкового покрытия. Цинк имеет температуру плавления 419,4°C. При этой температуре его жидкотекучесть недостаточна для цинкования. Для повышения жидкотекучести необходим перегрев расплава выше точки плавления,

и чем выше этот перегрев, тем больше жидкотекучесть цинка. Однако черезмерное увеличение температуры приводит к перерасходу энергии, ускорению растворения ванны цинкования. Поэтому цинкование ведут при температуре около 450⁰C.

В производственных условиях цинкование проходит в температурном интервале $445-455^{\circ}$ C. Несмотря на предварительную сушку и нагрев металлоизделий после флюсования, при погружении изделий происходит некоторое подстуживание расплава. Для исследования влияния температуры расплава на толщину покрытия образцы оцинковывали в интервале температур $438 - 468^{\circ}$ C, с интервалом в 5^oC. Полученные результаты представлены на рисунке 4.2.

Результаты свидетельствуют, что на сталях с содержанием кремния 0,028% и 0,227% толщина цинкового покрытия практически не зависит от температуры цинкования и не превышает 100 мкм.



Рисунок 4.2 - Зависимость толщины покрытия (мкм) от температуры цинкования (⁰С)

Для стали с содержанием кремния 0,767% картина принципиально иная. При температурах $438-453^{\circ}$ C толщина покрытия сначала увеличивается с 95 до 150 мкм, в диапазоне температур $453-463^{\circ}$ C остается постоянной, а затем вновь резко возрастает и при 468° C составляет 210 мкм, что в два раза больше, чем при 438° C.

На стали, содержащей около 0,1% кремния (которая относится к Санделиновой), образуется покрытие максимальной толщины. Кроме того, оно характеризуется значительной разнотолщинностью. Максимальная толщина покрытия на данной стали достигает 180-190 мкм, а минимальная 35-40 мкм [91].

Для оценки разнотолщинности покрытия были проведены электронномикроскопические исследования структуры покрытия с определением максимальной и минимальной толщины. Результаты представлены на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 - Влияние температуры цинкования на разнотолщиность покрытия на стали Ст3сп (Si=0,085%)

Разнотолщинность покрытия сильно увеличивается с ростом температуры цинкования. При температуре 448°С-453°С максимальная толщина больше минимальной в 2-2,5 раза.

Таким образом, толщина покрытия, полученного на сталях с различным содержанием кремния, зависит от температуры цинкования по разному. На СтЗсп с содержанием кремния 0,028% и 0,227% во всем диапазоне исследуемых температур образуются покрытия постоянной толщины не более 100 мкм. На «санделиновой стали» СтЗсп (Si=0,085%) образуются разнотолщиные покрытия, причем разница между максимальной и минимальной толщиной покрытия 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 468°С.

4.2 Исследование влияния температуры на микроструктуру и фазовый состав покрытия на сталях с разным содержанием кремния.

Результаты исследования микроструктуры цинкового покрытия на стали Cт3сп(0,028% Si), полученного при температурах цинкования 438-468⁰C, τ=4 мин. представлены на рисунке 4.4 (а-ж).





90



SEM H-V 30.00 kV Date(midy): 07/27/12 U VEGAN TESCAN View field: 213.6 µm Det: SE 50 µm S0 µm SEM MAG: 1.01 kx Name: T458 C кр.изн №310-2 Performance in nanospace Партия 4 458 C кр.аж №310-2 Партия 4 458 C краж (изн.)

Рисунок 4.4 - Микроструктура цинкового покрытия на стали Ст3сп (Si=0,028%) τ=4 мин., x1000, при температурах: а - 438°C; б - 443°C, в - 448°C; г - 453°C; д - 458°C, е - 463°C; ж - 468°C Результаты свидетельствуют, что микроструктура покрытия имеет аналогичный характер во всем диапазоне температур. Соотношение фаз δ-, ζ- и η примерно одинаково. Покрытие плотное, без пор и трещин, минимальной толщины. Таким образом, рациональной температурой цинкования для Ст3сп (Si=0,028%) является стандартная температура 450^oC.

Цинковое покрытие, полученное на «санделиновой»стали Ст3сп (0,085%Si) имеет характерную разнотолщинность, вызванную особым строением ζ-фазы. Микроструктура такого покрытия в областях с максимальной и минимальной толщиной, полученное при различных температурах цинкования и времени выдержки τ=4 мин представлено на рисунке 4.5-4.7.



Рисунок 4.5 - Микроструктура покрытия на стали с содержанием кремния 0,085%, полученного горячим цинкованием при T=443⁰C с выдержкой τ=4 мин., х1000: а – минимальная толщина, б – максимальная толщина



Рисунок 4.6 - Микроструктура покрытия на стали с содержанием кремния 0,085%, полученного горячим цинкованием при T=448⁰C с выдержкой τ=4 мин., х1000: а – минимальная толщина, б – максимальная толщина



Рисунок 4.7 - Микроструктура покрытия на стали с содержанием кремния 0,085%, полученного горячим цинкованием при T=453⁰C с выдержкой τ=4 мин., х1000: а – минимальная толщина, б – максимальная толщина

Анализ микроструктуры покрытия показал, что строение покрытия неодинаково на участках с максимальной и минимальной толщиной. Причем структурная неоднородность увеличивается с ростом температуры.

93

На участке с минимальной толщиной микроструктура ζ-фаза имеет столбчатое строение, а на участке покрытия с максимальной толщиной она представляет собой крупные дендриты, размер которых в 2-3 раза превышает толщину этой фазы на соседних участках. С увеличением температуры цинкования дендриты ζ-фазы прорастают через всю толщину покрытия и выходят на его поверхность. В данных местах поверхность покрытия серая. В местах образования крупных дендритов δ-фаза заметно тоньше или отсутствует, также в этих местах нет покровного цинка – η-фазы.

Таким образом, в качестве рациональной температуры цинкования для Ст3сп (0,085%) следует выбрать пониженную температуру 443⁰С.

Электронные изображения микроструктуры цинкового покрытия на стали Ст3сп (0,227% Si), полученного при температурах цинкования 438-468⁰C и времени т=4 мин. представлены на рисунке 4.8 (а-ж).



Image: Selection of the se



94

б)



Рисунок 4.8 - Микроструктура цинкового покрытия на стали Ст3сп (Si=0,227%) τ=4 мин., x1000, при температурах: а - 438°C; б - 443°C, в - 448°C; г - 453°C; д - 458°C, е - 463°C; ж - 468°C

Исследования показали, что с увеличением температуры толщина δ-фазы не изменяется, в то время как доля ζ-фазы в покрытии растет с 41% до 67%. При низких температурах толщина η-фазы очень мала, затем с ростом температуры цинкования она увеличивается, что можно объяснить повышенной жидкотекучестью расплава.

В качестве рациональной температуры цинкования для Ст3сп (Si=0,227%) следует выбрать диапазон 448-458⁰С.

Микроструктура цинкового покрытия на стали 09Г2С (0,767% Si), полученного при температурах цинкования 438-468⁰C, τ=4 минуты, представлена на рисунке 4.9 (а-ж).















Рисунок 4.9 - Микроструктура цинкового покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%) τ=4 мин., x1000, при температурах: a - 438°C; б - 443°C, в - 448°C; г - 453°C; д - 458°C, е - 463°C; ж - 468°C

Исследования показали, что с ростом температуры кристаллиты ζ -фазы приобретают более выраженную прямоугольную форму и увеличиваются в размере. Также растет количество и размер пор. Фаза η наблюдается только при самой низкой температуре цинкования 438[°]C. Можно сказать, что покрытие практически полностью состоит из ζ -фазы. Результаты расчета количественной доли ζ -фазы в покрытии для оценки влияния ее роста на общую толщину покрытия на стали 09Г2С представлены в таблице 4.1 и на рисунке 4.10.

Таблица 4.1 - Толщина ζ-фазы и δ-фазы в покрытии на стали 09Г2С в зависимости от температуры цинкования. Время выдержки в расплаве τ=4 мин.

T,°C	Толщина	Толщина б-	Толщина ζ-	доля ζ-фазы в
	покрытия, мкм	фазы, мкм	фазы, мкм	покрытии,%
438	81,7	12	69,7	85,3
443	96	18	78	81,1
448	125	20,8	104,2	83,3
453	149	33	116	77,8
458	176	38,2	137,8	78,3
463	200	43,2	156,8	78,4
468	224	30,2	193,8	86,5



Рисунок 4.10 - Зависимость толщины фаз в цинковом покрытии (мкм) на стали 09Г2С от температуры (⁰С).

Анализ соотношения фаз в цинковом покрытии на стали 09Г2С показывает, что до 80-86% толщины покрытия приходится на ζ-фазу. Толщина этой фазы пропорционально увеличивается с ростом температуры по тому же закону, что и

толщина всего покрытия. Следовательно, рост общей толщины покрытия на высококремнистых сталях определяется ростом ζ-фазы.

Таким образом, цинкование стали 09Г2С в рассматриваемом диапазоне температур 438-468⁰С не позволяет получить тонкое цинковое покрытие (менее 100мкм). В связи с этим для данной марки стали была проведена дополнительная серия экспериментов по цинкованию при повышенных температурах (выше 530⁰С)

4.3 Исследование влияния температуры процесса цинкования в интервале температур 535 – 555⁰С на толщину и микроструктуру покрытия на образцах из стали 09Г2С

Как уже было отмечено в предыдущей главе, при стандартной температуре цинкования 450°C на высококремнистых сталях образуются цинковые покрытия большой толщины (до 200мкм), состоящие в основном из фазы ζ, что приводит к повышенному расходу цинка. Поэтому особенный интерес представляет технологический процесс так называемого высокотемпературного цинкования, так как ОН позволяет получать более тонкие покрытия, состоящие преимущественно из б-фазы – наиболее плотной фазы, обеспечивающей наилучшее качество изделий. Работ, посвященных высокотемпературному цинкованию, не много. В основном они проводились за рубежом [117, 157, 158].

Для исследования влияния повышенной температуры цинкования на толщину и структуру цинкового покрытия на высококремнистых сталях типа 09Г2С (Si=0,767) были проведены эксперименты по высокотемпературному цинкованию [8].

Цинкование проводилось в диапазоне температур 535-565⁰C с шагом в 10^{0} C, время выдержки $\tau=2$ мин. Методика эксперимента и анализа полученных результатов приведена в главе 2.

Полученная зависимость толщины покрытия от температуры представлена на рис.4.11.



Рисунок 4.11 - Зависимость толщины покрытия (мкм) на стали 09Г2С от температуры цинкования в интервале повышенных температур, (⁰С)

Исследования показали, что в диапазоне температур $535-565^{\circ}$ С толщина покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума при 555° С. При этом толщина покрытия при 555° С почти в три раза меньше, чем при 535° С и составляет 60 мкм. Микроструктура покрытия представлена на рисунке 4.12 (а-г)



Рисунок 4.12 - Микроструктура покрытия, полученного при высокотемпературном цинковании τ=2 мин, x1000: a-535⁰C; б-545⁰C; в-555⁰C; г-565⁰C

После высокотемпературного цинкования микроструктура покрытия принципиально отличается от обычной после цинкования при 445-460[°]C. Покрытие плотное, однородное, без пор и трещин.

РФА покрытия показал, что оно состоит из смеси фаз (рис. 4.13).

101



Рисунок 4.13 – Дифрактограмма цинкового покрытия, полученного при T=555⁰ C, τ=2 мин. Расшифровка из базы данных ICDD PDF2:

б-фаза
ζ-фаза
η-фаза
Г-фаза

Для более точного представления об изменении фазового состава покрытия по толщине проводилось определение содержания железа в трех зонах по полосам шириной 5 мкм: у внешнего края покрытия, в его середине и рядом со стальной основой методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Результаты содержания железа в покрытии приведены в таблице 4.2.

Место анализа	Температура цинкования, ОС					
	535	545	555	565		
Рядом с основой	7,88	9,21	7,90	10,48		
Середина	6,43	6,52	7,96	8,60		
Внешний край покрытия	6,32	6,52	7,20	7,35		

Таблица 4.2 - Содержание Fe в покрытии в ат.%

Полученные результаты микроанализа сравнивались с литературными данными элементного состава интерметаллидных Fe-Zn фаз, представленными в

таблице 4.3 [69], что позволило сделать предположение о фазовом составе исследуемого покрытия.

Таблица 4.3 – Области гомогенности некоторых фазовых составляющих в Fe-Zn сплавах [69]

Фаза	Соединение	Fe (ат. %)	Zn (ar. %)
ζ	FeZn ₁₃	6-7,2	92,8-94
δ	FeZn ₁₀	8,1-13,8	91,9-86,2

Фаза ζ имеет область гомогенности в узком диапазоне содержания железа (6-7,2 ат %). Фаза δ существует в диапазоне 8,1-13,8 ат. % железа. При содержании железа от 7,2 до 8,1% покрытие видимо состоит из смеси фаз δ и ζ.

Анализ результатов показал, что толщина цинкового покрытия на образцах не постоянна и увеличивается с ростом температуры. Для определения сравнительного соотношения отдельных фаз в покрытии определялась их относительное количество при каждой температуре. Для этого полная толщина покрытия на каждом образце принималась за единицу (далее условная толщина покрытия). Это позволило построить зависимость соотношения фаз в покрытии, полученном при разных температурах, при изменении общей толщины всего покрытия. Результаты приведены на рисунке 4.14 и в таблице 4.2.



Относительная толщина покрытия

Рисунок 4.14 – Изменение концентрации железа (ат. %) в покрытии

Анализ полученных результатов показал, что при температуре цинкования 535^{0} С первая четверть покрытия состоит из смеси δ и ζ-фаз и далее из чистой ζ – фазы. При температуре цинкования 545^{0} С, около четверти покрытия представляет собой δ фазу, затем небольшая промежуточная зона из смеси фаз и более половины покрытия ζ – фаза. При температуре 555^{0} С покрытие полностью состоит из смеси фаз. Покрытие при 565^{0} С на три четверти состоит из δ-фазы, и на четверть из ζ – фазы. Таким образом, покрытие имеет наименьшую толщину при 555^{0} С, когда полностью состоит из смеси фаз и чистая ζ-фаза в покрытии отсутствует.

Таким образом, высокотемпературное цинкование в ряде случаев может стать хорошим технологическим решением для получения качественных тонких цинковых покрытий на высококремнистых сталях или изделиях, требующих

минимальной толщины покрытия. Особенно это касается цинкования метизов, когда слишком толстое цинковое покрытие требует дополнительных операций по повторному нарезанию резьбы. В таких случаях повышенные расходы на электроэнергию компенсируются отсутствием дополнительных механических операций.

