

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С. П. КОРОЛЕВА
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

На правах рукописи

БОНДАРЕВА Ольга Сергеевна

**ФОРМИРОВАНИЕ ГОРЯЧИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ СЛОЖНОГО
СОСТАВА НА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЯХ**

2.6.17. Материаловедение

**Диссертация
на соискание ученой степени доктора технических наук**

**Научный консультант -
доктор физико-математических наук,
профессор А. П. Амосов**

САМАРА - 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 СТРОЕНИЕ И КИНЕТИКА РОСТА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ	21
1.1 Физико-химические условия образования цинкового покрытия	21
1.2 Диаграмма железо-цинк.....	37
1.3 Влияние химического состава стали на образование цинкового покрытия на стали.....	41
1.4 Влияние кремния на взаимодействие между железом и цинком, диаграмма Fe-Zn-Si	48
1.5 Контроль толщины цинкового покрытия с помощью выбора температуры расплава.....	55
1.6 Контроль роста покрытия с помощью формирования диффузионного барьера.....	58
1.7 Влияние легирующих элементов в цинковом расплаве на формирование покрытия	60
1.8 Выводы по разделу, постановка цели и задач работы.....	76
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	79
2.1 Образцы для исследований	79
2.2 Получение горячего цинкового покрытия	81
2.3 Измерение толщины цинкового покрытия	83
2.4 Методы исследования микроструктуры стали и покрытия	84
2.5 Методы исследования физико-механических свойств покрытия	85
2.6 Методы исследования коррозионностойких свойств покрытия	87
2.7 Расчет коэффициента взаимной диффузии методом Матано-Больцмана.	90
2.8 Выводы по главе 2	92
3 ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ В СТАЛИ НА РЕАКЦИОННУЮ ДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОКРЫТИЯ.....	94
3.1 Толщина покрытия и коэффициент взаимной диффузии железа и цинка	94

3.2	Влияние структуры покрытия на коррозионностойкие свойства	118
3.3	Выводы по главе 3	121
4	ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ.....	123
4.1	Влияние содержания никеля на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния.....	124
4.2	Влияние добавки никеля 0,05 масс. % в цинковый расплав на коэффициент взаимной диффузии железа и цинка	140
4.3	Влияние никеля на микроструктуру цинкового покрытия	145
4.4	Анализ фаз покрытия методом дифракции обратно рассеянных электронов	151
4.5	Разработка программы для расчета расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего цинкования на создание покрытия и в отход	154
4.6	Порошковая никелевая лигатура для горячего цинкования и способ ее приготовления	157
4.7	Выводы по главе 4	163
5	ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЛЮМИНИЯ (5÷7) МАСС. % В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ	166
5.1	Влияние добавки алюминия в цинковом расплаве на смачиваемость стали	166
5.2	Разработка флюса для периодического погружного цинкования в цинк- алюминиевых расплавах.....	168
5.3	Зависимость толщины и микроструктуры цинк-алюминиевого покрытия от марки стали, времени выдержки и температуры расплава.....	179
5.4	Исследование свойств Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на крепежных изделиях	190
5.5	Сравнительные коррозионные испытания цинкового и цинк-алюминиевого покрытий	199

5.6	Выводы по главе 5	209
6	ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ ТИПА 09Г2С ($Si=0,6$ МАСС. %) НА ВЗАИМНУЮ ДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА И НА ФОРМИРОВАНИЕ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ.....	211
6.1	Влияние плазменной и лазерной резки на толщину покрытия	211
6.2	Влияние поверхностной плазменной закалки на толщину покрытия	217
6.3	Влияние объемной закалки на толщину покрытия.....	221
6.4	Влияние предварительной закалки стали на коэффициент взаимной диффузии при образовании покрытия	224
6.5	Выводы по главе 6	227
7	ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЦИНКОВАНИЕ СТАЛЕЙ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ	228
7.1	Влияние высокотемпературного горячего цинкования на твердость стальной основы болтов	229
7.2	Влияние температуры цинкования на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния.....	230
7.3	Влияние температуры цинкования на микроструктуру покрытия	231
7.4	Влияние температуры цинкования на свойства покрытия на крепежных изделиях	235
7.5	Выводы по главе 7	245
8	ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА ПРОЦЕСС ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ.....	247
8.1	Влияние примеси меди в цинковом расплаве на ее накопление в ванне горячего цинкования и на структуру и свойства покрытия	247
8.2	Анализ возможности применения катодного цинка для загрузки в ванны цинкования.....	255
8.3	Выводы по главе 8	261

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	263
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	267
ПРИЛОЖЕНИЕ А	307
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	314

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. На фоне постоянного наращивания объема стальных металлоконструкций в дорожном и мостовом строительстве, производстве солнечных батарей и линий электропередач происходит увеличение потребности защиты металлоконструкций от коррозии. Известно, что экономические потери от коррозии могут составлять до 30 процентов от годового мирового производства стали. Многие исследователи занимаются проблемами коррозии стали, в частности Маршаковым А.И. и Панченко Ю.С. предложена модель для оценки коррозионных потерь углеродистой стали за первый год и за 50 лет для всех регионов мира [1]. Углеродистые стали общего назначения, а также низколегированные конструкционные стали образуют основу сырьевой базы для изготовления строительных и дорожных металлоконструкций. Их широкая востребованность обусловлена сочетанием таких качеств, как удовлетворительная свариваемость, сбалансированный комплекс механических и технологических параметров, а также сравнительно невысокая себестоимость, что достигается отсутствием в их составе дорогостоящих легирующих элементов. В химическом составе этих сталей в основном встречается углерод до 0,35 масс. %, кремний до 1 масс. % и марганец до 2 масс.%. Именно эти стали рассматриваются в данной диссертации. Однако низкая коррозионная стойкость этих сталей требует нанесения защитных покрытий. Цинковые покрытия являются наиболее распространенными защитными покрытиями для конструкционных сталей и наносятся на сталь различными способами. У каждого метода нанесения есть свои достоинства и ограничения. Основными способами нанесения цинка на сталь являются горячее цинкование, гальваническое осаждение, термодиффузионное осаждение, напыление порошка. Метод нанесения определяет микроструктурные свойства, такие как морфология и пористость покрытия, а также прочность сцепления, фрикционные характеристики и коррозионную стойкость получаемых покрытий [2-6]. Технологии гальванического осаждения цинка широко используются для покрытия изделий с резьбой так как позволяют получать тонкие покрытия [7-8]. Термодиффузионное

цинкование в порошковых смесях может применяться как для крепежных изделий, так и для внутренних поверхностей нефтяных трубопроводов [9]. Но самым распространенным и экономически выгодным способом нанесения цинка на стальные строительные конструкции и дорожные ограждения было и остается горячее цинкование, которое заключается в погружении металлоконструкций в ванну с расплавленным цинком. Порядка 50% всего добываемого цинка в мире используется для горячего цинкования [10]. Технология горячего цинкования подразделяется на непрерывное горячее цинкование для рулонного листового металла и проволоки, заключающееся в быстром протягивании металла через ванну расплава, и периодическое погружное горячее цинкование для крупногабаритных и мелкогабаритных изделий и конструкций, при котором изделия поочередно погружают в расплав на несколько минут. За последние 10 лет в России возросло количество новых заводов периодического погружного горячего цинкования, кроме того, увеличиваются годовые объемы существующих производств. На фоне этого наблюдается дефицит внутреннего производства в России слитков цинка. Экономический анализ добычи цинка показывает, что общие мировые ресурсы цинка в настоящее время составляют около 250 миллионов тонн. Из-за высокого спроса на этот металл и постоянно растущего потребления, особенно в сфере антикоррозионной защиты, мировые запасы могут покрыть спрос только на ближайшие 17 лет [11]. В связи с этим острыми стали вопросы сокращения расхода цинка за счет уменьшения толщины покрытия при сохранении и даже повышении качества покрытия. Толщина цинкового покрытия должна быть минимально достаточной, т. е. удовлетворять нормативным требованиям и сохранять свои защитные и технологические свойства. Для конструкций это толщина по ГОСТ 9.307-2021 не менее 40 мкм, для крепежа местная толщина не менее 40 мкм и средняя не менее 50 мкм по ГОСТ ISO 10684-2015, для Zn-Al покрытий на данный момент нормативной базы нет. Влиять на образование покрытия, его структуру и свойства, а также контролировать рост его толщины невозможно без глубокого понимания физико-химических и

диффузионных процессов, протекающих при взаимодействии стали и цинкового расплава.

Таким образом, актуальной является проблема разработки научно-технологических основ обеспечения высокого качества и минимизации расхода цинка при образовании горячих цинковых покрытий сложного состава на сталях с содержанием кремния от 0 до 1 масс. %. В связи с этим, предлагаемая работа, направленная на комплексное материаловедческое исследование влияния физико-химических и диффузионных процессов на формирование фазового состава, структуры и свойств цинкового покрытия на стали при диффузии цинка из расплава и разработку способов контроля фазовых превращений для управления толщиной покрытия, его структурой и свойствами при сохранении и даже повышении его коррозионной стойкости, является актуальной.

Степень разработанности проблемы.

Изучением диффузии между железом и цинком впервые подробно занимался Бугаков [12]. Впервые Sandelin в 1940-х годах прошлого века обнаружил, что присутствие кремния в стали может ускорять диффузионный рост цинкового покрытия. Остальные элементы, присутствующие в конструкционных сталях, такие как марганец и углерод, не оказывают такого значительного влияния на формирование цинкового покрытия, как кремний [13]. Эти исследования были продолжены Sebesty, Sepper, Kania [14-16]. Также Koester, Foct, Perrot, Tang, Su изучали равновесия в тройной диаграмме Fe-Zn-Si для объяснения этого влияния [17-19, 13, 21]. Были разработаны и всесторонне изучались системы легирования цинкового расплава никелем (Kong [22], Pistofidis [23], Shibli [24], Kania [25]), алюминием (Lee [26], Han [27], Luo [28], Емелюшин [29]) и другими элементами, так как было обнаружено, что легирующие элементы в расплаве цинка оказывают заметное влияние на взаимную диффузию железа и цинка. Наиболее широкое распространение в промышленной практике для легирования цинкового расплава получила никелевая добавка в концентрации порядка 0,04–0,06 масс. %, которая позволяет добиться значительного снижения толщины покрытия на сталях с содержанием кремния в интервале 0,03–0,12 масс. %. Тем не менее, в доступной

