

УДК 669.586.5

DOI 10.17073/1997-308X-2015-1-66-70

Влияние температуры цинкового расплава на толщину и структуру покрытия при высокотемпературном горячем цинковании сталей с высоким содержанием кремния

© 2015 г. **О.С. Бондарева, А.А. Мельников**

Самарский государственный аэрокосмический университет (СГАУ) им. акад. С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 02.03.14 г., доработана 14.07.14 г., подписана в печать 18.07.14 г.

Бондарева О.С. — аспирант кафедры технологий металлов и авиационного материаловедения СГАУ (443086, г. Самара, Московское шоссе, 34). Тел.: (846) 267-46-40. E-mail: osbond@yandex.ru.

Мельников А.А. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (846) 267-46-40. E-mail: melnikov.alex@yandex.ru.

Представлены результаты экспериментов по получению цинковых покрытий при высокотемпературном горячем цинковании образцов из стали 09Г2С. Микроструктура и фазовый состав покрытия изучены методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Установлено, что при температурах цинкования 535–565 °С толщина покрытия уменьшается и достигает минимума при 555 °С. Проанализировано соотношение фаз в покрытии при разных температурах. Отмечено, что толщина покрытия минимальна, когда его фазовый состав не содержит ζ -фазу в чистом виде. Даны рекомендации по выбору температуры процесса для горячего цинкования стали с высоким содержанием кремния.

Ключевые слова: высокотемпературное горячее цинкование, цинковое покрытие, кремнистые стали.

The experimental results on the fabrication of zinc coatings during high-temperature hot-dip zinc-plating the samples made of steel 09G2S are presented. Coating microstructure and phase composition are investigated by scanning electron microscopy and energy dispersive electron probe microanalysis. It is established that the coating thickness decreases at zinc-plating temperatures of 535–565 °C and reaches the minimum at 555 °C. The ratio of phases in coating at various temperatures is analyzed. It is noted that the coating thickness is minimal when its phase composition does not contain pure ζ -phase. Recommendations for selecting the process temperature of steel with a high silicon content are given.

Keywords: high-temperature hot-dip zinc-plating, zinc coating, silicon steels.

Введение

Горячее цинкование в расплаве цинка широко используется для нанесения защитных покрытий на стальные изделия. Как известно, цинковое покрытие формируется на стали в результате реактивной диффузии, т.е. с прохождением химических реакций образования интерметаллидных фаз. Строение и состав покрытия зависят от многих факторов [1–7]. Система Fe–Zn исследовалась неоднократно. Впервые диаграмма равновесного состояния Fe–Zn была предложена еще в 1951 г. [1]. Затем она была пересмотрена в 90-х годах прошлого века [2, 3] и приобрела вид, показанный на рис 1.

Этот вид диаграммы был подтвержден в 2001 г. [4]. Согласно последним данным, на железе, погруженном в расплавленный цинк, при обычной

температуре цинкования (450–490 °С) могут образоваться следующие фазы: α -железо, насыщенное цинком (до 42 ат.% Zn); Γ -фаза (68,7–77,4 ат.% Zn); Γ_1 -фаза (78,4–82,8 ат.% Zn); δ -фаза (86,2–91,9 ат.% Zn); ζ -фаза (94–95,3 ат.% Zn) и η -фаза — практически чистый цинк.

Из всех фаз наибольший интерес представляют δ - и ζ -фазы — основные составляющие цинкового покрытия. Фаза δ — плотная, без пор и трещин, а ζ -фаза обычно имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Иногда ζ -фаза бывает очень тонкодисперсной, ее кристаллы принимают форму расходящихся дендритов и внедряются в вышележащий слой η -фазы. Такие особенности строения делают ζ -фазу очень хрупкой, что снижает прочность покрытия. Кроме этого, рост

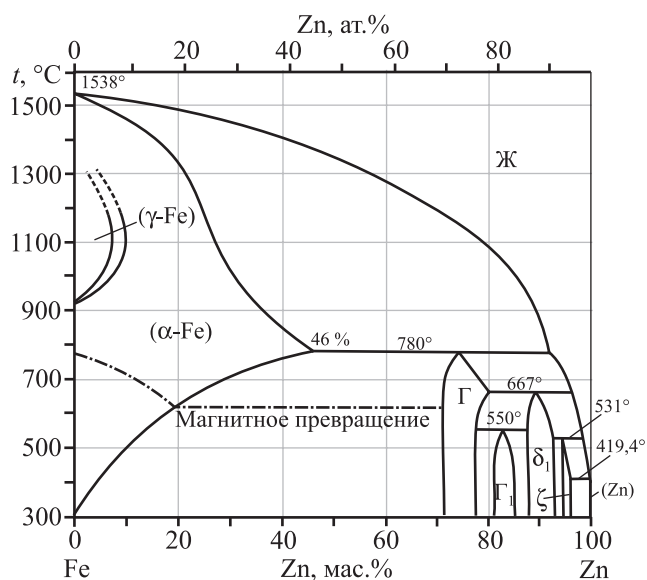


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe—Zn

ζ -фазы определяет общую толщину цинкового покрытия.