4.4 Исследование влияния времени выдержки в расплаве на микроструктуру и толщину покрытия

Цинковое покрытие формируется на стали в результате взаимной диффузии железа и цинка. Так как получаемое цинковое покрытие представляет собой несколько интерметаллидных слоев, то данный процесс относится к реактивной диффузии. Как уже отмечалось в главе 1 в настоящее время принята схема взаимодействия железа и цинка, предложенная Бугаковым [45, 50]. В соответствии с ней в процессе цинкования одновременно протекают два процесса:

• растворение тугоплавкого металла (железа) в жидком (цинке) с образованием равновесных фаз за счет диффузии;

• химическое взаимодействие на поверхности соприкосновения металлов, ведущее к образованию фаз за счет химической реакции.

Кинетика роста фазовых слоев определяется в первую очередь теплотой образования, разностью концентраций элементов на границах слоя, а также различием коэффициентов диффузии. В реальных процессах ширина слоя в диффузионной зоне может изменяться сложным образом из-за одновременного и резкого изменения коэффициентов диффузии, градиентов концентрации внутри фаз и скачков концентрации на межфазных границах.

Кроме основных элементов покрытия – железа и цинка, в покрытии осуществляется диффузия легирующих добавок из расплава – никеля и алюминия , а также кремния из стальной основы. Диффузия этих элементов также оказывает влияние на кинетику образования интерметаллидных фаз покрытия.

Для качественной оценки влияния содержания кремния в стали на скорость роста покрытия было исследовано влияние времени выдержки в расплаве на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния при фиксированных условиях эксперимента: постоянной температуре цинкования 450° С, и неизменном химическом составе расплава цинка (рис. 4.15).



Рисунок 4.15 - Толщина покрытия в зависимости от времени выдержки в расплаве, T_ц=450⁰ C

Экстраполяция экспериментальных данных проводилась с использованием степенной функции [50]:

$$Z = k\sqrt{Dt},\tag{6}$$

где

Z- толщина слоя, см;

k- коэффициент пропорциональности;

t- время, сек;

D- коэффициент диффузии.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что увеличение содержания кремния в стали ускоряет процессы взаимной диффузии и приводит к увеличению общей толщины покрытия (рис.4.15).

Для определения влияния продолжительности цинкования на морфологию покрытия были проведены исследования микроструктуры покрытия, полученного горячим цинкованием при температуре T_{μ} =450[°]C, с изменением времени от 2 до 8 минут на сталях с содержанием кремния 0,005%, 0,227%, 0,510%.

Микроструктура покрытия, образующегося на низкокремнистой стали Ст235 (Si=0,005%) при разном времени выдержки в цинковом расплаве показана на рисунке 4.16.



a)



б)

ци Ст235, Si

=0.005%, t=4





Рисунок 4.16- Микроструктура покрытия на стали Ст235 (Si=0,005%), T_ц=450⁰ С, время выдержки в расплаве: а) 2 мин, х3000; б) 4 мин, х2000; в) 8 мин, х2000

Исследования показали, что строение δ-фазы столбчатое, ζ-фаза представляет собой плотно расположенные кристаллы, вытянутые в направлении кристаллизации. На границе с η-фазой ζ-фаза становится более разветвленной, выявляются отдельные кристаллиты, окруженные цинком (η-фазой). С ростом времени выдержки характерные особенности строения фаз сохраняются.

Влияние времени выдержки на толщину основных фаз в покрытии представлено на рисунке 4.17.



Рисунок 4.17 - Влияние времени выдержки в расплаве при T_ц=450⁰ С на толщину фаз покрытия на стали Ст235 (Si=0,005%)

При общем увеличении толщины покрытия ширина слоя δ-фазы и ζ-фазы увеличивается с ростом времени выдержки, а ширина слоя η-фазы уменьшается (рис.4.17).
Микроструктура покрытия, образующегося на стали Ст3сп (Si=0,227%) при разном времени выдержки в цинковом расплаве при температуре T_{μ} =450[°]C показана на рисунке 4.18.



Рисунок 4.18 - Микроструктура покрытия на стали Ст3сп (Si=0,227%) T_ц=450⁰C, время выдержки в расплаве: а) 2 мин, x2000; б) 4 мин, x1400; в) 8 мин, x850

Также как и в покрытии на низкокремнистой стали Ст235 строение δ-фазы столбчатое. Структура ζ-фазы, напротив, имеет другой характер. Кристаллиты ζ-

фазы гораздо крупнее, сориентированы основном направлении В В Переходная область собой кристаллизации. между НИМИ представляет мелкодисперсную смесь фаз. На поверхности покрытия кристаллиты ζ-фазы более плотные, равноосные, покровный цинк (η-фаза) полностью отсутствует.

Исследования показали, что толщина δ-фазы с ростом времени выдержки изменяется не значительно, а толщина ζ-фазы увеличивается с 53-55 мкм при 2 мин до 215-220 мкм при 8 мин. При этом η-фаза в покрытии отсутствует (рис.4.19).



Рисунок 4.19 - Влияние времени выдержки в расплаве на толщину фаз покрытия на стали Ст3сп (Si=0,227%), T_u=450⁰C

Таким образом, рост толщины покрытия на стали с содержанием кремния (Si=0,227%) с увеличением времени выдержки в расплаве определяется ростом ζфазы.

Микроструктура покрытия, образующегося на высококремнистой стали 09Г2С (Si=0,510%) при разном времени выдержки в цинковом расплаве при T_{μ} =450⁰С показана на рисунке 4.20.



Рисунок 4.20 - Микроструктура покрытия на стали 09Г2С (Si=0,510%), T_ц=450⁰С, время выдержки в расплаве: а) 2 мин, x2000; б) 4 мин, x800; в) 8 мин, x550

Исследования показали, что строение δ-фазы также как и в покрытии на низкокремнистой стали Cт235 столбчатое с отсутствием явной границы с ζ-фазой. Между крупными кристаллитами ζ-фазы наблюдаются области представляющие собой мелкодисперсную смесь фаз. После выдержки в расплаве в течение 2 минут кристаллиты ζ-фазы в основном сориентированы в направлении кристаллизации. При увеличении времени выдержки до 4 минут и более ориентация кристаллитов ζ-фазы становится хаотичной. Возможно, это вызвано уменьшением скорости теплоотвода при кристаллизации покрытия из-за его большой толщины. Между

кристаллитами наблюдаются поры. На поверхности покрытия кристаллиты ζфазы более плотные, равноосные, покровный цинк (η-фаза) полностью отсутствует.



Рисунок 4.21 - Влияние времени выдержки в расплаве на толщину фаз покрытия на стали 09Г2С (Si=0,510%), T_u=450⁰C

Толщина δ-фазы с ростом времени выдержки не значительно увеличивается, в то время как толщина ζ-фазы увеличивается с 90-100 мкм при 2 минутах до 340-350 мкм при 8 минутах, η-фаза в покрытии отсутствует (рис.4.21). Рост толщины покрытия на высококремнистой стали 09Г2С как и на Ст3сп (Si=0,227%) с увеличением времени выдержки в расплаве определяется ростом толщины ζфазы.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что увеличение времени выдержки стали в расплаве приводит к росту толщины покрытия в основном за счет роста ζ-фазы. Скорость роста ζ-фазы определяется процессами диффузии и зависит от содержания кремния в стали.

Таким образом, для получения требуемой толщины покрытия 80-100 мкм изделия из стали с низким содержанием кремния (Ст235 Si=0,005%) необходимо

выдерживать в расплаве цинка 4-8 мин, а детали из стали СтЗ (Si=0,227%) и 09Г2С (Si=0,510%) - не более 2 мин.

4.5 Выводы по главе 4

1. Толщина покрытия зависит от температуры цинкования и содержания кремния в стали. На СтЗсп с содержанием кремния 0,028% и 0,227% в диапазоне температур 438-468°С образуются покрытия постоянной толщины не более 100 мкм. На «санделиновой стали» СтЗсп (Si=0,085%) образуются разнотолщиные покрытия от 40 до 180 мкм, причем разница между максимальной и минимальной толщиной покрытия 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 468°С.

2. Микроструктура покрытия на сталях Ст3сп с содержанием кремния 0,028% и 0,227% с увеличением температуры изменяется не значительно. Разнотолщинность покрытия на стали Ст3сп (Si=0,085%) определяется строением ζ-фазы и менее всего выражена при температуре 443°C. На высококремнистой стали 09Г2С во всем диапазоне температур 438-468°C формируется покрытие на 90% состоящее из крупнокристаллической ζ-фазы.

3. В интервале повышенных температур 535-565⁰С толщина покрытия на стали 09Г2С уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума 60 мкм при 555⁰С. Такое покрытие полностью состоит из эвтектической смеси фаз δ и ζ, а гомогенная ζ-фаза отсутствует.

4. Увеличение времени выдержки в расплаве приводит к росту толщины покрытия за счет образования ζ-фазы на всех исследуемых сталях. При этом скорость роста покрытия тем больше, чем выше содержание кремния в стали.

5. Определены рациональные технологические параметры цинкования для получения требуемой толщины покрытия менее 100 мкм на строительных сталях:

- Ст235 Si=0,005%, Ст3сп Si=0,028% Т= 450°С, т=4-8 мин;
- Ст3 (Si=0,227%) T= 450⁰С, τ=2-4 мин;
- 09Г2С (Si=0,510-0,767%) Т=555⁰С, τ= 2 мин.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВА (Al, Ni) НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ.

5.1 Анализ распределения элементов Si, Ni, Al в цинковом покрытии на сталях с различным содержанием кремния

Как уже отмечалось выше, кремний, содержащийся в стали, оказывает влияние на формирование структуры отдельных слоев покрытия и во многом определяет его толщину. Легирующие добавки алюминия и никеля в расплаве цинка также оказывают влияние на скорость роста отдельных фаз, качество и структуру покрытия.

Для исследования механизма влияния кремния в стали, а также алюминия и никеля, находящихся в расплаве, на структуру и фазовый состав покрытия был проведен анализ распределения этих элементов по толщине слоя образующегося покрытия [6].

В качестве образцов выбрали стали Ст3 и $09\Gamma2C$ с различным содержанием кремния после цинкования по стандартному режиму: T=450⁰ C, время выдержки 4 минуты. Определение элементного состава покрытия по толщине проводилось на электронном растровом микроскопе TESCAN Vega SB с применением энергодисперсионного детектора INCAx-act по методике, описанной в главе 2.

Распределение элементов в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,028%) представлено на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 - Распределение элементов по толщине покрытия на стали Ст3сп (Si=0,028%), T_ц=450⁰C, τ=4 мин

Исследования показали, что концентрация Si, Ni, Al в разных фазах покрытия сильно отличается. Концентрация кремния в приповерхностном слое стали (α-фаза) практически в 3 раза больше, чем его среднее содержание в стали. Некоторые исследователи объясняют это накоплением в поверхностном слое двойных оксидов (FeO)₂*SiO₂ [81]. В δ-фазе концентрация кремния не меняется, а ζ-фазе она достигает своих максимальных значений. В ζ-фазе также В наблюдается Концентрация максимум концентрации никеля. алюминия равномерно уменьшается в направлении градиента концентрации от η-фазы к αфазе, но имеет небольшой максимум в б-фазе.

Распределение элементов в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,085%) представлено на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 - Распределение элементов по толщине покрытия на стали Ст3сп (Si=0,085%), T_{μ} =450 0 C, τ =4 мин

Исследования показали, что приповерхностный слой стали (α-фаза) обогащен кремнием, как и в предыдущем случае. А максимальная концентрация кремния наблюдается ζ-фазе. Концентрация алюминия в отличие от предыдущего образца максимальна в ζ-фазе. Наибольшие значения концентрации никеля наблюдаются в верхней части дендритов ζ-фазы. Кроме того, эта область отличается по строению от основной ζ-фазы, заметно обогащена железом и содержит 0,29%Si, 8,32%Fe, 0,32%Ni.

Распределение элементов в покрытии на стали Ст3сп (Si=0,227%) представлено на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 - Распределение элементов по толщине покрытия на стали Ст3сп (Si=0,227%), T_u=450⁰C, τ=4 мин

Исследования показали, что приповерхностный слой стали (α-фаза) обогащен кремнием, максимальная концентрация которого наблюдается ζ-фазе. Здесь же, как и в предыдущем образце, наблюдается наибольшая концентрация алюминия. Максимальные значения концентрации никеля наблюдаются в верхней части дендритов ζ-фазы. Эта область содержит 0,45% Si, 9,98% Fe, 0,3% Ni.

Распределение элементов в покрытии на стали 09Г2С (Si=0,767%) представлено на рисунке 5.4.



Рисунок 5.4 - Распределение элементов по толщине покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%). T_{μ} =450 0 С, τ =4 мин.

Исследования показали, что приповерхностный слой стали 09Г2С (α-фаза) также обогащен кремнием как и в СтЗ. В δ-фазе концентрация кремния уменьшается до 0,45%. По всей видимости это предел растворимости кремния в данной фазе. В отличие от покрытия на СтЗ максимальные значения концентрации кремния и никеля наблюдаются в мелкодисперсной смеси фаз δ и ζ, а также в слое ζ-фазы вблизи поверхности. Концентрация алюминия по толщине слоя изменяется незначительно и имеет минимум в области крупных кристаллитов ζ-фазы.

Таким образом, элементный анализ микроструктуры покрытия на Ст3 показывает, 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 также максимальное количество железа. На сталях с содержанием кремния 0,227% эти области ζ -фазы увеличиваются и представляют собой непрерывный слой. В покрытии на высококремнистой стали (Si=0,767%) мелкодисперсная смесь фаз δ и ζ содержит максимальное количество кремния и никеля.

Согласно теории образования диффузионных слоев, скачок концентрации элемента указывает на образование химического соединения (фазы) [5]. В связи с этим необходим анализ двойных и тройных диаграмм основных взаимодействующих компонентов. В исследуемых системах кроме твердых растворов на базе железа и цинка возможно образование интерметаллидных фаз Г, Г1, δ, ζ.

В двухкомпонентной системе Fe-Zn фаза ζ представляет собой интерметаллид FeZn₁₃ с моноклинной кристаллической решеткой, прототип CoZn₁₃. Аналогичным типом решетки обладает фаза δ в системе Ni-Zn (обозначена зеленым цветом на рис. 5.5) [27].



Рисунок 5.5 - Диаграммы состояния Fe-Zn (а) и Ni-Zn (б):



Как известно, железо и никель входят в «триаду железа», т.е. имеют приблизительно одинаковый атомный радиус. Это означает, что атомы железа в ζфазе могут замещаться атомами никеля.

В соответствии с гипотезой В.З.Бугакова, начало реакционной диффузии сопровождается образованием на границе раздела химического соединения постоянного химического состава очень малой толщины, в данном случае (Fe,Ni)Zn₁₃. Дальнейший рост покрытия обеспечивается диффузией реагирующих элементов через образовавшийся слой [5]. Это согласуется с экспериментальными результатами, полученными на СтЗ (рис.5.1-5.3). Следовательно, по мере выдержки СтЗсп в расплаве под сформировавшимся слоем (Fe,Ni)Zn₁₃-соединения образуется плотная фаза ζ небольшой толщины, что объясняется замедлением диффузии цинка из расплава через слой (Fe,Ni)Zn₁₃-соединения.