литературе отсутствуют сведения о влиянии легирования никелем на коэффициент взаимной диффузии и кинетические закономерности роста фаз в покрытии, что необходимо для понимания механизмов подавления диффузионного роста слоя. Помимо этого, выявлены технологические ограничения при использовании никельсодержащих расплавов, обусловленные образованием дефектов покрытия, неравномерным выносом никеля из ванны, а также трудностями введения никеля в расплав известными способами. Использование в цинковом расплаве добавки алюминия ограничено 0,2 масс. % в периодическом погружном цинковании из-за неудовлетворительной смачиваемости стали расплавом. При этом цинковый расплав с добавкой 5 масс. % алюминия используется в непрерывном горячем цинковании рулонной стали, где отсутствует операция флюсования, и демонстрирует перспективные физико-механические и коррозионные свойства. Поиск технологического решения проблемы смачивания стали цинк-алюминиевым расплавом и внедрение этого расплава в технологию периодического цинкования является актуальной задачей. Кроме того, в литературе не представлены сведения о влиянии легирующей добавки алюминия на фазовые превращения, происходящие в процессе формирования покрытия на сталях с концентрацией кремния от 0 до 1 масс. %. Известно, что легирование цинкового расплава изученными элементами не обеспечивает желаемого эффекта для сталей с содержанием кремния, превышающим 0,5 масс. %. Вместе с тем существуют данные о перспективности применения высокотемпературного режима цинкования (530–560 °C) для уменьшения толщины слоя, однако такие исследования выполнены не для всех марок стали в рассматриваемом диапазоне содержания кремния [30, 31]. Также отсутствуют исследования технологических свойств высокотемпературных покрытий, их преимуществ и ограничений по сравнению со стандартными цинковыми покрытиями. Решение указанных задач невозможно без детального изучения физико-химических и диффузионных процессов, протекающих при формировании цинкового покрытия на сталях. В связи с этим перспективными представляются исследования механизма и последовательности фазообразования в покрытиях, полученных из расплавов Zn–Ni и Zn–Al на сталях

разного химического состава. Анализ изменения коэффициента взаимной диффузии цинка и железа открывает возможности для глубокого понимания кинетики образования покрытия на стали. Важным является установление необходимых технологических параметров, обеспечивающих качественное покрытие заданной толщины на сталях с различным содержанием кремния. Также необходима разработка новых подходов к управлению толщиной покрытия на сталях с содержанием кремния более 0,5 масс. %, так как для них в настоящее время на производстве отсутствуют внедренные технологические решения.

Недостаточная разработанность различных аспектов данной проблемы, теоретическая и практическая значимость ее решения определили выбор темы диссертационного исследования, его цель и задачи.

Цель работы – разработка научно обоснованных материаловедческих критериев и способов управления фазообразованием при реакционной диффузии железа и цинка, обеспечивающих минимально достаточную толщину горячего цинкового покрытия на конструкционных сталях с содержанием кремния от 0 до 1 масс. % при сохранении нормируемых показателей коррозионной стойкости, прочности сцепления и технологических свойств покрытия.

Для достижения указанной цели в диссертационной работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Установить кинетический закон роста фазовых слоёв цинкового покрытия на сталях с 0–1 масс. % Si для $\delta(\text{FeZn}_{10})$ - и $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -фаз и рассчитать эффективные коэффициенты взаимной диффузии Fe-Zn.
2. Установить связь содержания кремния в стали с фазовыми равновесиями в системе Fe-Zn-Si при температуре цинкования и с морфологией ζ -фазы, определяющей сплошность диффузионного барьера.
3. Определить механизм действия добавок Ni (0,05 масс. %) и Al (5–7 масс. %) в расплаве, включая их влияние на структурный тип, химический состав и морфологию интерметаллидных фаз покрытия.

4. Разработать и обосновать способ подавления реакционного влияния кремния на сталях с его повышенным содержанием за счёт модификации структуры приповерхностного слоя стали.
5. Определить фазовый состав, физико-механические и технологические свойства покрытий, формирующихся в интервале 530–560 °С, применительно к крепёжным изделиям.
6. Установить взаимосвязь фазового состава покрытий различного типа с микротвёрдостью, пластичностью, коррозионной стойкостью и свинчиваемостью.
7. Оценить риски и ограничения применения цинка технических марок и катодного цинка по накоплению примесей в расплаве, гартцинке, изгари и в фазовых слоях покрытия.

Объекты, методология и методы исследования.

Объект исследования – горячие цинковые покрытия, сформированные на конструкционных сталях с содержанием кремния 0–1 масс. %.

Предмет исследования – фазовый состав, структура и кинетика диффузионного роста покрытий при взаимодействии стали с расплавами Zn, Zn–Ni и Zn–Al.

Научная новизна работы.

1. Установлено, что кинетика роста фазовых слоёв горячего цинкового покрытия при 450 °С различна для δ - и ζ -фаз и управляется содержанием кремния в стали. Рост $\delta(\text{FeZn}_{10})$ -фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону, тогда как на сталях с содержанием кремния 0,04–0,51 масс. % рост $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -фазы, определяющей толщину всего покрытия, отклоняется от параболического в сторону линейного, что свидетельствует о смене диффузионного контроля процесса на смешанный с участием жидкой фазы. Количественной мерой этого перехода служит эффективный коэффициент взаимной диффузии Fe–Zn в ζ -фазе, который для стали с

0,005 масс. % Si не зависит от продолжительности выдержки и составляет 2,2 мкм²/с, а на сталях с 0,04 и 0,51 масс. % Si возрастает во времени соответственно с 21 до 31 и с 4,6 до 15,8 мкм²/с.

2. Показано, что реакционное влияние кремния связано не с самим фактом контакта с расплавом, а с нарушением сплошности ζ -фазы как диффузионного барьера. Образование в системе Fe-Zn-Si силицидов железа переводит межфазную границу в трёхфазное равновесие с участием жидкого цинка, вследствие чего ζ -фаза кристаллизуется в виде разобщённых столбчатых кристаллитов с прослойками расплава между ними. Наличие фазы FeSi в покрытии на стали с 0,51 масс. % Si подтверждено рентгенофазовым анализом.
3. Установлено, что легирование цинкового расплава 0,05 масс. % Ni снижает эффективный коэффициент взаимной диффузии в ζ -фазе в 3 раза на стали с 0,005 масс. % Si и в 4,5 раза на стали с 0,06 масс. % Si, устраняя зависимость коэффициента от времени выдержки, характерную для реакционных сталей; на сталях с содержанием кремния более 0,2 масс. % эффект отсутствует. Совместный анализ данных энергодисперсионной спектроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов показал, что ζ -фаза сохраняет структурный тип интерметаллида FeZn₁₃ с моноклинной решёткой при содержании в ней 0,26–0,44 масс. % Ni, что согласуется с образованием твёрдого раствора замещения никеля в подрешётке железа и объясняет наблюдаемое уплотнение и снижение разветвлённости ζ -фазы.
4. Показана возможность применения расплава Zn-(5÷7) масс. % Al в периодическом погружном цинковании за счёт разработанного флюса с хлоридом олова, обеспечивающего смачивание стали. Установлено, что в интервале 390–450 °С покрытие формируется как двухслойная система из барьерного слоя интерметаллида Fe₂Al₅ и Zn-Al эвтектики, его толщина составляет 10±2,3 мкм, не зависит от времени выдержки в интервале 1–8 мин и от содержания кремния в стали в диапазоне 0,005–

0,92 масс. % при среднем отклонении 8 %, то есть реакционное влияние кремния подавляется полностью. При температуре расплава выше 480 °C барьерное действие Fe_2Al_5 нарушается и начинается рост слоистой структуры $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, приводящий к увеличению толщины покрытия примерно до 300 мкм при 520 °C.

5. Установлено, что формирование приповерхностного мартенситного слоя плазменной или лазерной закалкой стали 09Г2С (0,60 масс. % Si) перед горячим цинкованием изменяет фазовое строение покрытия на характерное для малокремнистых сталей: доля ζ -фазы снижается с 90–95 % до 30–50 %, появляется сплошная δ -фаза и поверхностный слой $\eta(\text{Zn})$, эффективный коэффициент взаимной диффузии в ζ -фазе уменьшается в 3 раза до 1,8 мкм²/с и перестаёт зависеть от времени выдержки, а толщина покрытия снижается на 30–50 %. Совокупность этих признаков свидетельствует о том, что мартенситный приповерхностный слой выступает барьером для кремния на границе сталь-расплав.
6. Получены данные о фазовом составе покрытий, формирующихся в интервале 530–560 °C на сталях с 0,01–0,72 масс. % Si. Установлено, что при 530 °C $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -фаза не образуется, а покрытие представлено смесью $\delta(\text{FeZn}_{10})$ - и $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ -фаз, что обеспечивает минимальную толщину покрытия для всех исследованных марок независимо от содержания кремния. Впервые для покрытий этого типа определены свойства, критичные для резьбовых изделий: микротвёрдость поверхности, шероховатость, коэффициент трения и стационарный электродный потенциал, а также показано сохранение твёрдости основы для класса прочности 5.8 и её снижение до уровня класса 6.6–6.8 для класса 8.8.

Практическая значимость работы.

1. Разработан способ предварительной обработки поверхности конструкционной стали с содержанием кремния 0,5–1 масс. % перед горячим цинкованием с помощью плазменной или лазерной поверхностной закалки для уменьшения толщины покрытия на 30–50% за счет контроля диффузии кремния через приповерхностный мартенситный слой. На технологию получен патент РФ на изобретение № 2856884.
2. Предложен новый способ получения никелевой лигатуры, содержащей порошок никеля и хлористые соли флюса, обеспечивающей бездымное растворение никелевого порошка в цинковом расплаве. Получен патент РФ на изобретение № 2827007.
3. Разработана программа для расчета на ЭВМ расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего цинкования в отход и на покрытие. Свидетельство №2024689127.
4. Внедрение разработанной технологии погружного горячего цинкования стальных изделий в расплаве $Zn-(5\div 7)$ мас.% Al на АО «Завод Продмаш» (г. Самара, линия АЛЦМ) обеспечивает снижение толщины покрытия в 3 раза при сохранении коррозионной стойкости и снижение рабочей температуры расплава до 400–410 °С. Экономия от внедрения по сырью составляет 10,5 млн руб. в первый год, 13,44 млн руб. во второй, 23,52 млн руб. в третий, 35,28 млн руб. в четвёртый и 56,92 млн руб. в пятый год; прогноз денежного потока без дисконтирования на фазе освоения достигает 226,3 млн руб. к пятому году. При полной загрузке линии срок окупаемости — менее 1 года, при постепенном выводе продукции на рынок — 2,8 года. Расчётные капитальные затраты на изменение технологии: 18 946 740 руб. на лигатуру Zn–Al и 5 471 740 руб. на замену ванны флюсования на запатентованный раствор флюса (патент РФ № 2851458). При максимальной мощности EBITDA

составляет 98,2–112,5 млн руб., EBIT — 93,5 млн руб. (акт внедрения АО «Завод Продмаш», 2026 г.).