Вероятность образования тех или иных слоев железоцинковых соединений зависит, прежде всего, от температуры процесса, состава подвергаемого цинкованию металла, а также других факторов [5].

Температура — это ключевой параметр при горячем цинковании. Она оказывает определяющее влияние на толщину, строение и фазовый состав покрытия. Зависимость толщины покрытия от температуры цинкования на сталях различного состава изучалась неоднократно. Особенный интерес представляет технологический процесс так называемого высокотемпературного цинкования, позволяющего получать более тонкие покрытия, состоящие преимущественно из δ -фазы — наиболее плотной фазы, обеспечивающей наилучшее качество изделий. Работ, посвященных высокотемпературному цинкованию, не много. В основном они проводились за рубежом. В исследовании [6] сравниваются покрытия, образующиеся в температурном диапазоне 520—550 °C и при $t = 450$ °C, при цинковании низкоуглеродистой стали (0,042 % C, 0,2 % Mn).

Фазовый состав покрытия также зависит от содержания кремния в цинкуемой стали. Работа [7] посвящена изучению покрытия, образующегося в модельном эксперименте на сплаве Fe—0,1 мас.% Si при $t = 450\div 530$ °C.

Значительное влияние кремния на процесс цинкования известно уже более 70 лет [8, 9]. На

сталях с содержанием кремния 0,1 %, а также $> 0,3$ % формируется толстое, неравномерное, плохо сцепленное с основой покрытие, поэтому такие стали получили название реактивных. Механизм влияния кремния на структуру образующегося покрытия при обычных температурах цинкования достаточно хорошо изучен и подробно описан с помощью теории фазовых равновесных состояний в системе Zn—Fe—Si [10]. Одним из практических решений проблемы реактивности является технология микролегирования расплава цинка «Технигальва», разработанная в 80-х годах прошлого века [11]. Однако ее эффективность ограничивается сталями, содержащими $< 0,2$ % Si. Другим решением проблемы реактивности может быть применение повышенных температур расплава при горячем цинковании. При этом исследований, посвященных высокотемпературному цинкованию сталей с высоким содержанием кремния (0,7—1,0 %), также практически нет.

Разработка технологии высокотемпературного цинкования применительно к высококремнистым сталям — перспективная и актуальная задача. Конструкционные стали, легированные кремнием, используются в строительстве, а также для производства высокопрочных болтов и других метизов. При цинковании таких изделий нужна минимальная толщина покрытия, так как в противном случае требуются дополнительные операции по повторной нарезке резьбы, которые приводят к скалыванию покрытия, потере коррозионной стойкости и, следовательно, браку всего изделия.

Основной целью данной работы было изучение влияния повышенных температур цинкования на толщину и микроструктуру покрытия на высококремнистых сталях (09Г2С) и поиск оптимальных технологических параметров цинкования изделий из таких сталей.

Методика эксперимента

Для исследования из листовых полуфабрикатов стали 09Г2С были вырезаны образцы размером 150×150×3 мм. Содержание кремния в образцах было определено на оптико-эмиссионном анализаторе «Foundry-Master XPR» и составило 0,767 %. Затем каждая партия образцов прошла предварительную химическую подготовку поверх-

ности по обычной заводской технологии по схеме: обезжиривание, промывка, травление, промывка, флюсование, сушка.

Цинкование происходило в экспериментальной ванне оцинкования в диапазоне температур расплава 535–565 °С с шагом в 10 °С и временем выдержки 2 мин. Расплав цинка содержал добавки никеля (0,03 %) и алюминия (0,002 %).

Микроструктуру и толщину цинкового покрытия образцов изучали металлографическим методом при помощи оптического металлографического микроскопа «Axiovert 40 MAT» и электронного микроскопа «TESCAN Vega SB».