Анализ диаграмм состояния Ni-Si, Ni-Fe, Ni-Al показывает, что Ni также образует химические соединения с Si, Fe, Al со структурой типа AuCu, следовательно, в покрытии могут образовываться сложные четырехкомпонентные соединения, сосредоточенные в основном в фазе ζ [27]. Таким образом, верхняя часть дендрита, имеющая повышенное содержание никеля и железа, представляет собой четырехкомпонентное соединение Zn-Fe-Ni-Si.

В поверхностном слое (α -фаза) стали Ст3сп содержание кремния в 3 раза выше среднего количества 0,028%. Некоторые исследователи связывают это с наличием в поверхностном слое двойных оксидов (FeO)₂*SiO₂ [81]. Кроме того, согласно диаграмме состояния Fe-Si, при малых количествах кремния образуется твердый раствор Si в α -Fe, который также имеет упорядоченную структуру α 1 и α 2. (рис. 5.6) [27].



- прототип BiF₃;

- прототип FeSi₂

Структура этих твердых растворов соответствует прототипу BiF_3 и CsCl соответственно. Аналогичной кристаллической решеткой обладают соединения Fe₃Al и FeAl, а также AlNi и β -твердый раствор Ni в Zn. Следовательно, атомы Si замещаются атомами Al и это облегчает образование алюминидов железа на поверхности стали. Наряду с двойными интерметаллидами образуются тройные соединения Fe-Zn-Al, что подтверждается увеличением концентрации алюминия в δ -фазе.

Исследование структуры полученного 09Γ2C покрытия, на стали кристаллитами ζ -фазы показывает, между крупными наблюдается что смесь δ и ζ фаз, имеющая мелкодисперсная эвтектическая повышенное содержание кремния и никеля.

В соответствии с политермическими разрезами диаграммы состояния Zn-Fe-Si, при температуре 417⁰C в системе протекает эвтектическая реакция распада жидкости на смесь фаз ζ+η+FeSi [120]. Это подтверждается более поздними исследованиями [149, 151, 159]. При содержании кремния около 0,1%

122

(санделиновые стали) и 0,8-1% (высококремнистые стали) данная реакция протекает наиболее полно и при минимальной температуре (Рис. 5.7).



Рисунок 5.7 - Политермические разрезы системы Zn-Fe-Si: a – 95% Zn, б – 98% Zn [120]

Наличие эвтектического превращения вызывает перестроение кристаллической решетки и нарушает целостность фаз Γ и δ в покрытии. В результате жидкий цинк непосредственно контактирует со стальной основой, что вызывает ускорение взаимной диффузии железа и цинка. Этот процесс сопровождается интенсивным образованием ζ-фазы и стремительным ростом толщины покрытия.

5.2 Анализ влияния никеля на качество цинкового покрытия

Наиболее известна технология микролегирования расплава цинка никелем «Технигальва», разработанная в 80х годах прошлого века [87, 98, 121, 154]. Использование этой технологии позволяет улучшить качество цинкового покрытия, снизить его толщину, сделать его блестящим, привлекательным для заказчиков. Однако при увеличении концентрации никеля в ванне выше 0,04 at.%

улучшения характеристик не происходит, напротив, на изделиях появляется дефект в виде налипшего дросса. В работах [99, 135] описываются структура и состав двух интерметаллидных фаз Ni-Zn-Fe, входящих в состав дросса, образующегося в цинковых ваннах с (0-0,1) at.% никеля при 450° C. Эти фазы были идентифицированы как ζ -фаза, содержащая около 0,5 at.% никеля (изоморфна FeZn₁₃), и фаза Г2 (интерметаллид Fe₆Ni₅Zn₈₉, изоморфный с FeZn₄). Наличие каждой из этих фаз зависит от содержания никеля в ванне [99] и температуры цинкования [135]. Причины их образования и способы устранения в данных исследованиях не приводятся.

Для анализа механизма образования Ni-Zn-Fe дросса на поверхности покрываемого изделия, были проведены исследования его микроструктуры, а также поиск способов предотвращения дефектов этого вида.

Исследования показали, что Ni-Zn-Fe дросс на металлоизделиях находится только на той стороне, которая обращена вверх при извлечении изделия из расплава. Это происходит в результате того, что кристаллы Ni-Zn-Fe-дросса плавают на поверхности расплава цинка и налипают на формирующееся покрытие при выгрузке, тем самым провоцируя рост толщины η-фазы (чистого цинка) вокруг себя за счет поверхностного натяжения расплава [90].



Рисунок 5.10 – Микроструктура цинкового покрытия с дефектом «Ni-Zn-Feдросс», T_u=450⁰C, τ=4 мин, x300

Исследования микроструктуры образцов с таким видом дефектов показали, что покрытие состоит из всех перечисленных во введении Fe-Zn фаз, характерных для этой температуры цинкования (рис.5.10) [27]. Суммарная толщина δ+ζ фаз составляет около 120 мкм. За ζ-фазой расположен наплыв из чистого цинка (η-фаза) с включениями кристаллов Ni-Zn-Fe-дросса, размерами от 5 до 200 мкм. Они имеют правильную геометрическую форму разного размера. В местах наплывов с этими включениями толщина покрытия достигает 520 мкм.

Изменение концентрации железа и никеля представлено на картах распределения элементов в покрытии, представленных на рисунке 5.11.



Рисунок 5.11 - Карты распределения элементов в покрытии: а – электронное изображение; б – распределение железа; в – распределение никеля

Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава кристаллов Ni-Zn-Fe дросса показали, что содержание Ni в них составляет 0,47-0,83 at.%, содержание Fe: 4,11-5,78 at.%, остальное Zn.

Сравнивая полученные результаты элементного анализа с известными Ni-Zn-Fe фазами [99], можно сделать вывод, что кристаллы дросса - это кристаллы модифицированной ζ- фазы FeZn₁₃, в которой атомы никеля частично замещают атомы железа. Фаза ζ имеет моноклинную решетку, прототип CoZn₁₃ [27]. Атомные радиусы железа и никеля равны соответственно 0,126 нм и 0,124 нм. Изза подобной «родственности» атомы никеля замещают некоторые атомы железа в кристалле, не изменяя структурного типа фазы.

Для исследования причин возникновения Ni-Zn-Fe - дросса проанализировали диаграмму тройной системы Fe-Zn-Ni (рис.5.12) [141].



Рисунок 5.12. Изотермическое сечение диаграммы системы Fe-Zn-Ni при 450°C [141]

Анализ изотермического сечения диаграммы (рис. 5.12) показал, что при температуре 450[°]C из жидкости могут выделяться кристаллы ζ-фазы и Г2-фазы, а также этих двух фаз одновременно. Для уточнения предельных концентраций никеля и железа был проанализирован цинковый угол диаграммы (рис.5.13).



Рисунок 5.13. Цинковый угол диаграммы системы Fe-Zn-Ni при 450°C [2]

Анализ диаграммы показал, что при содержании никеля 0,045 ат.% и железа более 0,04 ат.% в расплаве цинка начинается выделение ζ-фазы. Фаза Г2 кристаллизуется из жидкости, если содержание Ni в расплаве превышает 0,06 ат%.

Железо переходит в расплав при взаимодействии цинка с поверхностью стальных изделий, стенками стальной ванны, а также из солей железа, заносимых в ванну при плохой промывке после травления. Если расплав не легирован никелем, то образование плавающих в расплаве кристаллов гартцинка (δ , ζ , Γ фаз) начинается при концентрации железа более 4,7 ат% [27]. Но в присутствии микродобавок никеля образование ζ -фазы в виде плавающего дросса начинается уже при содержании железа 0,04 ат% [2]. Если никель вводится в расплав в виде порошка, то вокруг каждой порошинки возникает область, перенасыщенная никелем. Следовательно кристаллы никеля могут являться центрами начала кристаллизации Ni-Zn-Fe дросса.

Таким образом, исследование микроструктуры и состава Ni-Zn-Fe дросса позволило идентифицировать его как ζ-фазу, содержащую около 0,5 ат.% никеля, изоморфную FeZn₁₃. Основными причинами образования Ni-Zn-Fe – дросса

являются загрязнение расплава цинка железом, превышение концентрации никеля более 0,06 ат%, а также неравномерное распределение его в расплаве.

Для предотвращения дефектов такого типа необходимо регулярно производить выгрузку дросса из ванны, использовать керамические ванны, а также добиваться максимально равномерной концентрации никеля по объему ванны. На производстве данный дефект удалось устранить, выровнив концентрацию никеля с помощью отстаивания расплава при повышенной температуре.

5.3 Выводы по главе 5

1. Исследование влияния микролегирования расплава (Al, Ni) на микроструктуру и элементный анализ покрытия на СтЗ показали, 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.

2. На основании анализа диаграмм состояния можно сделать вывод, что атомы никеля встраиваются в ζ -фазу, образуя интерметаллид (Fe,Ni)Zn₁₃ с моноклинной кристаллической решеткой, прототип CoZn₁₃. 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.

3. В системе Fe-Zn-Si в результате эвтектических реакций распада жидкости образуются частицы FeSi, которые участвуют в растворении фаз Г и δ. При содержании кремния около 0,1% (санделиновые стали) и 0,8-1% (высококремнистые стали) возникает прямой контакт расплава и стальной

основы, что сопровождается интенсивным образованием ζ-фазы, вызывающим быстрый рост толщины покрытия.

4. Структура твердых растворов кремния в железе соответствует прототипу BiF₃ и CsCl соответственно. Аналогичной кристаллической решеткой обладают соединения Fe₃Al 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.

5. 0.06 ат%. При превышении более концентрации никеля неравномерном его распределении в расплаве, а также загрязнении расплава железом на поверхности покрытия образуются дефекты в виде налипшего дросса. состава Исследование микроструктуры И элементного позволило идентифицировать его как ζ-фазу, содержащую около 0,5 ат.% никеля, изоморфную FeZn₁₃.

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

6. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

6.1 Физико-механические свойства покрытий

Качество цинкового покрытия зависит от его физических и механических свойств, к которым относятся пористость, твердость, прочность сцепления с основой.

Пористость покрытия является важной характеристикой, которая определяет его проницаемость для агрессивной среды, механические и другие свойства [7].

Микроструктура покрытия на сталях с различным содержанием кремния приведена на рисунке 6.1. Красным цветом выделены поры, подсчет пористости проводился по методике, описанной в главе 2.



Рисунок 6.1 - Цинковое покрытие на СтЗ Т_ц=450⁰ С, τ=4 мин.: а - 0,028% Si; б - 0,085% Si; в - 0,23% Si

Цинковое покрытие на стали, содержащей 0,027% Si, имеет компактную, равномерную по толщине δ-фазу, плотную ζ-фазу и не менее 30% покрывного цинка - η-фазы (рис. 6.1 а). Средняя пористость такого цинкового покрытия составляет 1,5%, размеры пор – 1,5-2 мкм.

На стали с содержанием кремния 0,085% образуется разнотолщинное цинковое покрытие (рис. 6.1 б). Фаза δ – компактная, но не равномерная по толщине. В местах утонения δ-фазы наблюдается разветвленная ζ-фаза, кристаллиты которой выходят на поверхность. Между дендритами ζ-фазы расположена η – фаза. Средняя пористость данного цинкового покрытия составляет 4,3%, размеры пор 1-12 мкм, средний размер – 7 мкм

Цинковое покрытие на стали с содержанием кремния 0,23 % имеет структуру аналогичную покрытию на первом образце (рис. 6.1 в). Однако фаза ζ имеет дендритную структуру, но менее плотная, поверхностная η-фаза - однородная, составляет примерно 15-20% покрытия. Средняя пористость цинкового покрытия составляет 3,1%, размеры пор – 1,5-20 мкм, средний размер пор – 10 мкм.

На стали 09Г2С анализировалась микроструктура покрытия, полученного при разных температурах цинкования: T=450°С и T=535°С.



Рисунок 6.2 - Цинковое покрытие на 09Г2С с 0,767% Si: a - T=450°С, т=4 мин.; б - T=535°С, т=2 мин

На стали марки 09Г2С, с содержанием кремния 0,767%, при стандартной температуре цинкования 450⁰С формируется толстое цинковое покрытие, на 80% состоящее из ζ-фазы (рис. 6.2 а). Данная фаза представляет собой крупные кристаллиты с порами между ними. Фаза η практически отсутствует. Средняя

пористость цинкового покрытия на этом образце составляет 5,3%, размеры пор от 2 до 35 мкм, средний размер – 25 мкм.

Цинковое покрытие, полученное на этой стали при повышенной температуре цинкования – 535° С, имеет другое строение. В структуре данного покрытия границы фаз не просматриваются (рис. 6.2 б). Методом энергодисперсионного микроанализа было определено, что ближе к стальной основе расположена δ-фаза, затем мелкодисперсная смесь фаз (δ+ζ). Средняя пористость цинкового покрытия на этом образце составляет 1,7%, средний размер пор-1 мкм.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что все типы представленных цинковых покрытий можно считать плотными, т.к. их пористость не превышает 20%. По размеру обнаруженные поры относятся к микропорам и мезопорам. Они носят замкнутый характер и локализуются в основном в ζ-фазе покрытия на всех исследованных сталях. Наиболее плотные покрытия с минимальным размером пор образуются на низкокремнистой стали (0,027%) при стандартной температуре цинкования, а также после высокотемпературного цинкования стали 09Г2С.

Измерение микротвердости отдельных слоев покрытия позволяет произвести оценку целого комплекса свойств структурных составляющих покрытия. Величина микротвердости позволяет косвенно судить о других характеристиках покрытия – прочности, пластичности, хрупкости и др. [46].

Результаты измерений микротвердости цинкового покрытия представлены на рисунках 6.3, 6.4.



Рисунок 6.3 – Микротвердость цинкового покрытия на Cт3 T_ц=450⁰ C, τ=4 мин.: а - 0,028% Si; б - 0,085% Si; в - 0,23% Si

Исследования показали, что микротвердость стальной основы для стали Ст3 составляет в среднем 32-35 HV, а для стали 09Г2С около 38-42 HV. Она зависит от содержания углерода, легирующих элементов и состояния поставки стали. Цинковое покрытие на сталях с содержанием кремния до 0,23% состоит из четко разделенных фаз δ, ζ и η (рис. 6.3 а, б). Микротвердость железоцинковых фаз покрытия зависит от кристаллической решетки, структуры и пористости фазы. Из перечисленных максимальной твердостью обладает δ-фаза (73-78 HV). Микротвердость пористой ζ-фазы значительно ниже (29-45 HV). Минимальные значения микротвердости, соответствующие чистому цинку, имеет η-фаза (10-20 HV).



