



**УТВЕРЖДАЮ:**

Первый проректор - проректор  
по научной работе  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И.Носова»  
доктор техн. наук, профессор  
Чукин М.В.

« 14 » 04 2017г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертационную работу Бондаревой Ольги Сергеевны  
**«Структура и свойства горячих цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния»**, представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

#### **Актуальность темы диссертации**

Коррозионностойкие цинковые покрытия, полученные методом горячего цинкования, широко распространены в промышленности из-за их низкой стоимости, долгого срока службы и высокой производительности процесса. В России неуклонно растет число предприятий, занимающихся горячим цинкованием.

Актуальность работы определена необходимостью получения качественного цинкового покрытия заданной толщины на конструкционных сталях с разным содержанием кремния. Одной из проблем, возникающих при горячем цинковании стали, является формирование покрытий неравномерной или очень большой толщины, что приводит к перерасходу цинка и увеличению издержек производства.

Формирование цинкового покрытия на стальных изделиях сопровождается ростом интерметаллидных слоев в результате взаимной диффузии цинка и железа. Эти процессы находятся в непосредственной зависимости от основных параметров производства: температуры расплава и времени изотермической выдержки. Однако химический состав оцинковываемой стали, особенно присутствие в ней кремния, может привести к образованию очень толстых покрытий и негативно сказаться на его качестве: привести к нарушению его сплошности, появлению разнотонности, разнотолщинности и плохой адгезии к основному металлу. Решение данной задачи требует подробного изучения структурных и фазовых превращений, которые протекают при образовании покрытия.

Основной целью диссертационной работы Бондаревой О.С. является исследование влияния содержания кремния в стали, а также технологических параметров процесса горячего цинкования на толщину, микроструктуру и эксплуатационные свойства цинкового покры-

тия.

Для решения поставленной задачи в работе изучена тонкая структура цинкового покрытия, экспериментально подтверждено, что повышение содержания кремния в стали ускоряет процессы взаимной диффузии Fe и Zn, а также установлены закономерности влияния температуры расплава и времени выдержки в нем изделий на толщину цинкового покрытия.

На основании изложенного тема диссертационной работы Бондаревой Ольги Сергеевны «Структура и свойства горячих цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния» является актуальной и имеет практическую ценность.

### **Структура и основное содержание диссертационной работы**

Диссертационная работа 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.

Во введении дана общая характеристика работы: ее актуальность, основные цели и задачи, научная и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен критический обзор литературы в области нанесения цинковых покрытий на стальные изделия. Рассмотрены основные способы нанесения цинковых покрытий, выявлены их преимущества и недостатки. Проанализированы физико-химические процессы, протекающие при формировании покрытия. Установлены основные факторы, влияющие на толщину и структуру цинковых покрытий. Сформулирована проблема цинкования кремнийсодержащих сталей, поставлены задачи исследования. Проведенный литературный обзор, безусловно, свидетельствует о высокой эрудиции диссертанта и его детальном знакомстве не только с отечественной, но и с иностранной литературой по обсуждаемым проблемам.

Во второй главе приведены описания материалов образцов, режимов нанесения цинкового покрытия и методик исследования толщины, микроструктуры, фазового состава покрытия, а также его физико-механических свойств и коррозионной стойкости. Следует отметить, что эксперименты проводились с использованием комплекса современных методов исследования. При исследовании микроструктуры и фазового состава покрытия применялись световая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный элементный микроанализ, рентгеноструктурный анализ. При исследовании эксплуатационных свойств покрытий проводились измерения микротвердости, пористости, исследовалась прочность сцепления покрытия с основой, а также коррозионная стойкость покрытий в различных средах.

Третья глава содержит результаты исследования влияния содержания кремния в стали на микроструктуру, тонкую структуру и фазовый состав цинкового покрытия, полученного при стандартном режиме цинкования  $T=450^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4\text{мин}$ . Показано, что кремний нарушает фа-

зовые равновесные состояния в системе Zn-Fe и тем самым стимулирует образование  $\zeta$ -фазы. Особенный интерес в данной главе представляют исследования тонкого строения каждой фазы и элементный анализ ультрадисперсных составляющих покрытия. Показано, что в покрытии на стали с содержанием Si менее 0,22% его максимальное количество наблюдается в дендритах  $\zeta$ -фазы. Краевая зона дендритов  $\zeta$ -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  $\zeta$ -фазы.