5. Результаты диссертации подтверждены актом о внедрении результатов НИР для снижения толщины цинкового покрытия при легирования цинкового расплава никелевой лигатурой производства ООО «Дистек-Урал» (г. Челябинск); актом о внедрении технологии высокотемпературного горячего цинкования на ООО «Екатеринбургский метизный завод» (г. Екатеринбург); актом о возможности внедрения результатов НИР для совершенствования и корректировки технологии горячего цинкования проволоки с различным содержанием кремния в условиях сталепроволочного производства ОАО «ММК-МЕТИЗ»; актом внедрения результатов НИР в промышленное производство флюсов для горячего цинкования ООО «Промхимпермь» (г. Пермь); актом внедрения технологии горячего цинкования стальных изделий в расплаве $Zn-(5\div 7)$ масс.% Al на АО «Завод Продмаш»; актом о внедрении в учебную деятельность ФГАОУ ВО «Самарский университет» (г. Самара).

Научные результаты, полученные в диссертационном исследовании, могут быть применены для развития теории влияния фазовых превращений на структуру и морфологические особенности роста диффузионных цинковых покрытий на сталях, а также в качестве учебного материала в лекционных курсах по физическому материаловедению и химико-термической обработке.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертации соответствуют паспорту научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки) по пунктам:

- п. 2. Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах.

- п. 6. Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание эксплуатационных и свойств определение металлических, физико-механических неметаллических композиционных материалов и функциональных покрытий.
- п. 10. Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации.
- п. 11. Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством.
- п. 12. Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Рост фазовых слоёв цинкового покрытия при 450 °С подчиняется разным кинетическим законам: $\delta(\text{FeZn}_{10})$ -фаза растёт по параболическому закону независимо от состава стали, а $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -фаза, определяющая толщину покрытия, на сталях с 0,04–0,51 масс. % Si растёт по смешанному механизму с отклонением от параболического закона в сторону линейного. Причиной является нарушение сплошности ζ -фазы вследствие трёхфазного равновесия с участием жидкого цинка, возникающего при образовании силицидов железа. Мерой перехода служит рост эффективного коэффициента взаимной диффузии в ζ -фазе на порядок относительно значения 2,2 мкм²/с для стали с 0,005 масс. % Si.
2. Легирование расплава 0,05 масс. % Ni снижает эффективный коэффициент взаимной диффузии в ζ -фазе в 3–4,5 раза и полностью

сглаживает пик Санделина на сталях с 0,06 масс. % Si при выдержке 3–5 мин, но не влияет на толщину покрытия при содержании кремния более 0,2 масс. %. Ограничение эффекта обусловлено тем, что ζ -фаза сохраняет структурный тип FeZn_{13} и принимает 0,26–0,44 масс. % Ni в подрешётку железа только при низком содержании кремния.

3. Покрытие, формирующееся в расплаве Zn-(5÷7) масс. % Al на сталях с 0,005–0,92 масс. % Si, при 390–450 °C представляет собой барьерный слой Fe_2Al_5 и Zn-Al эвтектику общей толщиной $10 \pm 2,3$ мкм, не зависящей ни от времени выдержки в интервале 1–8 мин, ни от содержания кремния; при температуре выше 480 °C барьер разрушается и развивается слоистая структура $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ с ростом толщины до 300 мкм. Реализация этого покрытия в периодическом погружном цинковании обеспечивается разработанным флюсом с хлоридом олова.
4. Формирование приповерхностного мартенситного слоя на стали с 0,6 масс. % Si плазменной или лазерной закалкой переводит формирование покрытия в режим, характерный для малокремнистых сталей: доля ζ -фазы снижается до 30–50 %, эффективный коэффициент взаимной диффузии уменьшается в 3 раза до $1,8 \text{ мкм}^2/\text{с}$ и теряет зависимость от времени, толщина покрытия снижается на 30–50 %.
5. При температуре цинкования 530–560 °C ζ -фаза не образуется, покрытие представлено смесью $\delta(\text{FeZn}_{10})$ - и $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ -фаз, и его толщина становится минимальной и практически не зависящей от содержания кремния в стали в диапазоне 0,01–0,72 масс. %, при этом покрытие сохраняет коррозионную стойкость и обеспечивает свинчиваемость резьбовых изделий.
6. Единым материаловедческим критерием управления толщиной горячего цинкового покрытия на сталях с 0–1 масс. % Si является контроль роста и морфологии ζ -фазы. Все исследованные способы воздействия сводятся к следующим механизмам: изменение морфологии ζ -фазы за счет присутствия в расплаве легирующих элементов и примесей или

изменением состояния поверхности стали; исключение ζ -фазы из фазового состава покрытия за счет формирования диффузионного барьера Fe_2Al_5 при легировании алюминием или повышением температуры расплава выше температуры её перитектического образования.

Степень обоснованности научных положений и достоверности полученных результатов исследований определяется применением современных методов исследования, использованием сертифицированного исследовательского оборудования, статистической обработкой экспериментальных данных и широкой апробацией результатов исследований. Предложенные решения научной проблемы не противоречат известным положениям физического материаловедения.

Степень апробации работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи "Физическое материаловедение", LXI Международная конференция, посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала "Актуальные проблемы прочности", (Тольятти, 2019); XXXX международная научно-практическая конференция: «Технические науки - от теории к практике» (г. Санкт-Петербурга, 2019); XXII Международная научно-практическая конференция "Металлургия: технологии, инновации, качество", (Москва, 2021); Двенадцатая Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов-2022", памяти академика Г.В. Курдюмова (Черноголовка, 2022); IX Всероссийская научно-техническая конференция "Климат-2024: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы" (ВИАМ, Москва, 2024); Международный Металлургический форум «Перспективы развития металлургических технологий, обеспечивающих повышение качества металлопродукции» посвященный 80летию ЦНИИЧЕРМЕТ им. Бардина (Москва, 2024); IV Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы защиты от коррозии нефтегазового оборудования и трубопроводов (Коррозия-2026)» (Уфа, 2026).

Публикации. Соискателем опубликовано после защиты кандидатской диссертации по теме докторской диссертации в период с 2017 по 2026 годы 40 работ. Основное содержание диссертации изложено в 1 монографии, 23 статьях, из которых 19 в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Scopus/Web of Science, а также 3 патентах РФ, 2 программах для ЭВМ и 11 тезисах докладов Международных семинаров, симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом многолетней исследовательской и преподавательской работы автора на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, а также по совместительству в АО «Завод Продмаш» в должности ведущего инженера-технолога. Диссертанту принадлежит основная роль в постановке цели, задач исследования, выборе путей и методов их решения. Все этапы экспериментальной работы проведены при непосредственном участии автора. Диссертантом лично проведен консолидированный анализ, интерпретированы результаты исследований, написаны статьи, подготовлены заявки на патенты.

Слова благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту, заведующему кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета, д.ф.-м.н., профессору Амосову Александру Петровичу, за научное руководство и всемерную поддержку на протяжении всех лет совместной работы. Автор выражает благодарность сотрудникам Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева к.т.н., доценту Мельникову Алексею Александровичу и д.т.н., заведующей кафедрой «Технология металлов и авиационное материаловедение» Носовой Екатерине Александровне за консультации и помощь в проведении структурных исследований; сотрудникам АО «Завод Продмаш» генеральному директору Макарову Георгию

Владимировичу, советнику генерального директора Чех Валентине Васильевне за предоставление экспериментальной площадки для получения образцов покрытий и отработки технологии горячего цинкования.

1 СТРОЕНИЕ И КИНЕТИКА РОСТА ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

1.1 Физико-химические условия образования цинкового покрытия

Горячее цинкование – это способ химико-термической обработки стали, заключающийся в погружении стальных изделий в цинковый расплав с целью получения на поверхности стали коррозионностойкого цинкового покрытия. Возможность образования покрытия при погружении изделия в расплав определяется в первую очередь возможностью смачивания и растекания расплава по поверхности стали. После этого рост покрытия описывается законами диффузии.

Смачивание – это межмолекулярное взаимодействие конденсированных фаз жидкости и твердого тела или двух несмешивающихся жидкостей. Растекание жидкости – это кинетический процесс установления гидродинамического равновесия жидкости на поверхности твердого тела, совпадающего, как правило, с установлением термодинамического равновесия [30]. Остановимся на этих явлениях подробнее.

Общеизвестно, что близость физико-химических свойств жидкой и твёрдой металлических фаз способствует повышению их взаимной растворимости и диффузионной подвижности, что, в свою очередь, сопровождается уменьшением межфазной энергии на границе раздела и улучшением условий смачивания и растекания расплава по поверхности твёрдого металла. Процессы растворения твердого тела при смачивании или образования поверхностного химического соединения будет ускорять процесс растекания жидкости по поверхности твердого тела особенно в первый момент контакта жидкости и твердого тела [30]. При возрастании тенденции металлов к образованию интерметаллидов в начальный период смачиваемость улучшается, а с течением времени взаимодействие твердой и жидкой фаз приводит к уменьшению смачиваемости [31].

Хорошо изучена кинетика растекания расплава чистого цинка по железу без примесей и легирующих элементов [32]. Кинетика смачивания и растекания

жидкого металла по поверхности твёрдой стали определяется величиной поверхностного натяжения, на которую влияют химический состав контактирующих фаз, качество поверхностной подготовки и тепловой режим процесса. Как показано в работе [31], с ростом концентрации кремния и углерода в стали начальная скорость смачивания снижается, и аналогичное действие оказывает легирование расплава алюминием.

В диапазоне температур горячего цинкования (450-650 °С) изменения в скорости смачивания и растекания становятся заметны на стадии 0,01-0,03 с: процесс замедляется в результате диффузии и формирования вблизи границы раздела жидкий цинк/сталь твердых интерметаллидов, а на следующей стадии 0,03-1,0 с скорости растекания и смачивания постоянны и очень малы [31].

Физико-химическим условием эффективного смачивания стальной поверхности цинковым расплавом является эффективная предварительная очистка стали от загрязнений и ржавчины, а также удаление тонких оксидных пленок с очищенной поверхности изделия. Состояние поверхности и ее микроструктура также оказывают влияние на формирование покрытия [33, 34]. Есть данные, что изменение шероховатости поверхности стали, связанное с ее шлифовкой, дробеструйной или пескоструйной обработкой, не влияет на скорость растекания цинка и величину угла смачивания [35, 36].

В отработанной и внедренной технологии получения цинкового покрытия на нелегированной стали для обеспечения контакта чистой стали и чистого расплава используется нанесение флюса $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, сухая пленка которого при контакте с цинковым расплавом преобразуется в гидрооксикислоту и удаляет тонкие пленки оксидов железа и цинка (рисунок 1.1) [37, 38].

Если цинковый расплав содержит добавку алюминия, то хлорид цинка участвует в образовании хлорида алюминия, гидрооксикислота не образуется, что снижает эффективность флюса, поэтому требуется разработка новых рецептов флюсов для легированных цинковых расплавов. Одним из решений при использовании цинкового расплава с алюминием является предварительное

нанесение на сталь гальванических покрытий из меди [39, 40] или никеля [41-43] для защиты поверхности от окисления.