Рисунок 6.4 - Микротвердость цинкового покрытия на 09Г2С с 0,767% Si: а - T=450°С, τ =4 мин.; б - T=535°С, τ =2 мин

При содержании кремния 0,23% и более структура покрытия меняется. Фаза δ имеет усадочные микротрещины, ее микротвердость составляет 40-50 HV (рис. 6.3в, 6.4а). Структура ζ-фазы представляет собой пористые дендриты, поэтому микротвердость этой зоны ниже, чем в покрытии на низкокремнистой стали (23-31 HV). Пластичная η - фаза отсутствует. Мелкодисперсная смесь фаз (δ+ζ), формирующаяся при высокотемпературном цинковании стали 09Г2С, имеет значение микротвердости 45-61 HV.

Испытания прочности сцепления цинковых покрытий со стальной основой на всех образцах методом удара поворотным молотком и методом нагрева показали, что покрытия не отслаиваются и не вздуваются. Это позволяет сделать вывод, что покрытия соответствуют ГОСТ 9.307–89 [22].

Для количественной оценки прочности сцепления покрытия с основой были проведены испытания методом нормального отрыва [20]. Результаты приведены на рисунке 6.5.



a)



Рисунок 6.5 – Диаграммы растяжения при испытании на отрыв: а – покрытие на СтЗсп; б- покрытие на 09Г2С

Расчеты по методике, приведенной в главе 2, показали, что усилие отрыва на образцах из стали Ст3сп составляет 10,8 МПа, а на образцах из стали 09Г2С - 16,3 МПа.

Для того чтобы определить, по какому фазовому слою произошел отрыв, исследовали фрактографию поверхности цинкового покрытия в исходном состоянии и после испытания на отрыв с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 6.6).



Рисунок 6.6 - Поверхность цинкового покрытия на Ст3, х500:

а – исходное состояние; б – после испытания на отрыв

Исходная поверхность покрытия ровная, крупнозернистая, имеет рельеф, образованный усадочными канавками (рис 6.6а). По границам зерен в некоторых местах на поверхность покрытия выходят кристаллиты ζ фазы. После испытания на отрыв, поверхность покрытия деформирована. В центре зерен покрывной цинк отсутствует полностью и на поверхность выходят кристаллиты ζ -фазы (рис. 6.6б).





Поверхность отрыва имеет многочисленные дефекты – надрывы в форме правильных шестиугольников и треугольников с углами при вершине 120 градусов (рис. 6.7 б, в). Ориентация надрывов постоянна внутри каждого зерна. Образование данных дефектов можно объяснить гексагональным типом кристаллической решетки цинка. При пластической деформации кристалла цинка сдвиг происходит по плоскостям и направлениям с наибольшей плотностью упаковки. Для решетки ГПУ плоскость наибольшей плотности упаковки - это плоскость основания элементарной ячейки, представляющая собой правильный шестиугольник с углами при вершинах 120 градусов. Таким образом, геометрия надрывов подтверждает, что отрыв произошел по поверхности покрывного цинка (η-фазы).

Поверхность образцов из стали 09Г2С после испытаний на отрыв имеет такое же строение, как исходная поверхность и представляет собой кристаллиты ζ-фазы (рис. 6.8).



Рисунок 6.8 - Поверхность цинкового покрытия на стали 09Г2С, x2000: а – исходное состояние; б – после испытания на отрыв

Покровный цинк (η-фаза) отсутствует. Можно предположить, что в результате испытания разрушения покрытия не произошло, и отрыв прошел по клеевому соединению.

Таким образом, исследования показали, что физико-механические свойства цинковых покрытий зависят от их строения и фазового состава, который в свою очередь зависит от содержания кремния в стали. Все типы исследуемых цинковых покрытий можно отнести к плотным, т.к. их пористость составляет менее 5% и не превышает границу в 20%. Поры локализуются в основном в ζ-фазе. Наиболее плотные покрытия с минимальным размером пор образуются на низкокремнистой

стали Ст3сп (0,027% Si) при стандартной температуре цинкования и после высокотемпературного цинкования высококремнистой стали 09Г2С (0,767% Si).

Микротвердость железоцинковых фаз покрытия зависит ОТ кристаллической решетки, структуры и пористости фазы. Полученные результаты величин микротвердости позволяют охарактеризовать δ-фазу как наиболее прочную и хрупкую, а η-фазу как наиболее пластичную составляющую покрытия. Из всех фаз максимальной твердостью обладает δ-фаза. Минимальной микротвердостью обладает η-фаза, по которой происходит отрыв при испытании на растяжение. Увеличение содержания кремния в стали приводит к изменению фазового состава увеличению пористости, уменьшению покрытия, его микротвердости и снижению пластичности.

Все исследуемые покрытия соответствуют ГОСТ 9.307–89 [22], что позволяет прогнозировать долгосрочный ресурс работы оцинкованных строительных профилей в реальных условиях эксплуатации.

6.2 Исследование влияния кремния на коррозионную стойкость цинковых покрытий

Коррозионная стойкость цинковых покрытий является их основным технологическим свойством. Чаще всего цинковые покрытия используют для защиты изделий от атмосферной коррозии. Большое количество исследований посвящено изучению коррозии цинка в различных условиях эксплуатации: в сильно загрязненной или промышленной атмосфере, в насыщенной морскими солями или пресной атмосфере с повышенной температурой. Однако влияние особенностей структуры И фазового строения покрытия, связанных С содержанием кремния в сталях, на защитные свойства цинковых покрытий изучено не достаточно.

Для оценки влияния фазового состава на развитие коррозии и стойкость покрытия, проводились исследования изменения электрохимического потенциала (ЭХП) отдельных фаз в разных электролитах [7].

Результаты измерений стандартных электрохимических потенциалов цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния приведены на рисунке 6.9. Наибольшая коррозионная стойкость покрытия соответствует наименее электроотрицательному значению ЭХП. Анализ полученных данных показал, что наиболее коррозионно-агрессивной средой для цинковых покрытий являются фториды. Это можно объяснить тем, что ионы фтора имеют относительно небольшие размеры и легко диффундируют в покрытие. Следующими по коррозионной агрессивности являются хлориды, затем сульфаты и наименьшая агрессивность у нитратов.





Как уже отмечалось в главе 3, фазовый состав поверхности цинкового покрытия зависит от содержания кремния в стали. На стали Ст3 поверхность

покрытия представляет собой покрывной цинк – η-фазу, на стали 09Г2С после стандартной цинкования при температуре на поверхности покрытия железоцинковая ζ-фаза, а после цинкования при повышенной температуре – мелкодисперсная смесь ($\delta + \zeta$) – фаз. Из полученных результатов стандартных ЭХП можно сделать вывод, что наименьшее значение ЭХП имеет чистый цинк в 1% рре фторида натрия. Также он менее коррозионностойкий по сравнению с многофазным железо-цинковым покрытием. Фаза η более коррозионно устойчива, чем С-фаза в растворах хлоридов 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 стали **09**Γ2C на после высокотемпературного цинкования, имеет наиболее положительное значение по сравнению с покрытиями всех растворах другими BO электролитов. Следовательно, такое покрытие должно быть наиболее коррозионно-стойким по сравнению с покрытиями, полученными по стандартной технологии.

Для исследования кинетики процесса разрушения покрытия в результате коррозии проводились исследования образцов с покрытиями разного фазового состава. Поверхность и поперечное сечение покрытия изучались в исходном состоянии и после выдержки в 10% растворе KCl в течение 7 суток и 4 месяцев с помощью электронного растрового сканирующего микроскопа TESCAN Vega SB.

Исследования поверхности покрытия на СтЗ (Si=0,028%), полученного при T_{μ} =453⁰ C, τ =4 мин., показали, что в исходном состоянии поверхность покрытия ровная, крупнозернистая, границы зерен криволинейные. По границам и в центре зерна наблюдаются единичные включения ζ -фазы, а также мелкие усадочные поры (рис. 6.10 а). После 7 дней выдержки в растворе соли поверхность покрытия полностью покрыта продуктами коррозии. Границы исходных зерен не просматриваются. (рис. 6.10 б). После 4 месяцев выдержки на поверхности образца наблюдается сильное растрескивание окислов(рис. 6.10 в).



141

Рисунок 6.10 - Поверхность покрытия на СтЗ (Si=0,028%), T_u =453⁰ C, τ =4 мин., х1000: а – исходное состояние; б- выдержка в растворе 7 дней; в – выдержка 4 месяца

Анализ микроструктуры покрытия в исходном состоянии показал, что в покрытии наблюдаются все основные фазы (рис. 6.11 а). После 4 месяцев растворе соли поверхностный цинк (фаза подвергся выдержки В η) коррозионному разрушению. Толщина окисной пленки составляет около 30 мкм. На стальной основе коррозии не наблюдается (рис. 6.11б).



обр№310 после испытани@ГА) обр №310, Si=0,0276% тие с продуктами корр

б)

цинковое покрытие, Si=0.0276%, обр№310

цинковое покрытие

Name's

Рисунок 6.11 - Микроструктура покрытия на СтЗ (Si=0,028%), T_{μ} =453⁰ C, τ =4 мин., x1000: а – исходное состояние; б- после выдержки 4 месяца

Исследования покрытия на СтЗ (Si=0,085%), полученного при T_{μ} =453[°] C, $\tau=4$ МИН.. показали. что в исходном состоянии поверхность покрытия крупнозернистая, границы зерен криволинейные. На поверхности покрытия наблюдается рельеф, образующийся в результате появления усадочных канавок между дендритами ζ-фазы (рис.6.12 а). После выдержки в течение 7 дней поверхность покрывается продуктами коррозии. Исходный рисунок границ зерен просматривается с трудом. Усадочные канавки не видны. При ЭТОМ растрескивание оксидной пленки меньше, чем на предыдущем образце (рис.6.12 б). После выдержки в растворе 4 месяца вся поверхность образца покрыта плотным слоем окислов без трещин. Исходная структура поверхности не просматривается (рис.6.12 в).



Рисунок 6.12. - Поверхность покрытия на СтЗ (Si=0,085%), T_ц=453⁰C, τ=4 мин., x1000:

а – исходное состояние; б- выдержка в растворе 7 дней; в – выдержка 4 месяца

Анализ микроструктуры покрытия на этой стали в исходном состоянии показал, что в покрытии наблюдаются все основные фазы. Фаза ζ имеет

дендритное строение, которое вызывает разнотолщинность покрытия от 95 до 170 мкм. Между дендритами ζ-фазы расположена фаза η меньшей толщины (рис.6.13 а). После 4 месяцев выдержки в растворе соли покрывной цинк (фаза η) подвергся коррозионному разрушению. Толщина окисной пленки составляет около 20 мкм. На стальной основе коррозии не наблюдается (рис.6.13 б).



Рисунок 6.13 - Микроструктура покрытия на СтЗ (Si=0,085%), T_{μ} =453⁰ C, τ =4 мин., x1000: а – исходное состояние; б- после выдержки 4 месяца

Исходная поверхность покрытия на высококремнистой стали 09Г2С (Si=0,767%), полученного при T= 450° C, τ =4 мин., представлена на рисунке 6.14. Структура разнозернистая, границы зерен криволинейные. Местами по границам зерен видны выделения дисперсной ζ - фазы. В отдельных местах покрытия наблюдаются усадочные поры, образующиеся в процессе кристаллизации (рис. 6.14а). После 7 дней выдержки в растворе KCl поверхность покрытия частично покрыта неравномерно распределенными продуктами коррозии (рис.6.14 б). Поверхность образца после 4 месяцев выдержки в растворе полностью покрыта окислами. Исходная структура покрытия не просматривается (рис.6.14 в).



Рисунок 6.14 - Поверхность покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%), T_ц=453⁰ С, τ=4 мин., x1000: а – исходное состояние; б- выдержка в растворе 7 дней;

пеходное состояние, о- выдержка в растворе / д

в – выдержка 4 месяца

Анализ микроструктуры покрытия на этой стали в исходном состоянии показал, что слой фазы η (покровный цинк) тонкий, а основную долю покрытия составляет пористая ζ-фаза. (рис.6.15 а). После 4 месяцев выдержки в растворе соли в покрытии продукты коррозии присутствуют только на поверхности покрытия. Толщина окисной пленки около 20 мкм. На стальной основе коррозии не наблюдается (рис.6.15 б).


Рисунок 6.15 - Микроструктура покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%), T_{μ} =453⁰ C, τ =4 мин., x1000: а – исходное состояние; б- после выдержки 4 месяца

Исходная поверхность покрытия на высококремнистой стали 09Г2С (Si=0,767%), полученного при повышенной температуре T=565⁰C, τ =2 мин., представляет собой мелкодисперсную смесь фаз. Наблюдается растрескивание всего покрытия, вероятнее всего вызванное изменением объема при его образовании (рис. 6.16а). После 7 дней выдержки в растворе поверхность полностью покрыта продуктами коррозии. Слой окислов имеет разную толщину, на его поверхности наблюдаются мелкие трещины (рис. 6.16б). После 4 месяцев выдержки слой окислов плотный с трещинами. (рис. 6.16 в)



Рисунок 6.16 -.Поверхность покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%) T=565⁰С, τ=2 мин, x1000:

а – исходное состояние; б- выдержка в растворе 7 дней;

в – выдержка 4 месяца

Анализ микроструктуры покрытия на этой стали в исходном состоянии показал, что четкие границы фаз отсутствую (рис.6.17 а). Толщина покрытия меньше, чем при стандартной температуре цинкования. По результатам

б)

a)

элементного рентгеноспектрального микроанализа покрытие представляет собой смесь фаз ζ и δ . Покровный цинк отсутствует. Выдержка в растворе соли в течение 4 месяцев привела к коррозионному разрушению покрытия. На микрофотографиях видны трещины, проходящие от поверхности покрытия до стальной основы. На стальной основе коррозии не наблюдается (6.17 б).



Рисунок 6.17 - Микроструктура покрытия на стали 09Г2С (Si=0,767%) T=565⁰C, τ=2 мин, x1000: а – исходное состояние; б- после выдержки 4 месяца

Таким металлографические образом, исследования коррозионного цинковых покрытий показали, что на сталях СтЗ и 09Г2С, разрушения оцинкованных стандартных температурах покрытие при цинкования, сохранилось, продукты коррозии присутствуют только на поверхности. Толщина продуктов коррозии не превышает 20 мкм. Цинковое покрытие на стали 09Г2С, полученное при 535°C, имеет трещины. После коррозионных испытаний эти выкрашиваются. Причиной покрытия растрескиваются и ЭТОГО является проникновение электролита по трещинам вглубь покрытия, что приводит к образованию продуктов коррозии не только на поверхности покрытия, но и в

трещине. Так как продукты коррозии имеют больший объем, чем покрытие, они вызывают растрескивание покрытия.