Так как толщина получаемых покрытий достаточно мала (60–200 мкм), определение фазового состава отдельных слоев покрытия методом рентгеновской дифракции по обычной методике дает большую погрешность. Более точно результаты получают применением скользящего пучка или методом последовательного стравливания слоев. В нашей работе идентификацию фаз проводили методом определения локального элементного состава в этих слоях покрытия с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Подобная методика использовалась в ряде работ, в частности в [7, 12]. Суть данного метода сводится к определению атомного соотношения железа и цинка в выбранном микрообъеме покрытия с помощью прибора, объединяющего электронный микроскоп «TESCAN Vega SB», энергодисперсионный рентгеновский детектор и многоканальный анализатор спектра «INCAx-act». По найденному атомному соотношению железа и цинка и диаграмме состояния системы Fe–Zn можно сделать вывод о фазе, соответствующей этому соотношению.

Результаты эксперимента

Результаты исследований показали, что в диапазоне температур цинкового расплава 535–565 °С толщина (h) цинкового покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума при $t = 555$ °С (рис. 2), составляя около 60 мкм, что почти в 3 раза меньше, чем при $t = 535$ °С.

Структуры покрытий после цинкования при высоких и стандартных (450–460 °С) температу-

рах принципиально отличаются. Покрытие при $t = 458$ °С имеет явные границы фаз и представлено в основном крупными кристаллитами ζ -фазы с порами и трещинами (рис. 3, а). При $t = 555$ °С покрытие плотное, однородное, без пор и четко выраженных границ фаз (рис. 3, б).

Микрофотографии, приведенные на рис. 4, иллюстрируют строение покрытия, полученного в исследуемом диапазоне температур 535–565 °С. Можно видеть, что толщина покрытия уменьшается с ростом температуры. Микроструктура покрытия на всех образцах не имеет пор, разнотолщинности, отслаивания и других дефектов строения.

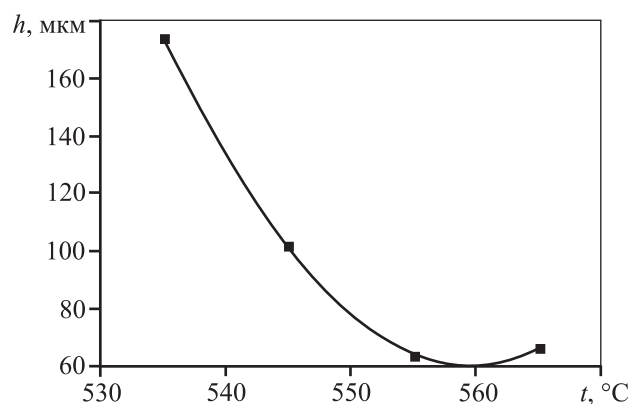


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия на стали 09Г2С от температуры цинкования

Точки – эксперимент

Таблица 1. Содержание в покрытии Fe, ат. %

Место анализа	Температура цинкования, °С			
	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 2. Области гомогенности фазовых составляющих в Fe–Zn-сплавах

Фаза	Соединение	Fe, ат. %	Zn, ат. %
η	Тв. раствор	0–4,7	95,3–100
ζ	FeZn_{13}	4,7–7,1	94,1–95,3
δ	FeZn_{10}	8,1–13,8	91,9–86,2
Γ_1	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	18,9–24,0	81,1–76,0
Γ	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	18,0–31,0	82,0–69,0
α	Тв. раствор	68,0–100,0	0–42,0

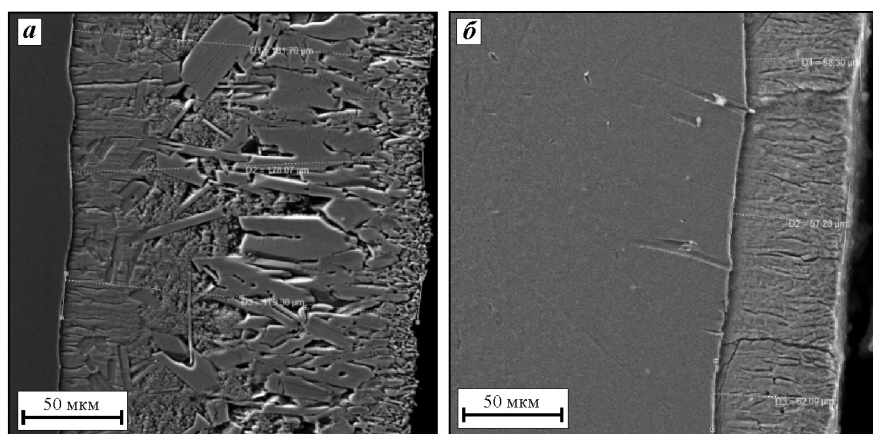


Рис. 3. Микроструктура цинкового покрытия при температурах 458 °C (а) и 555 °C (б)