В четвертой главе приведены результаты влияния температуры цинкования и времени выдержки в расплаве на формирование покрытия на сталях с разным содержанием кремния. Установлено, что покрытия максимальной толщины образуются на сталях с содержанием кремния около 0,1% и более 0,5%. Этот эффект тем заметнее, чем выше температуры и определяется морфологическими особенностями  $\zeta$ -фазы. На сталях с содержанием кремния в 0,06-0,12% она имеет дендритное строение, что вызывает разнотолщинность покрытия. На высококремнистых сталях (Si более 0,5%)  $\zeta$ -фаза имеет крупнокристаллическую структуру и составляет 80-90% всего покрытия, что приводит к резкому увеличению толщины покрытия. Увеличение времени выдержки стали в расплаве приводит к росту толщины покрытия в основном за счет образования  $\zeta$ -фазы. Высокий научный интерес представляют результаты экспериментальных исследований нового технологического режима для цинкования высококремнистых сталей. Установлено, что на стали 09Г2С в диапазоне повышенных температур 535-565<sup>0</sup>С толщина покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума 60 мкм при 555<sup>0</sup>С. Микроструктура покрытия, полученного при этой температуре, представляет собой эвтектическую смесь фаз  $\delta$  и  $\zeta$ , а гомогенная  $\zeta$ -фаза в покрытии отсутствует. Это объясняется тем, что согласно диаграмме состояния Fe-Zn,  $\zeta$ -фаза стабильна только при температурах ниже 530<sup>0</sup>С.

В пятой главе приведены исследования влияния микролегирования расплава (Al, Ni) на микроструктуру и элементный состав покрытия. На основании анализа диаграмм состояния выявлен механизм влияния никеля и алюминия на формирование фаз в покрытии. В результате встраивания никеля в  $\zeta$ -фазу образуется интерметаллид (Fe,Ni)Zn<sub>13</sub>, кроме того Ni образует четырехкомпонентное соединение Fe-Zn-Ni-Si, которое замедляет рост всего покрытия. Атомы алюминия замещают атомы кремния на поверхности детали, образуют соединения Fe<sub>3</sub>Al и FeAl и частично блокируют влияние кремния на рост покрытия.

Особенный интерес представляют результаты анализа тройной диаграммы Fe-Zn-Si и ее политермических разрезов. 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  $\Gamma$  и  $\delta$ , что сопровождается интенсивным образованием  $\zeta$ -фазы и вызывает рост толщины покрытия.

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

В шестой главе представлены исследования пористости, микротвердости покрытия и его прочности сцепления с основой. Установлена взаимосвязь этих свойств со структурой покрытия. 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 коррозионно-стойкий по сравнению с железо-цинковым покрытием. Смесь фаз ( $\delta+\zeta$ ), образующая покрытие на стали 09Г2С после высокотемпературного цинкования, более коррозионно-стойкая по сравнению с покрытиями, полученными по стандартной технологии.

Седьмая глава посвящена рационализации процесса горячего цинкования для изделий различного назначения на производстве ОАО «Завод Продмаш», г. Самара, которое было экспериментальной площадкой для данной работы. Определены рациональные технологические параметры горячего цинкования для различных изделий из кремнистых сталей типа гнутых строительных профилей, крепежных изделий с резьбой, а также сварных конструкций.

В заключении диссертации сформулированы общие выводы по работе.

### **Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций**

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

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 покрытия неравномерной толщины от 40 до 180 мкм, степень разнотолщинности которых увеличивается с ростом температуры цинкования. На стали 09Г2С с содержанием кремния 0,767% толщина покрытия резко увеличивается с ростом температуры и достигает 200 мкм при 468<sup>0</sup>С.