6.3 Выводы по главе 6

1. Исследования физико-механические свойств и коррозионной стойкости цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния показали, что они зависят от строения и фазового состава покрытия, который в свою очередь определяется содержанием кремния в стали.

2. Все типы исследуемых цинковых покрытий можно отнести к плотным, т.к. их пористость составляет менее 5% и не превышает границу в 20%. Поры локализуются в основном в ζ-фазе. Наиболее плотные покрытия с минимальным размером пор образуются на низкокремнистой стали Ст3сп (0,027% Si) при стандартной температуре цинкования, а также после высокотемпературного цинкования высококремнистой стали 09Г2С (0,767% Si).

3. покрытия Микротвердость железоцинковых фаз зависит OT кристаллической решетки, структуры и пористости фазы. Полученные результаты величин микротвердости позволяют охарактеризовать δ-фазу как наиболее прочную и хрупкую, а η-фазу как наиболее пластичную составляющую покрытия. Из фаз максимальной твердостью обладает δ-фаза. всех Минимальной микротвердостью обладает η-фаза, по которой происходит отрыв при испытании на растяжение. Увеличение содержания кремния в стали приводит к изменению фазового состава покрытия, увеличению пористости, уменьшению его микротвердости и снижению пластичности.

4. Все исследуемые физико-механические свойства покрытий соответствуют ГОСТ 9.307–89 [20], что позволяет прогнозировать долгосрочный ресурс работы оцинкованных строительных профилей в реальных условиях эксплуатации.

5. 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.

6. Наименьшее значение ЭХП имеет чистый цинк в 1% р-ре фторида натрия. Он же менее коррозионностойкий по сравнению с многофазным железоцинковым покрытием. Фаза р более коррозионно устойчива, чем ζ-фаза в растворах хлоридов и менее устойчива в растворах нитратов и фторидов. В растворах сульфатов значения ЭХП практически одинаковы для всех фаз покрытия. Смесь фаз (δ + ζ), образующая покрытие на стали 09Г2С после высокотемпературного цинкования, имеет наиболее положительное значение по с покрытиями сравнению другими BO всех растворах электролитов. Следовательно, такое покрытие должно быть наиболее коррозионно-стойким по сравнению с покрытиями, полученными по стандартной технологии.

7. Однако металлографические исследования коррозионного разрушения цинковых покрытий показали, что на сталях СтЗ 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.

7. ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Предприятие ОАО «Завод Продмаш», которое стало экспериментальной площадкой для данной исследовательской работы, сталкивается в своей практике с цинкованием не только гнутых профилей, но и крепежа, сварных конструкций, заготовок после различных предварительных операций, например плазменной резки. При цинковании изделий такого типа возможны появления дефектов покрытия, связанные с особенностями геометрии или свойств исходной поверхности изделия. В связи с этим, были проведены исследования, направленные на выбор рациональных режимов технологического процесса горячего цинкования для изделий различного назначения. Результаты этих исследований были использованы на производстве ОАО «Завод Продмаш».

7.1 Выбор рациональных режимов технологического режима процесса горячего цинкования крепежных изделий

Для метизной продукции одним из основных факторов оценки качества покрытия является свинчиваемость пары «болт-гайка». Свинчиваемость – это свойство резьбовых деталей образовывать после сборки работоспособное разъемное соединение. Качественное соединение резьбовых деталей 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.

Строение цинкового покрытия на резьбе исследовалось на болтах диаметром М16 из стали Ст3пс с содержанием кремния Si=0,07-0,012% [5].

Поиск рациональных технологических параметров процесса цинкования – осуществлялся в интервале стандартных температур цинкования-450-470[°]С и в

интервале повышенных температур цинкования – 535-555⁰C. Для удаления излишков цинка после извлечения из расплава крепежные изделия подвергали вибровстряхиванию.

Исследования на оптическом микроскопе при увеличении 200 крат показали, что толщина и микроструктура цинкового покрытия зависят от режима цинкования (рисунок 7.1).



Рисунок 7.1 – Цинковое покрытие на резьбе крепежных изделий, x100: а- дефектное покрытие; б- качественное покрытие

Для дефектного покрытия характерны наплывы на гранях и впадинах, а также значительная разнотолщинность. Качественное покрытие более однородно по толщине. Наплывы во впадинах резьбы отсутствуют.

В интервале стандартных температур цинкования толщина покрытия на гранях и вершинах резьбы постоянна. Толщина покрытия во впадинах уменьшается с повышением температуры при выдержке 80 сек и 160 сек. и достигает минимальных значений при температуре 470[°]C (рис. 7.2).



Рисунок 7.2 – Изменение толщины покрытия во впадине в стандартном интервале температур при различном времени выдержки

Толщина покрытия, полученного при 470° С, на вершине и грани резьбы не зависит от времени выдержки изделия в расплаве и не превышает 100 мкм. Толщина покрытия во впадине достигает минимального значения 275 мкм выдержке 80 сек. (рис.7.3).



Рисунок 7.3 - Влияние времени выдержки на толщину покрытия, полученного при T= 470 0 C.

151

Можно предположить, что при данных технологических параметрах достигается наилучшее значение жидкотекучести расплава и снижение коэффициента его поверхностного натяжения, позволяющее хорошо удалить излишки цинка из резьбы при операции вибровстряхивание.

В интервале повышенных температур цинкования толщина покрытия на вершинах, гранях и впадинах уменьшается с ростом температуры и достигает минимальных значений при температуре 555⁰C.



Рисунок 7.4 – Изменение толщины покрытия во впадине в повышенном интервале температур при различном времени выдержки

Уменьшение толщины покрытия с увеличением температуры в интервале 535-555⁰С объясняется изменением фазового состава покрытия. При температуре выше 530⁰С в покрытии не образуется ζ-фаза.

Толщина покрытия, полученного при T=555^oC, растет с увеличением времени выдержки по всему профилю резьбы и минимальна при выдержке 40 сек (рис.7.5).



Рисунок 7.5 - Влияние времени выдержки на толщину покрытия, полученного при Т=555°С

Комплексный анализ результатов исследования позволил определить зависимость толщины покрытия на впадинах резьбы от времени выдержки и температуры расплава (рис. 7.6)



a)



154

б)

Рисунок 7.6 – Диаграмма зависимости толщины цинкового покрытия в впадинах резьбы образца от технологических параметров цинкования:

а- в интервале стандартных температур; б- в интервале повышенных

температур

Минимальная толщина покрытия наблюдается при двух технологических режимах. В интервале стандартных температур $T = 470^{\circ}$ C, при выдержке 80 сек. В интервале повышенных температур $T = 555^{\circ}$ C при выдержке 40 сек [92].

Анализ микроструктуры цинкового покрытия на вершине, грани и впадине резьбы показал, что при температуре 470° С и времени 80сек покрытие плотное, однородное, без пор и трещин (рис.7.7).



Рисунок 7.7 - Микроструктура цинкового покрытия $T=470^{0}$ С, $\tau=80$ сек,

```
а – вершина резьбы; б – впадина; в - грань
```

В покрытии наблюдаются все основные фазы, характерные для данной температуры цинкования. Фаза δ имеет вид столбчатых кристаллов, фаза ζ имеет дендритное строение. Отдельные кристаллиты ζ-фазы выходят на поверхность покрытия.

При температуре 555°C и времени 40сек покрытие плотное, однородное (рис. 7.8).



Рисунок 7.8 - Микроструктура цинкового покрытия T= 555⁰C, τ=40 сек., x500:

а) вершина; б) впадина; в) грань

Структура покрытия имеет строение, характерное для высокотемпературного цинкования, и состоит из двух слоев: δ - фазы и следующей за ней мелкодисперсной смеси фаз δ и ζ. Сколы и отслаивания покрытия отсутствуют.

Такой режим цинкования обеспечивает минимальную толщину покрытия во впадине резьбы - около 120 мкм и минимальную разнотолщинность покрытия по резьбе в целом.

Таким образом, исследования показали что наиболее качественное цинковое покрытие минимальной толщины формируется на метизах из стали Ст3пс при температуре цинкования 555⁰С и времени выдержки 40 сек.

7.2 Исследование формирования цинкового покрытия на стальной поверхности после плазменной резки

В процессе производства стальных строительных конструкций в качестве режущего инструмента может использоваться струя плазмы с температурой от 5000 до 30000⁰С и скоростью от 500 до 1500 м/с. Такое физическое воздействие изменяет свойства, структуру и химический состав поверхности стали. Цинковое покрытие, образующееся на поверхности стали после плазменной резки, часто отслаивается или не полностью покрывает изделие. Поперечное сечение образца с цинковым покрытием, полученным при T=450⁰C, τ =4 минуты на изделиях из стали 09Г2С после плазменной резки заготовки, показано на рисунке 7.9.



Рисунок 7.9 – Цинковое покрытие на стали 09Г2С после плазменной резки, x800

Исследования показали, что покрытие имеет дефекты в виде трещин между стальной основой и покрытием. Трещины расположены в стали вблизи поверхности раздела и в Г-фазе цинкового покрытия. Поэтому необходим анализ влияния плазменной резки на поверхность стали и установление особенностей формирования цинкового покрытия на ней.

Обнаружено, что в результате нагрева в приповерхностном слое наблюдаются изменения микроструктуры, характерные для поверхностной закалки (рис. 7.10).



Рисунок 7.10 – Микроструктура приповерхностного слоя стали после плазменной резки, х400

глубина После плазменной резки общая слоя с измененной микроструктурой составляет примерно 450 мкм. Визуально его можно разделить на три зоны. Первая зона представляет собой плавный переход от неупрочненной сердцевины стали к упрочненному слою и имеет микроструктуру феррита и перлита (рис.7.11 а). Во второй зоне наблюдается структура троостита (рис.7.11 б). Поверхностный слой имеет мартенситную структуру характерную для закаленного состояния (рис.7.11 в).



a)

б)

B)

Рисунок 7.11 – Микроструктура приповерхностного слоя, х1000:

а – переходная зона; б – зона троостита; в – зона мартенсита

Таким образом, из-за больших скоростей нагрева и охлаждения при плазменной резке сталей, достигающих вблизи кромки реза 2000⁰C/c, на поверхности образуется неравновесная мартенситная структура, возникновение которой может привести к повышению твердости и образованию микронадрывов и трещин в поверхностном слое. Это подтверждают результаты измерения твердости, которые составили 98 HRB на поверхности реза и 81 HRB в основе стали.

Плазмообразующая среда влияет на качество поверхности реза и ее химический состав. При взаимодействии высокоскоростного газового потока со сталью происходит расплавление металла и его перемещение, в результате чего на поверхности реза образуется своеобразный макрорельеф в виде бороздок, наклонных к поверхности заготовки.

Исследования поверхности стали после плазменной резки показали, что она покрыта слоем окалины, который имеет поры и отслаивания размерами до 200 мкм. (рис. 7.12). Толщина окисленного слоя около 2-3 мкм.



a)

б)

Рисунок 7.12 – Окисленная поверхность после плазменной резки:

а – увеличение х300; б – увеличение х2000

Известно, что железная окалина представляет собой смесь оксидов Fe_3O_4 , FeO и Fe_2O_3 . Состав железной окалины непостоянен и зависит от условий получения. При разогреве выше $1300^{\circ}C$ окалина, образующаяся на поверхности стали, на 95% состоит из оксида FeO [83].

Подготовка поверхности перед цинкованием включает в себя травление. Однако более плотные слои FeO, образующиеся в результате плазменной резки, не достаточно хорошо удаляются при подготовке деталей к цинкованию. Оставшийся окисленный слой препятствует взаимной диффузии железа и цинка, что становится причиной отслаивания покрытия от стальной основы.

Для устранения данного типа дефектов было предложено снять окисленный слой с поверхности реза перед цинкованием. Этого можно достичь дополнительной механической обработкой на глубину не менее 0,5 мм или изменением режима травления.

Использование данных рекомендаций на практике позволило получить качественно цинковое покрытие.

7.3 Исследование формирования цинкового покрытия на образцах со сварным соединением

При производстве стальных строительных конструкций широко используется сварка. Для предотвращения коррозии изделия со сварными швами подвергают горячему цинкованию. Составные части сварных конструкций могут быть выполнены из сталей разных марок. Металл электрода также отличается по химическому составу от соединяемых деталей.

При сварке в момент короткого замыкания дугового промежутка под действием электродинамического удара сварочного тока часть электродного металла разлетается и оседает на поверхности основного металла, прилегающего к шву. Такие мелкие капли называются сварочными брызгами и являются допустимыми на неответственных и недекоративных конструкциях. Однако наличие сварных швов и сварочных брызг изменяют геометрию и химический поверхности изделия В зоне соединения. Поэтому необходимо состав обеспечивать дополнительный контроль качества цинкового покрытия в этой зоне.

Для исследования особенностей формирования цинкового покрытия на сварных соединениях из Ст3сп были отобраны образцы с фрагментами сварного шва и сварочных брызг (рис. 7.13).



Рисунок 7.13 – Зона сварного соединения детали из СтЗ

Исследуемые образцы прошли предварительную подготовку поверхности (обезжиривание, травление, промывка, флюсование), затем были оцинкованы по стандартной технологии при T= 450° C, τ = 3 минуты.

Химический состав свариваемого материала и сварного шва определялся на оптико-эмиссионном спектрометре Foundry-Master XPR и представлен в таблице 7.1.

	C,%	Si,%	Mn,%	Cr,%	Ni,%
основание	0,24	0,25	0,389	0,02	0,02
скоба	0,17	0,28	0,382	0,06	0,04

Таблица 7.1 – Химический состав частей изделия, %:

При сварке использовалась сварочная проволока марки ESAB OK Autrod 12.51 диаметр 1,2 мм. Ее химический состав по паспорту приведен таблице 6.2.

Таблица 7.2 – Химический состав сварочной проволоки, %:

С	Mn	Si	Р	S
0,06-0,14	1,40-1,60	0,80-1,00	max 0,025	max 0,025

Количество основных легирующих элементов в основном металле, сварном шве и сварочной брызге представлен в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Элементный анализ (вес, %)

Место анализа	Si	Mn	Fe
Основной металл	0,29	0,33	99,16
Сварочная брызга	1,02	1,26	97,72
Сварной шов	0,68	1,04	98,28

Из полученных данных видно, что содержание кремния в этих зонах сильно отличается, больше всего кремния содержится в брызге.

Исследования показали, что цинковое покрытие на основном металле имеет строение, характерное для кремнистых сталей (рис. 7.13).





В структуре покрытия наблюдаются крупные столбчатые кристаллиты ζфазы, расположенные над тонким слоем δ-фазы. Покровный цинк (фаза η) практически отсутствует. Покрытие имеет хорошее соединение с основой, трещин и отслаивания от основы не обнаруживается. Покрытия такого строения обладают хорошей коррозионной стойкостью, матовым серым цветом поверхности. Толщина покрытия составляет 140 мкм

В зоне соединения брызги и основного металла наблюдаются включения окислов и крупные поры. Однако, больше 50% зоны контакта представляет собой качественное соединение без границы раздела (рис. 7.14).