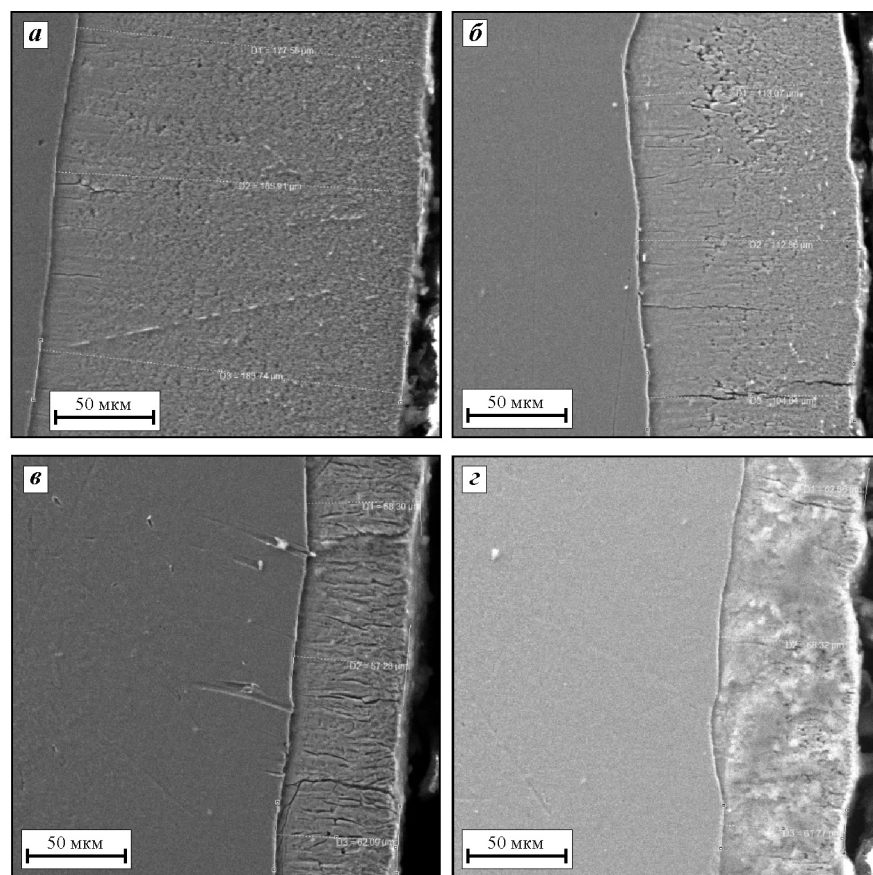


Рис. 4. Микроструктура покрытия при высокотемпературном цинковании t , °C: 535 (а), 545 (б), 555 (в), 565 (г)

Определение фазового состава покрытия проводилось с использованием результатов энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, осуществляемого путем сканирования пучка электронов по полосе шириной 5 мкм в трех зонах: у внешнего края покрытия, в его середине и рядом со стальной основой.

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Полученные результаты микроанализа сравнивались с диапазоном химического состава интерметаллидных Fe—Zn-фаз, представленным в табл. 2 [10], и делался вывод о фазовом составе исследуемого покрытия.

Как показали результаты измерений, толщина цинкового покрытия на образцах не постоянна и уменьшается с ростом температуры. Толщина каждой фазы составляет часть от толщины всего покрытия. Для выявления сравнительного соотношения отдельных фаз в покрытии определялась относительная величина их толщины при каждой температуре. Полная толщина покрытия на каждом образце была принята за единицу (далее — условная толщина покрытия). Фазовый состав приведен не к абсолютному значению толщины покрытия, а к относительным величинам. Это позволило построить зависимость соотношения фаз в покрытии, полученном при разных температурах, при изменении общей толщины всего покрытия. Результаты приведены на рис. 5 и в табл. 1.

Фаза ζ имеет область гомогенности в узком диапазоне содержания железа (4,7—7,1 ат.%). Фаза δ существует в диапазоне 8,1—13,8 ат.% Fe. При концен-

трациях Fe от 7,1 до 8,1 ат.% покрытие, видимо, состоит из смеси фаз δ и ζ .