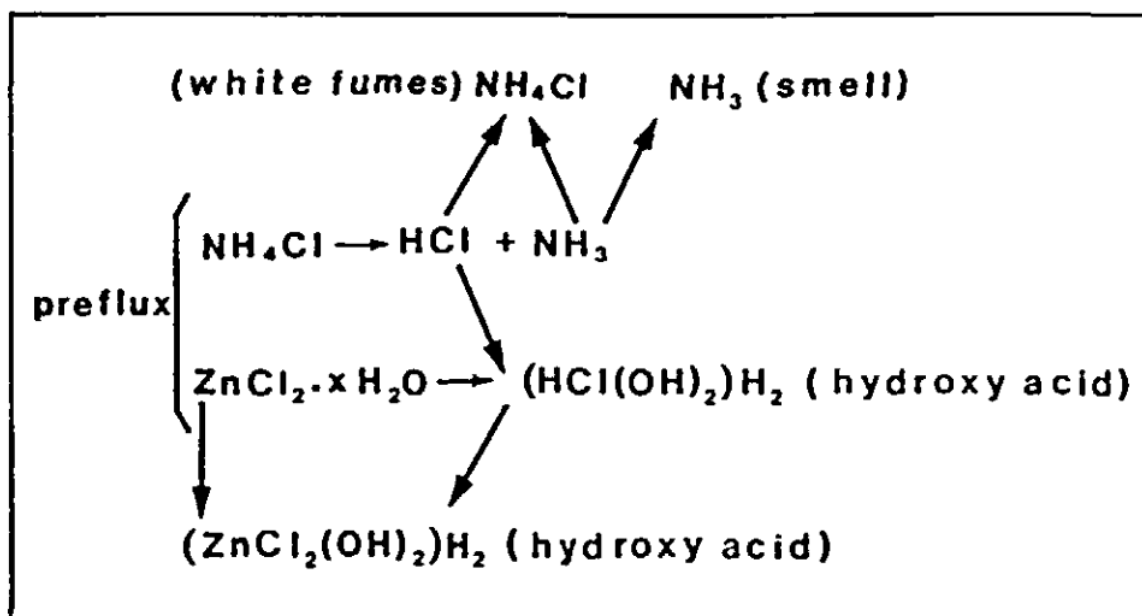


Рисунок 1.1 – Химические реакции разложения пленки флюса $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ при горячем цинковании [37]

Технологически стадия флюсования значительно дешевле и проще предварительного нанесения гальванических покрытий, поэтому актуальным остается вопрос разработки новых составов флюсов для легированных расплавов цинка, плохо смачивающих стальную поверхность [44-46].

При контакте чистой поверхности стали с цинковым расплавом начинается процесс взаимной диффузии железа и цинка с образованием на поверхности диффузионного покрытия.

Диффузия представляет собой спонтанное перемещение атомов, ионов, молекул или радикалов в среде с неравномерным распределением концентраций. Диффузия направлена на достижение равновесия концентраций. Перенос диффундирующих веществ может происходить под воздействием разных неоднородных физических полей. Диффузионные процессы связаны как с

физической кинетикой, так и с механизмами равновесной сорбции и растворения [47].

По своему механизму диффузия бывает атомная и реакционная. В процессе атомной диффузии сохраняется кристаллическая решетка металла растворителя, атомы диффундирующего вещества перемещаются в пределах одной фазы, образуя твердые растворы. Коэффициент диффузии является фундаментальной кинетической характеристикой процесса формирования покрытия на стали, определяя скорость и толщину образования слоя [48, 49]. В процессе реакционной диффузии происходит образование новых фаз, характеризующихся отличной от основного металла кристаллической решеткой, имеющих индивидуальную химическую формулу. Образующиеся интерметаллидные слои формируются в соответствии с диаграммой состояния взаимодействующих компонентов [12].

Процесс реакционной диффузии состоит из двух стадий, согласно схеме взаимодействия по Бугакову [12]:

1. Возникновение фазы путем реакции на поверхности;
2. Рост фазы вследствие диффузии.

Каждой из этих стадий процесса соответствует своя скорость. Для первой, «реакционной», стадии процесса — это будет скорость реакции на поверхности, определяющаяся условиями возникновения и протекания этой реакции, в частности, температурой, теплотой образования, структурой подложки и т. д. Скорость второй стадии процесса определяется коэффициентом диффузии, который в данном случае находят из закона увеличения толщины слоя.

Впервые данное уравнение было получено А. Эйнштейном в 1905 г. и получило название **параболический закон роста диффузионного слоя** — это зависимость толщины слоя от времени, при которой толщина растёт пропорционально квадратному корню из времени [52] :

$$x = k\sqrt{t} \quad (1.1)$$

или в квадратичной форме:

$$x^2 = k_p \cdot t \quad (1.2)$$

где:

x — толщина диффузионного слоя (или оксидной плёнки), мкм

t — время процесса, с

k или k_p — параболическая константа роста (зависит от температуры и коэффициента диффузии).

Параболический закон выполняется, если скорость процесса контролируется диффузией компонентов через уже образовавшийся слой.

Если в процессе диффузии образуется одно или несколько интерметаллидных соединений, в виде резко ограниченных слоев, то с течением времени каждый из этих слоев растет с различной скоростью [50].

Коэффициент диффузии определяет скорость диффузии как количество вещества, проходящего в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м²) при градиенте концентрации, равном единице.

Коэффициент диффузии определяется не только свойствами самого диффузанта, но и свойствами остальных компонентов системы. Тогда вместо коэффициента диффузии D следует использовать коэффициент взаимной диффузии (кросс-диффузии) $\tilde{D}$.

Коэффициент диффузии зависит от температуры, что описывается законом Аррениуса:

$$D(T) = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{RT} \right\}, \quad (1.3)$$

где:

D_0 — предэкспоненциальный (частотный) множитель, м²/с;

E_D — энергия активации, Дж;

R — газовая постоянная, Дж/(моль*К);

T — абсолютная температура, К

По Френкелю [7] коэффициент диффузии описывается следующим выражением:

$$D = A e^{-Q/RT}, \quad (1.4)$$

где:

A – предэкспоненциальный фактор, не зависящий от температуры, $\text{м}^2/\text{с}$;

Q – теплота диффузии (теплота разрыхления решетки), Дж;

R – газовая постоянная, Дж/(моль*К);

T – абсолютная температура, К

Процессы взаимной диффузии протекают в бинарных и многокомпонентных системах при наличии пространственной неоднородности их химического состава. Второй закон Фика в общем виде описывает процесс нестационарной диффузии, когда концентрация диффундирующего вещества в любой точке твердого тела изменяется в зависимости от времени. В одномерном случае, когда концентрация изменяется в направлении только одной оси x , уравнение второго закона Фика имеет вид [47]

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right) \quad (1.5)$$

где:

C – концентрация диффузанта, масс. %

x – координата оси, по которой изменяется концентрация диффундирующего вещества, м

$\tilde{D}$ – коэффициент взаимной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$

τ – время, с.

Уравнение (1.5) является основным уравнением, описывающим перераспределение состава в бинарной системе в пространстве и во времени в результате взаимной диффузии.

Ключевым параметром, определяемым экспериментально для процессов взаимной диффузии между металлами и сплавами, служит коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$, отражающий интенсивность перераспределения элементов в бинарных системах [51]. Для решения диффузионного уравнения необходимо

сформулировать начальные и граничные условия; начальные фиксируют концентрационное поле в теле в начальный момент времени.

$$C(x,y,z,0)=f(x,y,z), \quad (1.6)$$

Начальное пространственное распределение концентрации $C(x,y,z,0)$ может иметь произвольный вид, однако на практике его чаще всего задают либо постоянным, либо нулевым.

Граничные условия описывают диффузионное взаимодействие тела с внешней средой на его границах в любой момент времени и могут формулироваться различными способами. В типичных задачах диффузии задают либо значения концентрации на границах диффузионной области: $C(0, 0, 0, \tau)$ и $C(L_x, L_y, L_z, \tau)$, либо потоки на тех же границах: $\frac{\partial C(0,0,0,\tau)}{\partial \tau}$ и $\frac{\partial C(L_x,L_y,L_z,\tau)}{\partial \tau}$.

Существуют граничные условия 1, 2, 3, 4 родов. При граничных условиях 1 рода на поверхности тела задается значение концентрации диффундирующего вещества, которое в простейшем случае является постоянной величиной во времени C_n . Если начальное значение концентрации диффундирующего вещества в теле было величиной одной и той же по всему объему тела $C_0 \geq 0$ и меньшей, чем C_n , то начинается процесс диффузии вещества в тело, который описывается дифференциальным уравнением (1.4). При постоянном значении коэффициента диффузии $\tilde{D}$ и полной взаимной растворимости диффузанта (компонента В) в твердом теле (компоненте А) и компонента А в В без образования фаз химических соединений компонентов, решение уравнения (1.5) для полубесконечного тела $0 \leq x < \infty$ при указанных выше начальном и граничном условиях будет иметь вид

$$\frac{C(x,\tau)-C_0}{C_n-C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}\tau}}\right) \quad (1.7)$$

где

$C=C(x,\tau)$ – значение концентрации в момент времени x в момент времени τ ;

$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}\tau}}\right)$ – функция ошибок.

Величина $\frac{C(x,\tau)-C_0}{C_{\pi}-C_0}$ является относительной концентрацией, при $C_0=0$ она характеризует отношение концентрации $C(x,\tau)$ к заданной концентрации на поверхности тела C_{π} . Вблизи поверхности тела $x=0$ относительная концентрация близка к единице, вдали приближается к нулю (рисунок 1.2) [47].

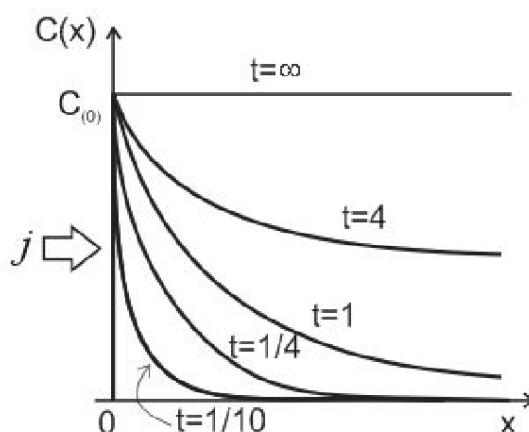


Рисунок 1.2 – Диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело

За толщину диффузионного слоя принимают значение X , при котором величина относительной концентрации принимает малые значения, в том числе значение 0,01, то есть составляет всего 1% от значения на поверхности, когда подавляющее большинство диффундирующих частиц расположено позади фронта диффузии. Это происходит, когда функция ошибок принимает значение 0,99 при значении аргумента $\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}\tau}} \approx 2$, откуда для полной толщины диффузионного слоя получаем значение

$$X \approx 4\sqrt{\tilde{D}\tau} \quad (1.8)$$

где X – глубина диффузионного слоя, см.