Рисунок 7.14 – Зона сваривания брызги и основного металла, х100

Это обеспечивает достаточно прочное сцепление брызги с основным металлом. Такие брызги могут быть удалены только с помощью механической обработки. Наличие включений и несплошностей в зоне контакта может способствовать развитию коррозии только в случае повреждения цинкового покрытия в месте соединения брызги и основного металла.

Микроструктура цинкового покрытия в месте соединения брызги и основного металла представлена на рисунке 7.15.



Рисунок 7.15 – Микроструктура цинкового покрытия, х400:

а- на сварочной брызге; б – в месте соединения брызги и основного металла

По своему строению цинковое покрытие на брызге не отличается от покрытия на основном металле. Оно также не имеет никаких дефектов строения и имеет толщину порядка 200 мкм (рис. 7.15а). Цинковое покрытие в месте соединения брызги с основным металлом имеет повышенную толщину от 430 до 630 мкм. Покрытие плотное, однородное, без пор трещин и расслаиваний, больше чем на половину состоит из чистого цинка.

Цинковое покрытие на сварном шве представлено на рисунке 7.16.

164



Рисунок 7.16 – Микроструктура покрытия на сварном шве, х600

Микроструктура покрытия на сварном шве представлена столбчатыми кристаллами ζ фазы, толщина покрытия больше чем на основном металле изделия и составляет около 250 мкм (рис. 7.16).

Таким образом, исследования показали, что цинковое покрытие основного металла, брызги и сварного шва имеет принципиально одинаковое строение, характерное для покрытий на высококремнистых сталях. Оно состоит в основном из кристаллитов фазы ζ, расположенных поверх тонкого слоя фазы δ. Покровный цинк (фаза η) присутствует только в зоне перехода от основного металла к брызге и к сварному шву. В покрытии отсутствуют такие дефекты как несплошности, поры, трещины и отслаивания, что позволяет предположить хорошую прочность соединения покрытия и основы. Из недостатков покрытия можно отметить его повышенную толщину, особенно в зоне брызги и сварного шва, что приводит к дополнительному расходу цинка. На поверхности покрытия могут наблюдаться серые и блестящие пятна, в зависимости от того, есть в этом месте покровный цинк (фаза η) или нет, на коррозионную стойкость покрытия это не влияет.

7.4 Выводы по главе 7

Анализ результатов исследования позволил определить рациональные параметры технологических режимов горячего цинкования для изделий различного назначения.

1. Качественное соединение резьбовых деталей 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 $T = 470^{\circ}$ С, с выдержкой 80 сек., и при $T = 555^{\circ}$ С с выдержкой 40 сек. Однако наиболее качественное цинковое покрытие с минимальной разнотолщинностью формируется на метизах из стали Ст3пс при температуре цинкования 555^oС и времени выдержки 40 сек.

2. Цинковое покрытие, полученное после плазменной резки заготовки из стали 09Г2С при T=450⁰C, τ =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.

3. 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 производстве ОАО «Завод Продмаш» позволило получить качественное цинковое покрытие на изделиях различного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 438-468°C 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 468°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=450^oC 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 (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.

6. Исследована микроструктура дефекта покрытия в виде налипшего на поверхность дросса. Установлено, что он представляет собой кристаллы модифицированной ζ- фазы FeZn₁₃, 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 $535-565^{\circ}$ С толщина покрытия на стали 09Г2С уменьшается. Оптимальная температура цинкования для получения минимальной толщины цинкового покрытия (60мкм) на стали 09Г2С составляет 555° С, 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 коррозионностойкий по сравнению с железоцинковым покрытием. Смесь фаз (δ+ζ), 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

168

цинкового покрытия в ОАО «Завод Продмаш» на различных изделиях из кремнистых сталей типа гнутых строительных профилей, крепежных изделий с резьбой, а также сварных конструкциях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Азизбекян В. Г. Разработка процесса механического цинкования изделий из высокопрочных сталей: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 24.12.04 / Азизбекян Вячеслав Гургенович; Тольяттинский государственный университет. - Тольятти, 2004. – 24 с.

2. Белов Н. А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем: учебное пособие для вузов. - М.: МИСИС, 2007. - 360 с. - ISBN 978-5-87623-174-1

 Березовская В. В. Цинковые покрытия:структура, свойства, прогнозирование эксплутационной надежности / В. В. Березовская, И. А. Чижов. - LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 136 с.

4. Бокштейн Б. С. Диффузия атомов и ионов в твердых телах / Б. С. Бокштейн, А. Б. Ярославцев. - М.: МИСИС, 2005. - 362 с.

5. 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

6. 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

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

8. Бондарева, О.С. Влияние температуры цинкового расплава на толщину и структуру 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

9. Бочаров А. Я. Оптимальные режимы горячего цинкования изделий из конструкционных кремнийсодержащих сталей / А. Я. Бочаров, Е. В. Проскурин, И. Е. Митников // Сталь. - 1991.- № 12.- С. 54-56

10. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. - М.: Техносфера, 2004. - 384 с. - ISBN: 5-94836-018-0

11. Бузунов Е. Г. Методика прогнозирования качества покрытия оцинкованной проволоки / Е. Г. Бузунов, И. Ю. Мезин, С. В. Зотов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. - 2011. - №14(231). - С. 71-77.

12. Бузунов Е. Г. Методика прогнозирования качества покрытия при горячем цинковании проволоки на основе использования статистического анализа и фрактальной геометрии: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 22.12.10 / Бузунов Евгений Геннадьевич; ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова». - Магнитогорск, 2010. – 24 с.

 13. Ввод специальных добавок в виде сплавов в состав ванны цинкования [Электронный ресурс]: XIV конференция по горячему цинкованию. Хротовице, 01.10.2008. - URL: http://soprin.ru/pdf/Zn_bath_management_with_taylo1_RU.pdf (дата обращения: 02.06.2016)

14. Влияние добавок Ni, Cu на смачиваемость при горячем цинковании и на образование сплава в покрытии сталей, легированных Si, Mn // Новости черной металлургии за рубежом. – 2006.- № 6.- С.61-63

15. Волосюк B. Φ. Горячее цинкование? ИЛИ холодное 2012. 6 [Электронный pecypc]. Минск, _ c. URL: ___ _ http://www.corrozii.net/news/?news_id=6&ppage=2 (дата обращения: 24.03.2016)

16. Головко H. A. Автоматизированное энергосберегающее нейроуправление температурным режимом агрегата непрерывного горячего цинкования: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 01.03.13 / Головко Никита Анатольевич; ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова». - Оренбург, 2013. – 24 c.

17. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Росторгуев. - М: МИСИС, 1994. - 328 с.

18. ГОСТ 19281-2014. Прокат повышенной прочности. Общие технические условия. – Введ. 2015-01-01. - М.: Стандартинформ, 2015

19. ГОСТ 27772-88. Прокат для строительных стальных конструкций. Общие технические условия. - Введ. 1989-01-01. - М.: Стандартинформ, 2006

20. ГОСТ 27890-88. Покрытия лакокрасочные защитные дезактивируемые. Метод определения адгезионной прочности нормальным отрывом. - Введ. 1990-01-01. - М.: Издательство стандартов, 1989. - 11с.

ГОСТ 380 – 2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества.
 Марки. – Введ. 2008-07-01. - М.: Стандартинформ, 2009

22. ГОСТ 9.307 – 89. Покрытия цинковые горячие. Общие требования и методы контроля. - Введ. 1990-07-01. - М.: Издательство стандартов, 2010. - 27 с.

СОСТ 9.308 – 85. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. - Введ. 1987-01-01. - М.: Издательство стандартов, 1989. – 21 с.

24. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. - Введ. 1977-01-01.- М.: Издательство стандартов, 1976. – 35 с.

25. Григорьев Г. А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания: учебное пособие. – Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 76 с.

26. Гринберг Д. Л. Горячее цинкование кремнийсодержащей полосовой стали / Д. Л. Гринберг, И. Г. Дубовой, Т. А. Кузькина // Сталь. - 1983.- № 7.- С. 61-62

27. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочное издание / О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова [и др.]. - М.: Металлургия, 1986. - 440 с.

28. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. - М. Машиностроение, 1997.

29. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справ. изд. / О. Кубашевски; Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1985.- 184 с.

30. Диаграммы состояния металлических систем, опубликованные.../ Всерос. ин-т науч. и техн. информ.; Под ред. Л. А. Петровой. - М.: ВИНИТИ, 1959. - Вьш. 2-4, 7, 10, 11, 18-20, 23, 25-30, 32

31. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособие. - М.: ООО ТИД "Альянс", 2006. - 472 с.

32. Журавлёв Л. Г., Филатов В. И. Физические методы исследования металлов и сплавов: учебное пособие для студентов металлургических специальностей. - Челябинск: ЮУрГУ, 2004. – 157 с. - ISBN 5-696-02704-0

33. Заболеев-Зотов В. В. Современные способы исследования металлов: учебное пособие. - Волгоград, 2002. - 56 с.

Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. – С-Пб.:
 Лань, 2005. - 112 с. - ISBN 5-8114-0643-6

35. Зарубина Л. П. Защита зданий, сооружений, конструкций и оборудования от коррозии. Биологическая защита. - М.: Инфра-Инженерия, 2015. – 224 с.- ISBN 978-5-9729-0087-9

36. Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учебное пособие для вузов. - М.: Металлургия, 1990. - 240 с.

37. Защита труб от коррозии с помощью жидкофазного цинкования / И. Е. Митников и [др.] // Сталь. - 1998.- № 10. - С. 59

38. Заявка 2788284 Франция, МПК 7 С 23 С 2/02, С 23 F 1/24. Способ предварительной химической обработки перед горячим цинкованием листов кремнистой стали / ElectroRecherche – FR. N 9900126; Заявл. 08.01.1999; Опубл. 13.07.2000. (Франция). - 8с.

Иванов А. С. Рентгенография металлов. - Пермь: Изд-во Перм.
 нац. исслед. политехн. ун-та, 2014. – 77 с. - ISBN 978-5-398-01188-3

40. Игнатенко Т. Битва за качество: [обзор материалов 9-й международнаой конференциии «Оцинкованный и окрашенный прокат: тенденции производства и потребления»] // Металлоснабжение и сбыт. - 2014. - № 4. - С. 40-48

41. Игнатенко Т. Ставка на качество // Металлоснабжение и сбыт. 2014. - № 7-8. - С. 101-104

42. Ингибирование растворения стали в процессах горячего цинкования [Электронный ресурс] // НКП "ЦРЦ" («Некоммерческое партнерство «Центр по развитию Цинка») : Официальный сайт. - URL: <u>http://hot-zn.ru/</u> (Дата обращения 24.03.2016)

43. Иоскович О. И. Исследование фазовых переходов на границах зерен в сплавах Fe(Si)-Zn : автореферат дис. ... кандидата физикоматематических наук: 01.04.07. - Москва, 1991. - 23 с. : ил.

44. Калмыкова Н. А. Разработка и исследование комбинированного процесса вибрационной механо-химико-термической обработки деталей (на

примере образования цинковых покрытий): дисс.... канд. техн. наук: защищена 29.11. 2005/ Калмыкова Наталья Анатольевна. - Ростов-на-Дону, 2005. - 181с.

45. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен и фаз. - М.: Машиностроение, 1991. - 448 с: ил. - ISBN 5-217-01296-Х.

46. Колмаков А. Г., Терентьев В. Ф., Бакиров М. Б. Методы измерения твердости. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Интермет Инжиниринг, 2005. - 150 с.

47. Криштал М. М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / М. М. Криштал, И. С. Ясников. – М.: Техносфера, 2009. - 208 с. - ISBN: 978-5-94836-200-7

48. Кульков С. Н., Буякова С. П. Современные методы структурного анализа в материаловедении: учебное пособие. - Томск, ТПУ, 2011. - 84 с.

49. Лавров В. В., Спирин Н. А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента. –Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. - 257 с.

50. Лахтин, Ю. М. Химико-термическая обработка металлов: учебн. пособие для вузов / Ю. М. Лахтин, Б. Н. Арзамасов. - М.: Металлургия, 1985. - 256 с.

51. Лившиц Б. Г Металлография: учебник для вузов. -3-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия, 1990. - 236 с.

52. Маркетинговое исследование рынка горячего цинкования (вер.10) [Электронный ресурс]. – Москва, 2014. - 81 с. - URL: <u>http://research-techart.ru/report/hot-galvanizing.htm</u> (дата обращения: 01.06.2016)

53. Марутьян С. В. Анализ производства оцинкованной продукции
в России и Европе / С. В. Марутьян, Ю. С. Волков // Метизы. - 2005. - Вып.
2(09). – С.40-43

54. Марутьян С. В. Защитные металлические покрытия. Способы нанесения, структура, коррозионная стойкость / С. В. Марутьян, Ю. С. Волков // Метизы. - 2004. - Вып. 2(06). - С.70-77

55. Марутьян С. В. Нанесение защитных металлических покрытий на стальную проволоку погружением в расплав / С. В. Марутьян, Ю. С. Волков // Метизы. - 2004. - Вып.1(05). - С. 69-73

56. Марутьян С. В. Температурно-временные параметры нанесения термодиффузинных и горячих цинковых покрытий / С. В. Марутьян, Ю. С. Волков // Метизы. - 2006. - Вып.1(11). - С. 67-68

57. Мельников, А. А. Исследования влияния цинкового покрытия на коррозионную стойкость материалов для гидроавиации / А. А. Мельников, О. С. Бондарева, О. С. Киселева // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. С. П. Королева. - 2012. - N 5, ч. 2. - С. 252-256. - По материалам симпозиума с международным участием "Самолетостроение России. Проблемы и перспективы" (г. Самара, 2-5 июля 2012 г). - ISSN 1998-6629

58. Мезин, И. Ю. Оценка комплексной методики расчета и прогнозирования свойств цинкового покрытия проволоки / И. Ю. Мезин, С. В. Зотов // Качество в обработке материалов. - 2014. - №1. - С. 54-59.

59. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. -М.: Техносфера, 2005. - 144 с.