На основе полученных результатов можно сделать выводы, что при температуре цинкования 535 °C первая четверть покрытия состоит из смеси δ - и ζ -фаз, а далее — из чистой ζ -фазы.

При $t = 545$ °C около четверти покрытия пред-

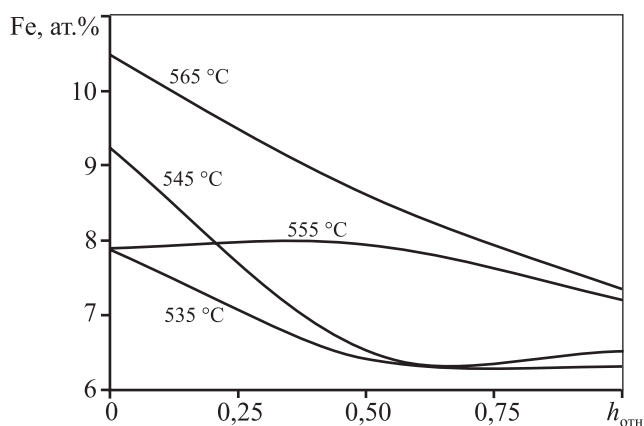


Рис. 5. Изменение концентрации железа в покрытии по условной толщине покрытия от стальной основы к краю покрытия

ставляет собой δ -фазу, затем следует небольшая промежуточная зона из смеси фаз, а более половины покрытия занимает ζ -фаза.

При температуре 555 °C покрытие полностью состоит из смеси фаз.

Строение покрытия при $t = 565$ °C следующее: на три четверти оно состоит из δ -фазы, а одна четверть представлена ζ -фазой.

Таким образом, покрытие имеет наименьшую толщину при $t = 555$ °C, когда оно полностью состоит из смеси фаз и чистая хрупкая ζ -фаза в нем отсутствует. Практическое применение такого режима высокотемпературного горячего цинкования для нанесения покрытия на метизы показало, что оно обеспечивает получение качественных тонких цинковых покрытий на высококремнистых сталях. Температуру расплава цинка 555 ± 2 °C можно рекомендовать в качестве оптимальной для горячего цинкования сталей с высоким содержанием кремния.

Выводы

1. Исследования показали, что в диапазоне температур цинкового расплава 535—565 °C толщина цинкового покрытия уменьшается с увеличением температуры и достигает своего минимума при 555 °C, составляя около 60 мкм, что почти в 3 раза меньше, чем при 535 °C.

2. Структура покрытия после высокотемпературного цинкования не имеет пор, разнотолщинности, отслаивания и других дефектов строения, характерных для покрытия на таких же сталях, полученного при стандартных температурах цинкования 450—460 °C.

3. Изучение фазового состава покрытий, полученных при разных температурах цинкового расплава, позволило сравнить соотношения в них δ - и ζ -фаз. При минимальной толщине покрытие состоит из смеси δ - и ζ -фаз и не содержит ζ -фазу в чистом виде.

4. Для получения цинковых покрытий минимальной толщины на сталях с высоким содержанием кремния рекомендуется поддерживать температуру расплава цинка 555 ± 2 °C.

Литература

1. Цинкование: Справочник / Под ред. Е.В. Проскуркина. М.: Металлургия, 1988.
2. Frank E., Dubois M., Kim J.S. Zinc-based steel coating systems. San Antonio, Texas: Minerals, Metals & Materials Society, 1998.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997.
4. Su X.P., Tang N.-Y., Toguri J.M. // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 325, № 1-2. P. 129.
5. Maass P., Peissker P. Handbook of Hot-dip Galvanization. 1-st ed. Germany: Wiley-VCH, 2011.
6. Verma A.R.B., Van Ooij W.J. // Surf. Coat. Technol. 1997. Vol. 89, № 1-2. P. 143.
7. Peng B., Wang J., Su X. et al. // Ibid. 2008. Vol. 202, № 9. P. 1785.
8. Wang, J., Tu H., Peng B. et al. // Mater. Charact. 2009. Vol. 60, № 11. P. 1276.
9. Foct J., Perrot P., Reumont G. // Scr. Metall. Mater. 1993. Vol. 28, № 10. P. 1195.
10. Tang N.-Y. // J. Phase Equilib. Diffus. 2008. Vol. 29, № 4. P. 337.
11. Taylor M., Murphy S. // Proc. Decade of Technigalva «Intergalva 97» (Birmingham, UK, 8—11 June 1997). Birmingham: EGGA, 1997.
12. Reuter M. // Stahlbau (Germany). 2001. Bd. 70, № 7. S. 478.