Для одномерной диффузии в кубических кристаллах среднее значение величины $\bar{X}$.

$$\bar{X} \approx \sqrt{6\tilde{D}\tau} \quad (1.9)$$

Величина $\sqrt{\tilde{D}\tau}$ обычно интерпретируется как характерный диффузионный путь, то есть как среднее расстояние, на которое смещается диффундирующая

частица за время наблюдения τ . Соотношение (1.8) применимо как для оценки протяжённости диффузионной зоны (прямая задача теории диффузии), так и для расчёта коэффициента диффузии по экспериментально установленному положению границы диффузионного фронта — что соответствует обратной задаче феноменологической теории.

В ситуациях, когда компоненты A и B , образующие диффузионную бинарную пару, не характеризуются полной взаимной растворимостью, то есть когда их равновесная фазовая диаграмма содержит промежуточные фазы — химические соединения исходных элементов, — атомная диффузия в каждой из фаз продолжается вплоть до достижения концентрационных пределов растворимости (рисунок 1.3а). При этом в диффузионной зоне такой бипары могут сформироваться одна или несколько новых фаз, кристаллически отличающихся от исходных. Профиль концентрации вдоль сечения диффузионного слоя в условиях реакционной диффузии приобретает ступенчатый характер: скачки концентрации наблюдаются на границах перехода между различными фазами и соответствуют при данной температуре границам двухфазных областей на равновесной диаграмме состояния (рисунок 1.3б).

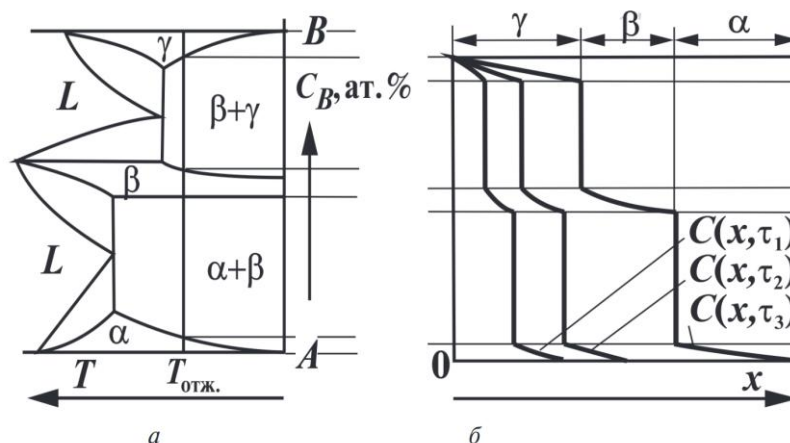


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы А-В (а) и кривые распределения концентрации элемента «В» по глубине диффузионной зоны в различные моменты времени отжига бипары из элементов А и В ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$) при температуре отжига $T_{отж}$ (б)

Следовательно, в диффузионном слое формируются однофазные зоны, отвечающие изотермическому сечению диаграммы при температуре отжига бипары. При этом очерёдность появления фаз по мере изменения химического состава в ходе диффузии полностью соответствует последовательности их расположения на фазовой диаграмме [52].

В таком случае необходимо использовать граничные условия 4-го рода – условия на поверхности контакта двух твердых тел (фаз). Здесь учитывается массообмен на поверхности соприкасающихся твердых тел (фаз), и граничные условия принимают вид [47]:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 C_1 = \Gamma_2 C_2 \\ -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial n} \Big|_{x=\Sigma} = -D_2 \frac{\partial C_2}{\partial n} \Big|_{x=\Sigma} \end{aligned} \quad (1.10)$$

где:

Γ_1 и Γ_2 – константы растворимости,

C_1 и C_2 – концентрации диффузанта в разных телах (фазах);

D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии диффузанта в соприкасающихся телах (фазах) 1 и 2, соответственно.

$\frac{\partial}{\partial n}$ – означает дифференцирование вдоль нормали к поверхности раздела.

Первое уравнение позволяет задать разрывы концентрационного поля, а второе определяет закон сохранения вещества на поверхности соприкосновения двух фаз, а именно что потоки вещества на границе с обеих сторон должны быть равны друг другу. Граничные условия 4-го рода позволяют решать задачи стационарной и нестационарной диффузии в многослойных и многофазных телах.

Уравнение баланса масс на границе соприкосновения двух фаз α и β для реакционной диффузии, протекающей в одном направлении (рисунок 1.4), имеет вид [52]:

$$(C_\alpha^\beta - C_\beta^\alpha) \frac{dx}{d\tau} = D_\alpha \frac{\partial C_\alpha(x, \tau)}{\partial x} - D_\beta \frac{\partial C_\beta(x, \tau)}{\partial x} \quad (1.11)$$

где C_α^β и C_β^α — концентрации элемента В на межфазной границе, соответственно, со стороны α - и β -фазы;

D_α и D_β — коэффициенты диффузии элемента В, соответственно, в α - и β -фазах.

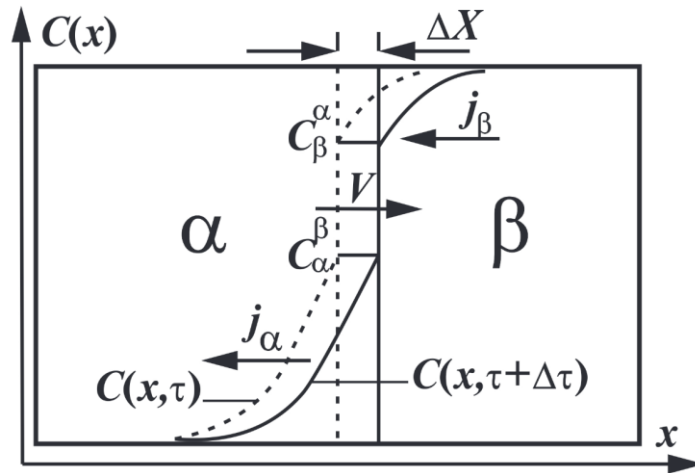


Рисунок 1.4 – К выводу уравнения баланса масс

Модифицированное решение уравнения (1.6) может быть применено для моделирования практически значимых задач реакционной диффузии, в частности, при определении толщины диффузионных фазовых слоев, формирующихся на поверхности изделия в ходе химико-термической обработки (ХТО). Такое применение становится возможным при соблюдении двух предположений: во-первых, коэффициенты диффузии компонентов не зависят от концентрации; во-вторых, обрабатываемое изделие считается достаточно массивным, что позволяет рассматривать его как полубесконечное тело, а межфазные границы — как плоские поверхности.

В этом случае решение задачи нахождения многофазной реакционной диффузии $C_i(x, \tau)$ с координатами межфазных границ $X_i(\tau)$ определяется системой уравнений:

$$c_i(x, \tau) = C_i^{i-1} - (C_i^{i-1} - C_i^{i+1}) \left(\frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_i\tau}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{i-1}}{\sqrt{D_i}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{k_i}{\sqrt{D_i}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_{i-1}}{\sqrt{D_i}}\right)} \right) \quad (1.12)$$

$$X_i(\tau) = 2k_i\sqrt{\tau}, \quad (1.13)$$

где

k_i — константа параболического роста i -той фазы,

i — номер фазы или межфазной границы (1, 2, ... n), считая, что поверхность изделия, подвергаемого ХТО, — граница раздела материала — внешняя среда имеет номер «0»;

C_0^I — концентрация диффундирующего элемента на поверхности материала (граничное условие);

C_I^0 — исходная концентрация диффундирующего элемента в материале (начальное условие);

начальные условия (при $\tau = 0$): $C(x=0,0)=C_0^I$; $C_i(x>0,0)=C_I^0$; $X_i(0) = 0$.

граничные условия: $C(x=0,\tau)=C_0^I=const$; $C_i(X_i-0,\tau)=C_i^{i+1}=const$;

$C_i(X_i+0,\tau)=C_{i+1}^i=const$; $C_i(\infty,\tau)=C_I^0=const$ или $\frac{\partial Cn(\infty,\tau)}{\partial x} = 0$.

Для определения констант k_i выражения (1.12) и (1.13) последовательно подставляются в уравнения типа (1.9) для каждой i -й межфазной границы. В результате формируется система, содержащая $(n-1)$ трансцендентных уравнений; её решение позволяет вычислить параболические константы роста k_i для каждой из i фаз. После нахождения k_i в любой момент времени τ становятся доступными координаты межфазных границ $X_i(\tau)$ согласно (1.13), а также распределение концентрации диффундирующего элемента по координате x в соответствии с (1.12). Таким образом решается прямая задача теории диффузии, связанная с расчётом диффузионной области.

В случае обратной задачи — определения коэффициентов диффузии — применяются различные вычислительные подходы, основанные на экспериментально установленном положении диффузионных фронтов для каждой фазы (границ диффузионных областей) [51].

В *методе вероятностной диаграммы* используются решения диффузионных задач (1.5) и (1.10) с функцией ошибок $erf(Z)$, где

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}\tau}}, \quad (1.14)$$

Z – аргумент функции ошибок.

В простейшем случае химико-термической обработки стали – цементации – с допущениями, при которых справедливо решение диффузионной задачи (1.5), из эксперимента для каких-то величин расстояния от поверхности x и времени τ определяют отношение

$$(C(x, \tau) - C_0)/(C_{\text{п}} - C_0), \quad (1.15)$$

а по нему из решения (1.5) находят значение функции ошибок:

$$\operatorname{erf}(Z) = 1 - \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_{\text{п}} - C_0} \quad (1.16)$$

По этому значению из таблицы функции ошибок находят значение аргумента функции ошибок Z . По известным значениям x , τ , Z из формулы (1.12) легко вычисляют величину коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$:

$$\tilde{D} = \frac{x^2}{4\tau Z^2} \quad (1.17)$$

Для определения коэффициента взаимной диффузии нет необходимости располагать полной концентрационной кривой $C(x, \tau)$, полученной в ходе эксперимента. Достаточно измерить значения $C(x, \tau)$ в нескольких точках по координате x при известной длительности отжига τ , после чего усреднить полученные результаты. В случае многофазных систем, когда в диффузионной зоне бинарной пары формируется несколько слоёв, для расчёта коэффициентов взаимной диффузии применим **метод Матано — Больцмана** [52].

Математическая сущность данного подхода заключается в следующем: если начальные и граничные условия диффузионной задачи допускают выражение через новую переменную $\lambda = x/\sqrt{\tau}$ (подстановка Больцмана), то решение также является функцией этого аргумента и оказывается единственным. Данный метод позволяет восстановить концентрационную зависимость коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}(C)$ по экспериментальной кривой $C(x, \tau)$ в случае непрерывного начального распределения.