60. Неразрушающий контроль толщины покрытий на горячеоцинкованных трубах / В. Г. Михайловский [и др.] // Сталь. -.1995. - № 3. - С. 47-49

61. Новиков И. И., Строганов Г. Б., Новиков А. И. Металловедение, термообработка и рентгенография: учебник. - М.: МИСИС, 1994. - 480 с. - ISBN 5-87623-005-7

62. Парамонов А. В. Проблемы производства горячеоцинкованных металлоконструкций / А. В. Парамонов, А. С. Адамов, В. Ю. Чернецов // Металлург. - 2010. - № 11. - С. 82-84

63. Парамонов В. А. Проблемы горячего цинкования конструкционных сталей с содержанием кремния от 0,06 до 0,1 и более

0,25% / В. А. Парамонов, С. В. Серов, В. Ю. Чернецов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. - 2011. - № 3. - С. 22-28

64. Патент № 2037550. Состав сплава для нанесения защитного покрытия на основе цинка / Фомин С. С., Шуровский С. Б., Кривощапов В. В., Кузнецов Е. И., Макаров Б. И., Пудов Е. А., Камалутдинов М. К.; заявитель и патентообладатель ООО Научно-производственный центр «Гальва». № 1301320; заявл. 18.04.87; опубл. 19.06.1995, Бюл. № 23. - 22с.

65. Полькин В. А. Этот горячий цинк // Металлоснабжение и сбыт. 2002. - № 9. - С.13-17

66. Проблемы перспективы российского И рынка цинка [Электронный ресурс]: обзор // Материалы междунар. семинара «Цинк -Металл-Экспо, коррозии». - Москва: 2001. – URL: защита от http://www.zdc.ru/publications/publications_4.html (дата обращения: 24.03.2016)

67. Проскуркин Е. В. Анализ качества горячеоцинкованной продукции / Е. В. Проскуркин, В. А. Шанилов, А. И. Сухомлин // Сталь. – 1998. - № 2. - С. 56-59

68. Проскуркин Е. В. Цинкование: справочник / Е. В. Проскуркин,В. А. Попович, А. Т. Мороз. - М: Металлургия, 1988. - 528 с.

69. Проскуркин, Е. В. Диффузионные цинковые покрытия. - М.: Металлургия, 1972. - 248 с.

70. Проскуркин, Е. В., Совершенствование работы ванн горячего цинкования металлоизделий / Е. В. Проскуркин, В. А. Шанилов, Н. И. Фартушный, А. Г. Арцыбасов // Сталь. - 1999. - № 4. - С. 65-66

71. Расщепкина Н. А. Коррозия и защита металлов: практикум по химии / Н. А. Расщепкина, Г. А. Алемаскина. - Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2012. - 24 с.

72. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. - М.: Техносфера, 2008. - 232 с

73. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем. Н. Б. Сциборовской, М. И. Огинского; Под ред. М. И. Огинского. - М: Металлургия, 1975. - 376 с.

74. Сапунов С. Ю. Структура и свойства никель-цинковых антикоррозионных покрытий стальных изделий: дисс.... канд. техн. наук: защищена 12.10.04 / Сапунов Сергей Юрьевич - Ростов-на-Дону, 2004. - 161с.

75. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова,Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с.

76. Скотникова М. А., Мартынов М. А. Практическая электронная микроскопия в машиностроении: монография. – СПб: - Изд-во ПИМаш, 2005. – 92 с.

77. Слендер С. Дж., Бойд У. К. Корозионная стойкость цинка: справочник. - М: Металлургия, 1976 (1996). - 200 с.

78. Солнцев С. С, Туманов А. Т. Защитные покрытия металлов при нагреве: справочнное пособие. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: ЛИБРОКОМ, 2009. - 248 с. - ISBN: 978-5-397-00858-7.

79. Справочник по дефектам на горячеоцинкованных изделиях / Разработано ОАО «Завод Продмаш», технологический отдел. – Самара, 2014. - 30 с.

80. Стандартизированные методы коррозионных испытаний: учебное пособие / Р. А. Кайдриков, С. С. Виноградова, Л. Р. Назмиева, И. О. Егорова. – Казань: КГТУ, 2011. – 151 с.

81. Тарасова А. А. Особенности цинкования кремнийсодержащих сталей. / А. А. Тарасова. – М.: Металлургия, 1984. - 72 с.

82. Тушинский Л. И. Методы исследований материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О.Токарев, В. И Синдеев. - М.: Мир, 2004. -

384 c.

83. Чижов И.А. Меркушкин Е.А., Пачколина П.А., Березовская В.В. Влияние технологии цинкования муфт насосно-компрессорных труб в нефтедобывающей промышленности на структуру и свойства покрытий / И.А. Чижов, Е.А. Меркушкин, П.А. Пачколина, В.В. Березовская // Наука и образование (электронный журнал). - 2013. - № 4. - С. 8-29. DOI: 10.7463/0413.0559838.

84. Чижов И.А. Оценка эксплуатационных свойств цинковых покрытий на муфтах насосно-компрессорных труб / И.А. Чижов, В.В. Березовская, А.В. Макаров, Ю.В. Худорожкова // Обработка металлов. - 2013. - № 1. - С. 26-31.

85. Чижов И. А. Исследование структуры и свойств цинковых покрытий с целью оценки их эксплуатационной надежности: автореферат дис. ... кандидата технических наук : 05.16.09 / Чижов Игорь Александрович; Уральский федер. ун-т имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2015. – 26 с.

86. Alexa, A. , Influence of additional alloying elements on corrosion resistance of hot-dip galvanised steels (Conference Paper) / A. Alexa, T. Radu, F. Potecasu, A. Ciocan // 6th International Materials Symposium, Materials Science Forum. –2013. - Volume 730. - Pages 811-816, -ISSN:02555476. - ISBN:978-303785493-8. - DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.811

87. Arpad, A. TECHNIGALVA®, an advanced hot dip galvanizing process in NAGEV' Ltd. (Article) [TECHNIGALVA®, egy fejlett tu"zihorganyza'si elja'ra's a NAGE'V KFT.-NE'L] / A. Arpad, // Korrozios Figyelo. – 2009. -Volume 49, Issue 5. - .Pages 98-101. - **ISSN:**01332546

88. Bavay, J C, Galvanizing of silicon semi-killed steels: microstructure investigation of a galvanized coating obtained with a Zn-Pb-Al-Mg-Sn alloy / Bavay, Jean Claude,Leroy, Jean Marie,Le Maguer, Didier,Dreulle, Noel,Vacher, Jean Claude // I & SM. –1980. - Volume 7, Issue 4.- Pages 32-35. - **ISSN:**00978388

Bhan, S., IRON-NICKEL-ZINC SYSTEM. / S. Bhan, K.C.Jain, M.
 Singh // Journal of Alloy Phase Diagrams. – 1987 -3(1). - p.31-37

90. 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

91. 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

92. 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

93. Burton B.P. Phase Diagrams of Binary Iron Alloys / B.P. Burton, P.
Perrot, in: H. Okamoto (Ed.). - ASM International, Materials Park, OH, 1993.- p.
459.

94. Černý, M. Adhesion ofzinchot-dipcoatings (Article)/ Černý, M. ,Dostál,
P.//Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis. –2014. Volume 62, Issue 1. - Pages 53-64. - ISSN:12118516. DOI:10.11118/actaun201462010053

95. Che, C., Role of silicon in steels on galvanized coatings. / C. Che, J.
Lu, G. Kong, Q. Xu, // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2009. - 22
(2). – p.138-145. - DOI: 10.1016/S1006-7191(08)60081-2

96. Che, C.-S. Interpretation on Sebisty effect of hot-dip galvanized steels / C.-S. Che, J.-T. Lu, G. Kong //Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). – 2005. - Volume 15, Issue 6. – p. 1275-1279
97. Chen, J. Effect of Ni and Co in zinc bath on thickness and microstructure of hot-dip galvanized coating on high Si-contained steel(Article) // Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals. –2012. - Volume 37, Issue 2. - Pages 110-114.- **ISSN:**02546051

98. Chen, Z. W. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing(Article)/ Chen, Z. W., Kennon, N. F., See, J. B., Barter, M. A. // JOM - 1992. - Volume 44, Issue 1. - Pages 22-26 . -ISSN:10474838. - DOI:10.1007/BF03222746

99. Chen, Z.W. Dross phases formed in galvanizing baths containing (0-0.1) wt% nickel at 450° / Z.W. Chen, J.B. See, // ISIJ International. – 1993. -33
(2) – p. 307-312

100. Claude, H. Synthesis and Crystal Structure Determinations in the C and d Phase Domains of the Iron`Zinc System: Electronic and Bonding Analysis of Fe13Zn39 and FeZn10, a Subtle Deviation from the Hume`Rothery Standard? / H. Claude, E. Belin, and C. Renaud // Journal of Solid State Chemistry .– 2000. – 151 – p. 85-95

101. Dreulle, N. Galvanizing with polygalva zinc alloy.(Conference Paper) //
Edited Proceedings - International Galvanizing Conference 1981. - Pages 186-192. ISBN:0861080912

102. Foct, J. Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics. / J. Foct, P. Perrot, G. Reumont // ScriptaMetallurgicaetMateriala – 1993. - 28 (10). – p. 1195-1200. - DOI: 10.1016/0956-716X(93)90453-Y

103. Foct, J. The Morphology of Zinc Coatings / J. Foct, G. Reumont, and P. Perrot // Phys. Met. of Zn Coated Steel, Marder, Ed., TMS, Warrendale, PA. – 1993. - p 1-9

104. Fratesi, R. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing(Article)/ Fratesi, R., Ruffini, N., Malavolta, M., Bellezze, T.// Surface and Coatings Technology. -2002. - Volume 157, Issue 1. - Pages 34-39.- **ISSN:**02578972. - **DOI:**10.1016/S0257-8972(02)00137-8

105. Gagné, M. Hot-dip galvanizing with zinc-bismuth alloys(Article) / Gagné,
M. // Metall. –1999. - Volume 53, Issue 5. - Pages 269-271 -ISSN:00260746

106. Gunzer, H. Influence of the composition of the zinc bath in the process of galvanizing steel / Gunzer, H. // Erzmetall -1987 -№11 - c 587-593

107. Guttman, H., , Reactivity of silicon steels hot-dip galvanizing / H.Guttman, P. Niessen // Canadian Metallurgical Quarterly. – 1972. – 11 - p. 609-614.

108. He, P.-F. Controlling Fe-Zn reaction of Si-containing steels with adding titanium in zinc bath (Article) /He, P.-F.,Yin, F.-C.,Zhao, M.-X.,Li, Z. // Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment. – 2013. - Volume 34, Issue 9. - Pages 145-149.- **ISSN:**10096264

109. He, Z.-R. Comparative on microstructure and properties of Zn and Zn-0.05Ni alloy coatings by hot-dip galvanizing (Article) / He, Z.-R., He, Y., Zhang, Y.-H., Liu, J.-T., Xie, K. // Cailiao Rechuli Xuebao / Transactions of Materials and Heat Treatment. – 2013. - Volume 34, Issue 2. - Pages 152-156. -**ISSN:**10096264

110. Horstmann D. Faults in Hot-Dip Galvanizing / D. Horstmann – Germany, Dusseldorf, STAHLEISEN COMMUNICATIONS 2008. - p. 79. -ISBN:978-3-514-00298-2

111. Horstmann D. The influence of steel composition on the attack by molten zinc in the parabolic range / D. Horstmann - Intergalva. Interlaken (1961)

112. Inoue, J. Effect of Si content in steel on formation of Fe-Zn intermetallic compound layer at pure Zn melt/steel interface / J. Inoue, S. Miwa, T.Koseki // Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. - 2014

113. Jiang, S. M. Effects of Structures of Zinc/Substrate Interface onCoatingAdhesion of Hot-DipGalvanized DP Steels (Conference Paper) / Jiang, S. M. , Li, Y. P., Zhang, Q. F. // 4th International Conference on Advances in Materials and Manufacturing, ICAMMP 2013; Kunming; China; Advanced Materials Research. – 2014. - Volume 887-888. - Pages 338-344. - **ISSN:**10226680. -**ISBN:**978-303835014-9 -**DOI:**10.4028/www.scientific.net/AMR.887-888.338

114. Jinshan, Yu. Electron Diffraction Study on Fe–Zn intermetallic Phase of a Galvannealed IF Steel Sheet / Yu. Jinshan, Liu. Junliang, Jinxu Zhang and Wu. Jiansheng // Materials Transactions – 2005 - Vol. 46, No. 5 - pp. 1079 -1082

115. Jintang, L. Influence of silicon on the α -Fe/ Γ interface of hot-dip galvanized steels / L. Jintang, C. Chunshan, K. Gang, X. Qiaoyu, C. Jinhong // Surface and Coatings Technology - 2006 - Volume 200, Issue 18-19, Pages 5277-5281

116. Kainuma, R., Microstructural evolution of intermetallic compound layers formed in Fe/Zn binary diffusion couples / R. Kainuma, K. Ishida // Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. - 2005 - 91(3). - pp. 349-355

117. Kania, H. Kinetics of growth and structure of coatings obtained on sandelin steels in the high-temperature galvanizing process (Conference Paper)/ Kania, H.// 21st Conference on Technologies and Properties of Modern Utility Materials, TPMUM 2013, Solid State Phenomena. –2014. - Volume 212. - Pages 127-132.- ISSN:10120394ISBN:978-303785945-2.

DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.212.127

118. Kania, H. The influence of the chemical composition of a zinc bath upon corrosion resistance of coatings obtained on sebisty steel (Conference Paper) / Kania, H., Komorowski, L.// 23rd Conference on Technologies and Properties of Modern Utility Materials, TPMUM 2015, Solid State Phenomena. –2016. - Volume 246. - Pages

DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.246.85

ISSN:16629779

85-90.