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  $\zeta$ -фазы ( $\text{FeZn}_{13}$ ). Для изделий с низким содержанием кремния (Ст235 Si=0,005%) требуемая толщина покрытия 80-100 мкм достигается при T=450<sup>0</sup> 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  $\Gamma$  и  $\delta$ . Поэтому при содержании кремния около 0,1% (санделиновые стали) и 0,6-1% (высокремнистые стали) возникает прямой контакт расплава и стальной основы, что сопровождается интенсивным образованием  $\zeta$ -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  $\zeta$ -фазу образуется интерметаллид (Fe,Ni)Zn<sub>13</sub>, кроме того Ni образует четырехкомпонентное соединение Fe-Zn-Ni-Si, которое замедляет рост всего покрытия. Атомы алюминия замещают атомы кремния на поверхности детали, образуют соединения Fe<sub>3</sub>Al и FeAl и частично блокируют влияние кремния на рост покрытия.

#### **Значимость для науки и производства полученных результатов**

На основании проведенных исследований определены рациональные технологические режимы горячего цинкования для профилей и метизов из сталей с различным содержанием кремния. А именно, для сталей с содержанием кремния около 0,1%:  $T=443^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=4$  мин, для высококремнистых сталей:  $T=555^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=2$  мин. Для крепежных изделий с резьбой:  $T=470^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=80$  сек,  $T=555^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=40$  сек. Определены основные причины образования таких дефектов цинкового покрытия как налипший дросс, отслаивание покрытия с поверхности после плазменной резки и другие. Предложены рекомендации по их устранению. В ОАО «Завод Промаш» осуществлена апробация разработанных режимов и использованы рекомендации по устранению дефектов покрытия.

Результаты диссертации рекомендуется использовать в таких научно-исследовательских организациях и вузах как: Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королева (г. Самара), Самарский государственный технический университет (г. Самара), Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва), Донской государственный технический университет (г. Ростов-на-Дону), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), ПАО «АВТО-ВАЗ» (г. Тольятти).

#### **Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения**

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной статистической обработкой, применением широкого спектра современного экспе-

риментального и исследовательского оборудования и глубоким многоуровневым анализом полученных результатов в полном соответствии с современными концепциями материаловедения.

### **Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям**

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к теме диссертации, правильно установлены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий структур, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

### **Основные достоинства и недостатки по содержанию диссертации**

Диссертационная работа Бондаревой О.С. выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные результаты обладают научной новизной и имеют высокое фундаментальное и практическое значение.

**К недостаткам по содержанию диссертации и автореферата следует отнести следующие:**

1. Образование цинкового покрытия исследовалось на стали только двух марок: Ст3 и 09Г2С, что несколько ограничивает область использования полученных результатов.
2. Анализ влияния легирующих добавок на структуру и свойства покрытия ограничен алюминием и никелем
3. В работе не рассмотрено использование лигатур сплавов, применяемых на зарубежных предприятиях при цинковании стальных изделий.
4. В рамках выполненной работы не установлена химическая формула четырехкомпонентного соединения Fe-Zn-Ni-Si, которое влияет на рост покрытия.
5. Результаты работы опробованы только на одном предприятии ОАО «Продмаш».
6. В тексте диссертации отсутствует информация о методиках подготовки проб и образцов для проведения экспериментальных исследований.

Однако отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической значимости выполненных исследований, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

### **Заключение**

В целом диссертационная работа Бондаревой О.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи получения качественного цинкового покрытия заданной толщины на конструкционных сталях с разным со-

держанием кремния, имеющей важное значение для развития материаловедения в машиностроении.

Автореферат соответствует содержанию диссертации. Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 13 научно-технических конференциях международного уровня и отражены в 5-х статьях, опубликованных в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 5 в журналах, индексируемых базой Scopus и WoS.

Диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и соответствует специальности 05.16.09 – «Материаловедение (машиностроение)», а ее автор Бондарева Ольга Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по этой специальности.

Диссертация и отзыв на нее обсуждены на расширенном заседании кафедры технологий, сертификации и сервиса автомобилей ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

Протокол № 11 от 13 апреля 2017 г.

Заведующий кафедрой технологий, сертификации и сервиса автомобилей ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» доктор техн. наук, профессор, шифр научной специальности: 05.16.05-Обработка металлов давлением (технические), 455000, Челябинская область, г. Магнитогорск, пр. Ленина д. 38, тел.: (3519) 29-84-31, e-mail: tssa@magtu.ru



Мезин Игорь Юрьевич

Ученый секретарь кафедры технологий, сертификации и сервиса автомобилей ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», кандидат техн. наук



Касаткина Елена Геннадьевна