Для осуществления вычисления необходимо определить плоскость начала отсчета, которую называют плоскостью Матано. Она представляет собой плоскость равенства потоков в прямом и обратном направлениях. Уравнение плоскости Матано имеет вид:

$$-\frac{1}{2\tau} \int_{C_1}^{C_2} x dC(\lambda) = 0 \quad (1.18)$$

$$X_M = \frac{1}{c' - c''} \int_{c''}^c x dc \quad (1.19)$$

Коэффициент взаимной диффузии рассчитывается по формуле:

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2\tau} \left(\frac{\partial x}{\partial c} \right)_c \int_{c''}^c (x_M - x) dc \quad (1.20)$$

Для фактической оценки $\tilde{D}$ по всему интервалу концентраций необходимо иметь возможность оценивать в этом интервале производную $\frac{\partial x}{\partial c}$ и интеграл вида $\int x(c) dx$. Это значит, что экспериментально получаемую кривую $c(x)$ нужно аппроксимировать аналитической кривой, что представляет значительные трудности. Поэтому Матано предложил находить величины, входящие в (1.19) и (1.20) графически. Действительно, если определять $\frac{\partial x}{\partial c}$ и $\int_{c''}^c (x_M - x) dc$ для некоторой концентрации c путем графического дифференцирования и интегрирования, то при известном времени τ из выражения (1.20) легко вычислить $\tilde{D}$ для рассматриваемой концентрации c (рисунок 1.5).

Повторив описанные операции для ряда концентраций, можно определить и концентрационную зависимость коэффициента взаимной диффузии. Этот метод называют графическим методом Матано [51].

Метод Хоймана является обобщением метода Матано на случай многофазной системы, он позволяет рассчитать концентрационную зависимость $\tilde{D}(c)$ для всех фаз, образующихся в диффузионной зоне. Использование метода Хоймана-Матано подразумевает выполнение допущения о квазиравновесности

процесса. Совпадение концентраций на границах фаз в диффузионной зоне со значениями тех же величин, найденными по равновесной диаграмме состояний, служит косвенным подтверждением квазиравновесности процесса взаимной диффузии.

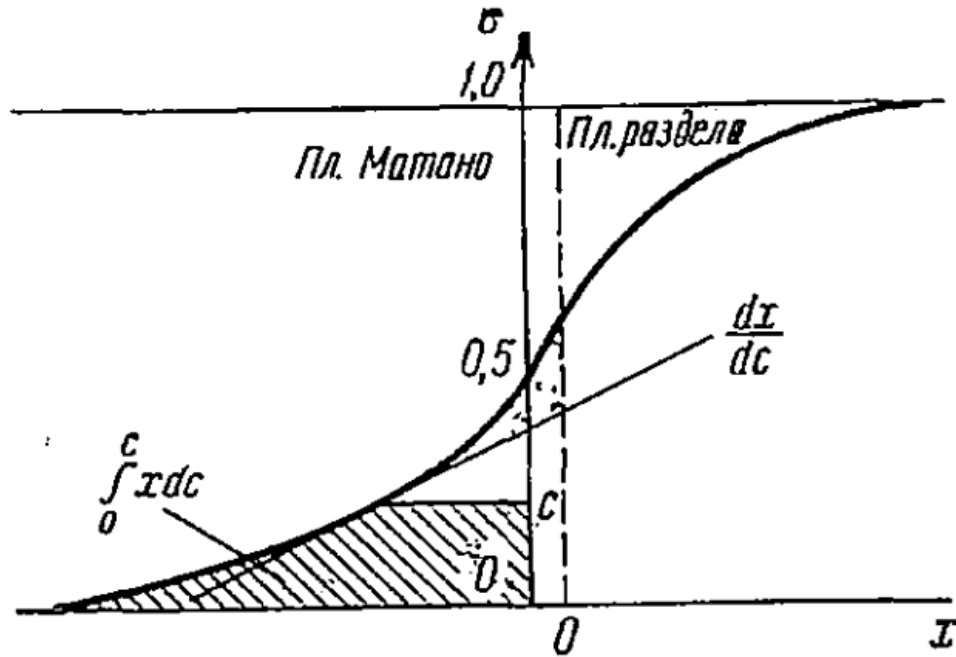


Рисунок 1.5 - Схема, иллюстрирующая графический расчет $\tilde{D}$

Для проведения расчетов концентрационная кривая представляется, как кусочно-непрерывная функция, интегрируемая и дифференцируемая при всех значениях концентрации внутри фаз (рисунок 1.6) [51].

Также для простоты расчетов Хойман допустил линейное изменение концентрации компонента внутри каждой фазы, образующейся при взаимной диффузии. Тогда производную в формуле (1.20) можно заменить на:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (1.21)$$

где

Δc – разность концентраций границ исследуемой фазы;

Δx – ширина исследуемой фазы.

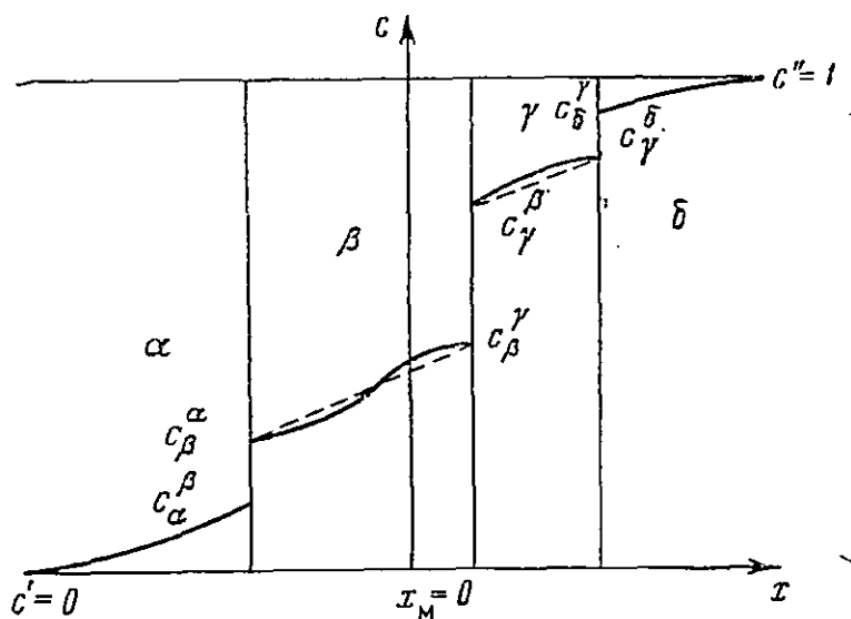


Рисунок 1.6 - Концентрационная кривая при диффузии в многофазной системе

В литературных источниках есть некоторые данные о диффузионном взаимодействии чистых металлов - железа и цинка. Так известно, что при температуре цинкования ($465\text{ }^{\circ}\text{C}$) коэффициент диффузии железа в жидком цинке составляет $D_{\text{Zn(L) Fe}} = (9,8 \pm 0,1) \times 10^{-10} \text{ (м}^2/\text{с)}$ [53]. Также есть данные по коэффициенту диффузии для железоцинковых фаз, полученных при отжиге диффузионной пары железо-цинк в течение 300 ч, рассчитанные по уравнению Аррениуса (1.1), которые приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Коэффициенты взаимной диффузии в ζ и δ фазах Fe-Zn пар, отожженных при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 30 ч. [54]

Фаза (формула)	Содержание Fe, масс. %	$D \cdot 10^{-13} \text{ (м}^2/\text{с)}$
$\zeta \text{ (FeZn}_{13}\text{)}$	6,5	11,7
$\delta_p \text{ (FeZn}_{10}\text{)}$	7,9	5,2
$\delta_k \text{ (FeZn}_7\text{)}$	10,5	6,8

Вместе с тем, в доступной литературе отсутствуют количественные данные о коэффициентах взаимной диффузии в фазах цинкового покрытия,

формирующегося на сталях с различной концентрацией кремния в условиях кратковременного погружения в расплав, а также для расплавов, легированных дополнительными элементами.

Таким образом, процесс взаимодействия стали с жидким цинком на начальной стадии включает растекание расплава и смачивание им твёрдой поверхности. Вслед за этим происходит формирование интерметаллидных слоёв покрытия, которые развиваются в результате реакционной диффузии. Изучение кинетики указанного процесса (его развития во времени) опирается на возможность экспериментального определения коэффициентов взаимной диффузии, поскольку именно они определяют скорость роста каждой из образующихся фаз.

Физико-химические условия формирования покрытия задаются совокупностью ключевых параметров: химическим составом стали, состоянием её поверхности (чистота и шероховатость), наличием легирующих добавок в цинковом расплаве и температурой последнего. Систематический анализ и регулирование перечисленных факторов являются основой для эффективного управления технологией горячего цинкования, а также для прогнозирования структурных характеристик и эксплуатационных свойств покрытия.

1.2 Диаграмма железо-цинк

Диаграмма состояния Fe-Zn дает максимально полное представление об образующихся твердых растворах и интерметаллидах, которые наблюдаются в покрытии, образующемся на стали при погружении ее в цинковый расплав.

Фазовые превращения между железом и цинком, происходящие при горячем цинковании хорошо изучены. Благодаря обширным исследованиям и сотрудничеству, в научном сообществе существует единодушный консенсус относительно равновесия фаз, составляющих эту систему, что подтверждается многочисленными источниками [55-61].

Диаграмма состояния бинарной системы Fe-Zn по данным на 1993 год [62] представлена на рисунке 1.7.

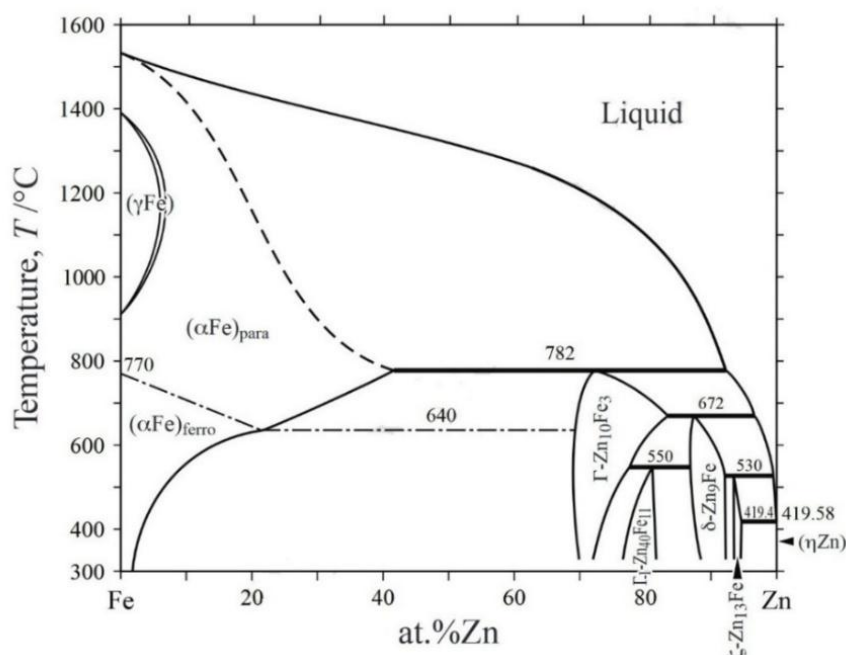


Рисунок 1.7 - Диаграмма состояния системы Fe-Zn 1993 год [62]

В данной системе возможно образование твердых растворов и нескольких интерметаллидов, имеющих определенное кристаллическое строение, химическую формулу и диапазоны растворимости основных компонентов. Кристаллические структуры и стехиометрические соотношения железоцинковых фаз приведены в таблице 1.2 [63].