119. Katzung, W. Influence of the alloying elements Al, Pb and Sn in the zinc melting as to the behaviour of hot dip galvanized fabricated ferrous products(Article)[Einfluß der legierungselemente Al, Pb und Sn in der zinkschmelze auf das verzinkungsverhalten von stählen] / Katzung, W., Rittig, R., Gelhaar, A. // Metall. – 1996. - Volume 50, Issue 1. - Pages 34-38. - **ISSN:**00260746

120. Koester, W. Ternary system IRON-SILICON- ZINC / W. Koester // Metallurgia - 1969 – 80 (482) - pp. 219-229. -**ISSN:**01418602

121. Kong, G. Review on progress of technigalva / G. Kong, J. Lu, J.
Chen, Q. Xu, L. Liu // Corrosion Science and Protection Technology. – 2001. Volume 13, Issue 4. – pp. 223-225 -ISSN:10026495

122. Kopyciński, D. Crystallization of intermetallic phases Fe-Zn during hot-dip galvanizing process (Conference Paper) / Kopyciński, D.// 142nd Annual Meeting and Exhibition: Linking Science and Technology for Global Solutions, TMS 2013; San Antonio, TX; United StatesTMS Annual Meeting. –2013. - Pages 439-446. -:978. - **ISBN** 111860581-3

123. Kopyciński, D. Intermetallic phases formation in hot dip galvanizing process (Conference Paper) / Kopyciński, D. ,Guzik, E.// 9th International Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Science, STERMAT 2012, Solid State Phenomena. –2013. - Volume 197. - Pages 7-82. - **ISSN:**10120394 -**ISBN:**978-303785611-6. **DOI:**10.4028/www.scientific.net/SSP.197.77

124. Kozdras M. S., Surface effects at galvanizing of steels containing silicon / M. S. Kozdras, P. Niessen // Mater/SciandTechnol. - 1990. - № 8. -C. 681-686

125. Kozdras, M. S., Silicon-induced destabilization of galvanized coatings in the sandelin peak region / M. S.Kozdras, P. Niessen // Metallography – 1989 - 22(3). - pp. 253-267. - doi: 10.1016/0026-0800(89)90006-2

126. Kuklík, V. Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures/ Kuklík, V., Kudláček, J.- Publisher: Elsevier Inc.2016. - P 209

127. Lee, H.-J. Effect of Ni addition in zinc bath on formation of inhibition layer during galvannealing of hot-dip galvanized sheet steels / H.-J. Lee, J.-S. Kim // Journal of Materials Science Letters – 2001. - 20(10). - p. 955-957

128. Liberski, P. Investigation of the initial stage of hot dip zinc coatings on iron alloys with various silicon contents / P. Liberski, A. Tatarek, J. Mendala // Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena. – 2014. - Volume 212 - Pages 121-126. - DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.212.121

129. Maass P. Handbook of Hot-Dip Galvanization / P. Maass, P. Peissker
– Germany, Wiley-VCH, 2011. – p 494. - ISBN:9783527323241

130. Mooney, T. Galvanizing high silicon steel. / T. Mooney // Metal Finishing. – 1997. - 95 (5):63. - DOI: 10.1016/S0026-0576(97)93556-X

131. Nakano, J. A. Crystallographically consistent optimization of the Zn-Fe system / J. Nakano, D.V. Malakhov, G. R.Purdy // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2005. -29(4). - pp. 276-288. - doi: 10.1016/j.calphad.2005.08.005

132. Pankert, R. ZnNi - an approved technology in the upstream / R. Pankert, L.Tao // Proceedings of 4-th Asia Pacific General Galvanizing Conference. - S. Korea, Seoul. – 2000. - P.26-36.

133. Pelerian, J. The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steels / J.Pelerian, J. Hoffmann, V. Leroy // Metall.– 1981. - Volume 35, Issue 9 - Pages 870-873

134. Peng B., Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing / B. Peng, J. Wang, X. Su, Zh. Li, F. Yin // Surface and Coatings Technology – 2008. - 202 (9) – p. 1785-1788. - doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.044

135. Perrot, P. Thermodynamic description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths / P. Perrot, G. Reumont // Journal of Phase Equilibria. – 1994. - Volume 15, Issue 5. - Pages 479-482

136. Perrot, P., Calculation of the FeZnSi phase diagram between 773 and 1173 K / P. Perrot, J. Y. Dauphin, // Calphad. – 1988. – 12 (1) - pp. 33-40.

137. Poag G. Aluminum in Batch Galvanizing. – The Next Genertion [Электронный ресурс] // AGA TechForum 2010 – Philadephia, PA October 1, 2010

<u>URL:http://www.galvanizeit.org/images/uploads/memberPDFs/Aluminum_in_Ga</u> <u>lvanizing_Graham_Poag.pdf</u> (дата обращения: 01.06.2016)

138. Pokorny, P. Description of structure of Fe-Zn intermetalic compounds present in hot-dip galvanized coatingson steel(Article) / Pokorny, P.,Kolisko, J.,Balik, L.,Novak, P.// Metalurgija. – 2015. - Volume 54, Issue 4. - Pages 707-710. - **ISSN:**05435846

139. Pokorny, P. Effect of chemical composition of steel on the structure of hotdip galvanized coating (Article)/ P. Pokorny, J. Kolisko, L. Balik, P. Novak // Metalurgija. – 2016. - Volume 55, Issue 1. - Pages 115-118. - **ISSN:**05435846

140. Pokorny, P. Reaction kinetics of the formation of intermetallic Fe – Zn during hot-dip galvanizing of steel (Article) /Pokorny, P.,Kolisko, J.,Balik, L.,Novak, P.// Metalurgija. –2016. - Volume 55, Issue 1. - Pages 111-114.- **ISSN:**05435846

141. Raghavan, V. Fe-Ni-Zn (Iron-Nickel-Zinc). / V. Raghavan // Journal of Phase Equilibriaю. – 2003. - 24 (6). - р. 569-560

142. Reuter, M. The effect of galvanizing on Zn layer formation during galvanizing of high-strength screws / M.Reuter // Stahlbau, Germany – 2001 - 70
(7) – p.478-491. - DOI: 10.1002/stab.200101680

143. Sandelin, R. W. Galvanizing characteristic of different types of steel
/ R. W. Sandelin // Wire and wire product. – 1940. – 15. – p. 655-660

144. Sebisty, J. J. Behaviour of thick-wall galvanized products at elevated temperatures / J. J. Sebisty and R. H. Palmer. //Published 1968 by Dept. of Energy, Mines and Resources, Mines Branch in Ottawa . p 52

145. Sepper, S. The effect of substrate microstructure on morphology of zinc coatings (Conference Paper) / Sepper, S., Peetsalu, P., Mikli, V., Saarna, M. // 8th International DAAAM Baltic Conference: Industrial Engineering; Tallinn; Estonia, Proceedings of the International Conference of DAAAM Baltic "Industrial Engineering". – 2012. - Pages 717-722. - **ISSN:**2346612X. - **ISBN:**978-994923265-9

146. Sepper, S. The role of silicon in the hot-dip galvanizing process [Räni mõju kuumtsinkimisprotsessis] / Sepper, S., Peetsalu, P., Kulu, P., Saarna, M., Mikli, V.// Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. –2016. - Volume 65, Issue 2. - Pages 159-165. - **ISSN:**17366046. - **DOI:**10.3176/proc.2016.2.11

147. Sha, C. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of the FeSiZn system / C. Sha, S. Liu, Y. Du, H. Xu, L. Zhang, Y. Liu // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2010. - 34(4). pp. 405-414. - doi: 10.1016/j.calphad.2010.07.006

148. Song, G. M. Relation between microstructure and adhesion of hot-dip galvanized zinc coatings on dual phase steel (Article) / Song, G. M.,Vystavel, T.,Van Der Pers, N., De Hosson, J. T. M., Sloof, W. G.//Acta Materialia. – 2012. - Volume 60, Issue 6-7. - Pages 2973-2981. - **ISSN:**13596454. - **DOI:**10.1016/j.actamat.2012.02.003

149. Su, X. 450C isothermal section of the Fe-Zn-Si ternary phase diagram / X. Su, N.-Y.Tang, J. M. Toguri // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2001. - 40(3). - pp. 377-384

150. Su, X. P. The zinc-rich corner of the Zn-Fe-Ni-Si quaternary system at 450 degrees C / X. P. Su, N. Y. Tang // Journal of Phase Equilibria - Oct 2002 - 23, 5 ProQuest Technology Collection - p. 424

151. Su, X. Thermodynamic calculation of the Fe-Zn-Si system / X. Su,
F.Yin, Z. Li, N.-Y.Tang, M. Zhao // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. 396(1-2). - pp. 156-163. - doi: 10.1016/j.jallcom.2004.12.031

152. Tang, N.Y. Silicon in galvanizing Galvatech '04: 6th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet - Conference Proceedings, Zinc Development Association, England (2004)/ - pp. 683–690

153. Tang, N.Y., Control of Silicon Reactivity in General Galvanizing / N.Y. Tang, // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2008. - 29 (4). - p. 337-344. - DOI: 10.1007/s11669-008-9321-0

154. Taylor M., A Decade of Technigalva / M.Taylor, S. Murphy // Proceedings of 8-th International Galvanizing Conference. - UK. Birmingham. – 1997. – p. 71-79.

155. Uwakweh, O. Application of metastable transformation of mechanically alloyed Fe-Zn-Si in equilibrium phase studies/ O.Uwakweh, A.Jordan, // Journal of Phase Equilibria. – 1997. -18(5). - pp. 448-457

156. Uwakweh, O., Thermal transformations in mechanically alloyed Fe-Zn-Si materials / O. Uwakweh, A. Jordan, P. Maziasz, // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2000. -31(11). - pp. 2747-2754

157. Verma, A. R. B., High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 1. General description of coatings formed at 560 °C / A. R. B.Verma, W. J. Van Ooij // Surface and Coatings Technology - 1997. - 89 (1-2) – p. 132–142.-doi:10.1016/S0257-8972(96)02941-6

158. Verma, A. R. B., High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 2. General description of coatings formed at 560 °C / A. R. B.Verma, W. J. Van Ooij // Surface and Coatings Technology - 1997. - 89 (1-2) - p. 143–150.- doi:10.1016/S0257-8972(96)02940-4

159. Wang, J. H., The 480 C and 405 C isothermal section of the phase diagram of Fe–Zn–Si ternary system / J. H.Wang, X. P. Su, F. C. Yin // Journal of

Alloys and Compounds. – 2005. - Volume 399, Issue 1-2. - Pages 214-218. - DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.03.043

160. We, Grzynkiewicz, S. Influence of a substrate surface on the (Zn)–Coating formation (Article) / We, Grzynkiewicz, S., Je, drzejczyk, D., Szłapa, I., Hajduga, M., Boczkal, S.//Archives of Metallurgy and Materials. –2014. - Volume 59, Issue 4. - Pages 1373-1378. - **ISSN:**17333490. - **DOI:**10.2478/amm-2014-0234

161. Wesołowski, J., Zinc coatings on steel products obtained using the Zn-Al-Ni-Mn-Sb bath (Conference Paper)/ Wesołowski, J.,Głuchowski, W.,Ciura, L.// 4th European Metallurgical Conference, EMC 2007; Dusseldorf; Germany,Proceedings -European Metallurgical Conference, EMC. – 2007. - Volume 3. - Pages 1119-1125. -**ISBN:**978-394027606-3

162. Wu, C.-J, Effect of multi-alloying addition in bath on hot-dip galvanizing of Si-containing steels. / C.-J. Wu, X.-P.Su, J.-H.Wang, X.-M. Wang, H.Tu, // Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment. – 2012. - 33 (1) .- p. 69-73

163. Xie, K., Effect of Bi content on morphology and properties of Zn-Bi alloy hot-dip galvanizing coating (Article) / Xie, K.,He, Z.,Wang, Y.,Xie, Y.,Wang, K.,Qi, Y.//Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals. –2014. - Volume 39, Issue 10. - Pages 80-83. - **ISSN:**02546051. - **DOI:**10.13251/j.issn.0254-6051.2014.10.020

164. Xiong, W., Thermodynamic investigation of the galvanizing systems, I: Refinement of the thermodynamic description for the Fe-Zn system / W.Xiong, Y.Kong, Y.Du, Z.-K.Liu, M.Selleby, W.-H. Sun // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2009. - 33(2). - pp. 433-440. - doi: 10.1016/j.calphad.2009.01.002

165. Yin, F., 560°C isothermal section of the Zn-Fe-Ni-Si quaternary system at the zinc-rich corner / F.Yin, X.Su, X.Wang, H.Tu, M.Zhao // International Journal of Materials Research. – 2009. - 100(2). - pp. 254-259. - doi: 10.3139/146.110008

166. Zhang, Q.-F. Development trend of hot-dip galvanizing technology (Article) / Zhang, Q.-F., Liu, B.-J., Zhong, H.-F.// Journal of Iron and Steel Research. – 2002. - Volume 14, Issue 4. - Pages 65-72. - **ISSN:**10010963

167. Zhou, R. A small amount of alloying additions applied in hot-dip galvanizing (Conference Paper) / Zhou, R., Fan, Y., Jiang, Y., Liu, Y // 2010 International Conference on Advances in Materials and Manufacturing Processes, ICAMMP 2010; Shenzhen; China, Advanced Materials Research. – 2011. - Volume 154-155. - Pages 1489-1493; ISSN:10226680. - ISBN:978-087849204-6. - DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.154-155.1489

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты использования материалов диссертационной работы



использования материалов диссертационной работы

БОНДАРЕВОЙ Ольги Сергеевны

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

в учебном процессе

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы использовались в учебном процессе кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения инженерно-технологического факультета ФГАОУ ВО «Самарский государственный аэрокосмический университет (национальный исследовательский имени академика С.П. Королева университет)».

Материалы диссертационной работы использовались при подготовке бакалавров и магистров по направлению 22.03.02 и 22.04.02 «Металлургия» в дисциплинах «Материаловедение» и «Термическая обработка материалов», а также для выполнения курсовых и дипломных работ.

Декан инженерно-технологического факультета к.т.н., доцент

Ихар Хардин М.В. 1 Мосан Носова Е.А.

Хардин М.В.

Зам. зав. кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения, к.т.н., доцент

АКТ

использования материалов диссертационной работы

БОНДАРЕВОЙ Ольги Сергеевны

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

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы О.С. Бондаревой были использованы для оптимизации технологического процесса горячего цинкования на производстве ОАО «Завод Продмаш», г. Самара, в 2012-2016 гг.

Изучено влияние технологических параметров процесса горячего цинкования на толщину и структуру цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Установлены оптимальные температуры и время выдержки для получения требуемой толщины покрытия на сталях марок C235, CT3кп, CT3пс, CT3сп, 09Г2С.

Выявлены основные причины формирования цинкового покрытия повышенной толщины (до 200 мкм) на высококремнистой стали 09Г2С и отработан технологический режим высокотемпературного цинкования, позволяющий получать толщину покрытия около 60 мкм, обеспечивая тем самым снижение расхода цинка.

Отработаны технологические режимы цинкования крепежных изделий из «санделиновой» стали Ст3пс (Si=0,1%) для получения равномерной толщины покрытия на гранях, вершинах и во впадинах резьбы метизов для обеспечивания удовлетворительной свинчиваемости пары болт-гайка.

Установлены причины ухудшения качества поверхности покрытия из-за появления налипшего дросса. К ним относятся: превышение концентрации никеля более 0,06 ат% и его неравномерное распределение по объему ванны, а также загрязнение расплава железом.

Даны рекомендации по устранению некоторых видов дефектов, связанных с особенностями геометрии или свойств исходной поверхности изделия, например при цинковании метизов, сварных конструкций, заготовок после плазменной резки.

Исследованы физико-механические свойства (пористость, микротвердость, прочность сцепления с основой) и коррозионная стойкость цинковых покрытий на различных марках стали. Использование результатов диссертационных исследований позволило отработать технологические режимы, устранить дефекты и получить качественные цинковые покрытия, соответствующие ГОСТ 9.307–89.

Зам	еститель Генерального директ	гора по качеству	
Зас	луженный машиностроитель Р	России Фенер 17.06.2016	Чех В.В.
Me	неджер производства	Ибр	агимов Д.М.
Be	дущий технолог производства	ж. ч. о Кис 	елева О.С.