Таблица 1.2 - Кристаллические структуры и стехиометрические соотношения железоцинковых фаз

Фаза	Формула	Символ Пирсона	Пространственная группа	прототип	источник
αFe	(Fe, Zn)	cI2	Im3m	W	[62] [64] [65]
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀ Fe ₄ Zn ₉	cI52	I43m	Γ-Cu ₅ Zn ₈	[62] [66] [65]
Γ ₁	Fe ₁₁ Zn ₄₀	cF408	F43m	Fe ₁₁ Zn ₄₀	[62] [67]
δ _{1k}	FeZn ₇	В 3 раза больше, чем δ _{1p}			[62]
δ _{1p}	FeZn ₁₀ Fe ₁₃ Zn ₁₂₆	hP556	P6 ₃ /mmc	FeZn ₁₀	[68] [56]
ζ	FeZn ₁₃	mC28	C2/m	FeZn ₁₃	[69] [70]

				CoZn ₁₃	
ηZn	(Zn, Fe)	hP2	P6 ₃ /mmc	Mg	[62]

Уточненные на 2018 год данные по растворимости компонентов показаны на рисунке 1.8 [55].

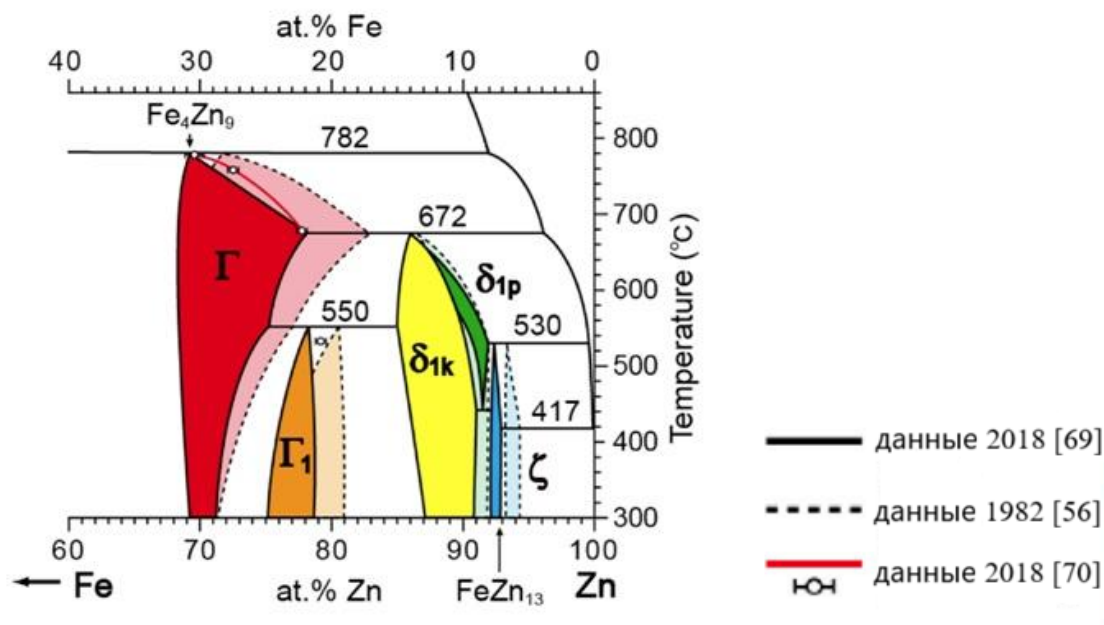


Рисунок 1.8 - Диаграмма состояния системы Fe-Zn 2018г [55]

(Сплошная черная линия – данные 2018 [63], Пунктирная – данные 1982 [58],
Сплошная красная – данные 2018 [71])

В поверхностной зоне образуется твердый раствор цинка в α-железе. Затем αFe взаимодействует с расплавом цинка с образованием Γ-фазы по перитектической реакции:



Эта фаза наиболее твердая и наиболее хрупкая, ее плотность составляет 7,36 г/см³.

Фаза Γ взаимодействует с расплавом с образованием δ-фазы по перитектической реакции:



Фаза δ разделяется на упорядоченную δ_k и разупорядоченную δ_p . Преобразование упорядоченная/разупорядоченная происходит с уменьшением температуры при примерно 652 °C [63].

Также наблюдается эвтектоидная реакция при 450 ± 5 °C:

$$\delta_{lp} = \delta_{lk} + \zeta \quad (1.24)$$

Стехиометрический состав δ -фазы соответствует формуле FeZn_{10} , кристаллическая решетка гексагональная, плотность 7,24–7,25 г/см³.

Фаза Γ_1 образуется по перитектоидной реакции при 550 °C:

$$\Gamma + \delta = \Gamma_1 \quad (1.25)$$

По перитектической реакции при температуре 526°C образуется ζ -фаза:

$$\delta + L = \zeta \quad (1.26)$$

Стехиометрический состав ζ -фазы соответствует формуле FeZn_{13} , плотность составляет 7,18 г/см³. Чаще всего ζ -фаза имеет столбчатое строение, ее кристаллиты имеют форму дендритов, вытянутых в направлении теплоотвода, т. е. к поверхности покрытия.

При температуре 419,5 °C происходит образование эвтектики из оставшейся жидкой фазы:

$$L = \zeta + \eta(\text{Zn}) \quad (1.27)$$

Верхний слой покрытия фактически соответствует составу расплава цинка. Твердый раствор железа в цинке - η -фаза представляет собой практически чистый цинк, так как предельная растворимость железа в цинке при комнатной температуре составляет 0,008 масс. % [72]. Каждый из интерметаллидных слоев обладает уникальными свойствами и характеристиками (таблица 1.3), играя важную роль в обеспечении целостности и коррозионной стойкости оцинкованной стали [73-75].

Таблица 1.3 - Данные по микротвердости интерметаллидов после отжига, нагрузка 10 г, выдержка 10 с [76]

Фаза	Γ	Γ_1	δ_{lk}	δ_{lp}	ζ
HV _{0,01}	383-480	580-587	392-525	374-394	280-298

В типичном случае микроструктура цинкового слоя, формирующегося при погружении чистого железа в расплав цинка при температуре 450 °С, содержит основные интерметаллидные фазы системы Fe–Zn в соответствии с равновесной диаграммой состояния: α -фазу, Γ -фазу, δ -фазу, ζ -фазу и η -фазу. Порядок их последовательного расположения по направлению от стальной подложки к наружной поверхности покрытия схематически представлен на рисунке 1.9 [72].

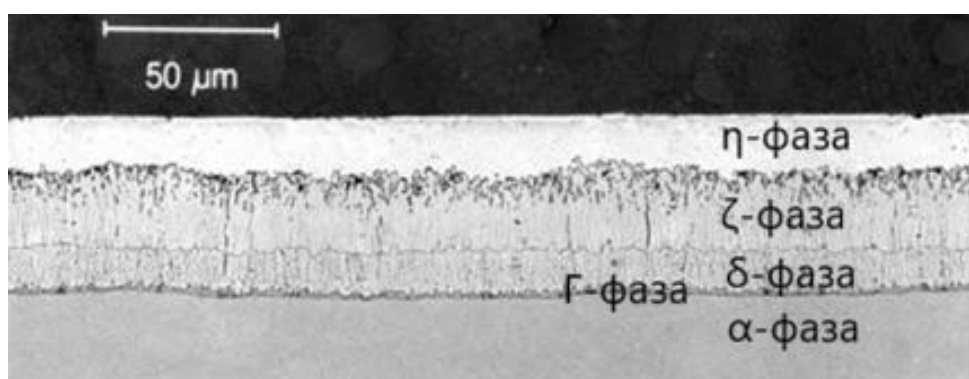


Рисунок 1.9 - Схема расположения фаз цинкового покрытия:

α -фаза, Γ -фазы, δ -фаза, ζ -фаза и η -фаза [72]

Структурные характеристики интерметаллидных слоёв, а также их толщина могут существенно варьироваться в зависимости от ряда технологических и материаловедческих факторов. К их числу относятся химический состав стали и цинкового расплава, состояние поверхности (степень её чистоты и шероховатости), температура жидкой ванны и длительность пребывания изделия в расплаве.

1.3 Влияние химического состава стали на образование цинкового покрытия на стали

Влияние кремния.

В промышленной практике горячему цинкованию подвергаются стали самого различного химического состава, содержащие как примесные, так и легирующие компоненты. При этом элементный состав стали в значительной мере определяет характер взаимодействия между железом и цинком.

Систематизированные сведения о влиянии химического состава стали на процесс оцинкования обобщены в работе [77]. Среди всех легирующих элементов наиболее сильное воздействие на технологию горячего цинкования оказывает кремний. Он часто содержится в сталях, как результат процесса раскисления, а также как дешевый упрочняющий элемент в низколегированных конструкционных сталях марок 30ХГСА, 09Г2С, 10ХСНД и др. В TRIP-сталях кремний является основным легирующим элементом, который позволяет сохранять в структуре переохлажденный аустенит при относительно низком содержании углерода [78]. Добавки кремния способствуют обогащению переохлажденного аустенита углеродом и, таким образом, влияют на стабильность аустенита, что приводит к увеличению количества метастабильного аустенита [79].

Влияние кремния, содержащегося в стали, на морфологию цинкового покрытия впервые было замечено R.W. Sandelin [13]. Затем исследования были продолжены многими научными группами [80]. На данный момент стали делят на 4 типа с точки зрения влияния кремния на формирование цинкового покрытия:

- сталь с низким содержанием кремния (кипящая сталь) $<0,03$ масс. %,
- сталь с содержанием кремния в «диапазоне Санделина» (по RW Sandelin), то есть (от 0,03 до 0,12 масс. %),
- сталь в «диапазоне Себисти» (по JJ Sebisty), то есть от 0,15 до 0,25 масс. %),
- сталь с высоким содержанием кремния ($> 0,25$ масс. %).

Стали с содержанием кремния от 0,03 до 0,12 масс. % часто называют «реакционными», а скачок толщины покрытия, характерный для этих сталей, получил название «пик Санделина» (рисунок 1.10) [81].

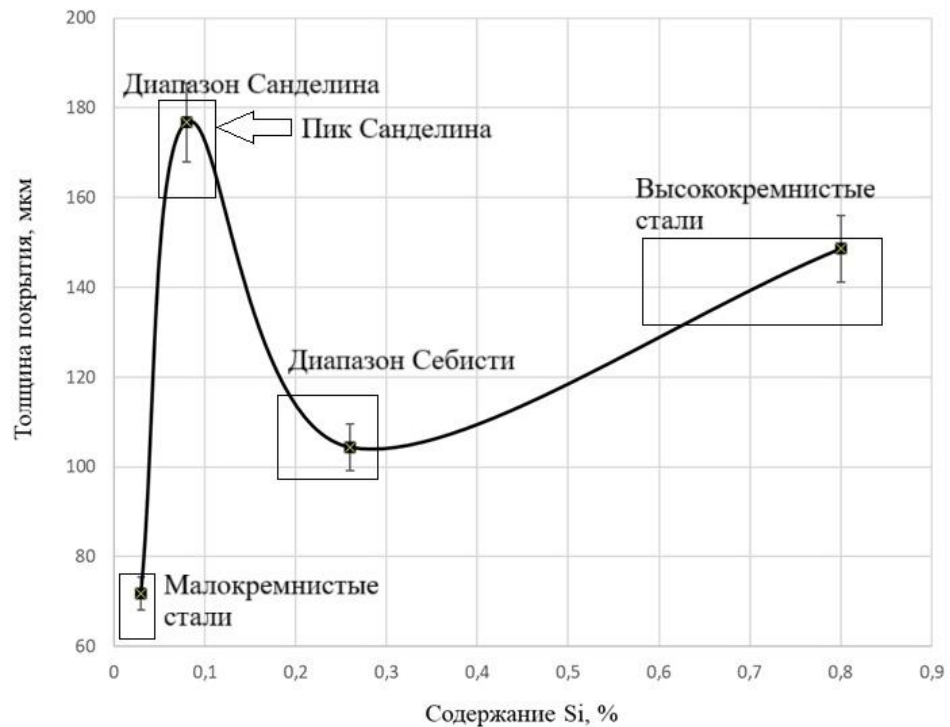


Рисунок 1.10 – Влияние кремния в стали на общую толщину цинкового покрытия

В рамках моих предшествующих научных работ проведено детальное изучение влияния кремния, присутствующего в стали, на толщину, микроструктурное строение, фазовый состав и физико-механические параметры цинкового покрытия [82]. Установлено, что кинетика роста покрытия определяется его фазовым составом, а именно — развитием ζ -фазы. Для стали с низким содержанием кремния (Ст3кп, $\text{Si}=0,01$ масс. %) характерно равномерное по толщине покрытие, состоящее из слоёв δ -, ζ - и η -фаз (рисунок 1.11а). На стали Ст3сп, относящейся к «санделиновскому» интервалу ($\text{Si} = 0,08$ масс. %), выявлены особенности строения ζ -фазы: её дендриты характеризуются неодинаковой толщиной и на отдельных участках достигают поверхности покрытия (рисунок 1.11б). В покрытии на стали 20 ($\text{Si} = 0,21$ масс. %) ζ -фаза приобретает крупнокристаллическое строение и занимает примерно половину общей толщины покрытия (рисунок 1.11в). На стали с высоким содержанием кремния 09Г2С ($\text{Si} = 0,62$ масс. %) покрытие на 80–90 % состоит из крупных кристаллов ζ -фазы, при этом η -фаза на его поверхности не обнаруживается (рисунок 1.11г) [83–87].

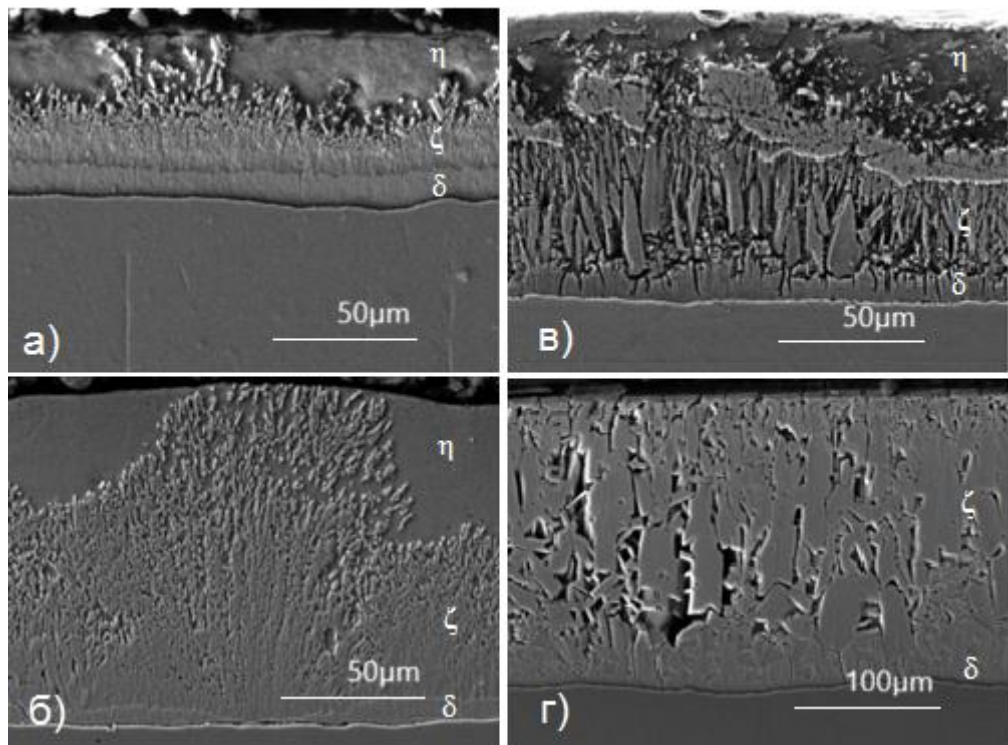


Рисунок 1.11 - Микроструктура покрытий ($T_{\text{ц}}=450^{\circ}\text{C}$, $\tau=120$ сек):

- а) СтЗкп (0,01 масс. %Si); б) СтЗпс (0,08 масс. %Si);
 в) сталь 20 (0,21 масс. %Si); г) 09Г2С (0,62 масс. %Si)

В ζ -фазе между кристаллитами наблюдаются поры, расчеты показали, что пористость покрытий на всех исследуемых сталях составляет менее 5%. Результаты измерения микротвердости показали, что δ -фаза более твердая и хрупкая, а η -фаза более пластичная структурная составляющая покрытия [88].

Влияние фосфора.

В нелегированных сталях фосфор присутствует как вредная примесь. В случае погружного цинкования принято считать, что фосфор, как и кремний, увеличивает скорость растворения железа в цинковом расплаве, что приводит к образованию более толстого покрытия с преобладанием ζ -фазы. Эта проблема наблюдалась в основном при непрерывном цинковании листового проката в расплаве цинка с добавлением алюминия. Однако было признано, что негативное влияние кремния на цинковое покрытие перевешивает негативное влияние фосфора. Поэтому были установлены эмпирические зависимости, суммирующие отрицательное влияние на формирование покрытия обоих элементов при

непрерывном горячем цинковании. Они получили название «кремниевый эквивалент» [89]. Уравнение (1.28) представляет зависимость, ограничивающую максимальные уровни кремния и фосфора для холоднокатаной стали для получения высококачественного покрытия. Уравнение (1.29) представляет то же самое для горячекатаных листов (единичное представление отдельных элементов в сталях дано в масс. %) [90].

$$\text{Si} < 0,03 \text{ и } \text{Si} + 2,5 \text{ P} < 0,04 \quad (1.28)$$

$$\text{Si} < 0,02 \text{ и } \text{Si} + 2,5 \text{ P} < 0,09 \quad (1.29)$$

Влияние содержания фосфора на состав и толщину цинкового покрытия активно обсуждалось в профессиональных кругах применительно к непрерывному цинкованию ($t \sim 450^\circ\text{C}$) листов [91, 92].

Установлено, что при цинковании в расплаве цинка без содержания алюминия содержание фосфора не влияет на кинетику образования и структуру цинкового покрытия. Если содержание алюминия в ванне находится в пределах обычных значений (до 0,2 масс. %), то на кинетику формирования локального ингибирующего слоя Fe_2Al_5 содержание фосфора в стали не влияет. Также стали могут содержать небольшие добавки Ti и Nb. В случае ванн без алюминия увеличение количества Ti в стали не влияет на кинетику покрытия; однако увеличение количества фосфора в сталях, содержащих Ti и Nb, замедляет рост $(\Gamma + \Gamma_1)$ -фазы [91, 92]. Согласно исследованиям [94] установлено, что добавление фосфора в сталь рафинирует стальное зерно, хотя фаза Fe_3P определяется на границах зерен стали. Эта фаза замедляет рост $(\Gamma + \Gamma_1)$ -фазы или даже препятствует ее появлению, а рост ζ -фазы ускоряется. На сегодняшний день данные по совокупному влиянию кремния и фосфора в стали на образование покрытия приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Совокупное влияние кремния и фосфора на реакционность стали и рост покрытия [84, 94]

Класс	Содержание кремния (масс. %)	Содержание фосфора (масс. %)	Реакционность стали	Проявление в покрытии
Нормальный/гипо (низкий) Санделин	0-0,35	0-0,025	В основном нормальная, периодически низкая	Немного дефектов
Семи (средний) - Санделин	0-0,04	0,025-0,035	нормальная	Локальные дефекты из-за всплесков ζ -фазы
Не классический Санделин	0-0,04	>0,035	Высокая, особенно с высоким содержанием фосфора	Выраженные дефекты поверхности («кора дерева»), высокая склонность к отслаиванию
Санделин (низкий фосфор)	0,04-0,135	<0,01	Умеренная, возрастающая с увеличением содержания кремния	Может выглядеть нормально с небольшим количеством дефектов
Санделин (высокий фосфор)	0,04-0,135	>0,01	высокая	Обычно мало дефектов
Гипер (высокий) - Санделин (низкий фосфор)	0,135-0,35	<0,03	высокая	Может выглядеть нормально с небольшим количеством дефектов
Гипер-Санделин (высокий фосфор)	0,135-0,35	>0,03	высокая	Склонность к отслаиванию, особенно при высоком содержании фосфора

Экстра гипер (очень высокий) - Санделин	>0,35	>0	Высокая, растет с увеличением содержания кремния	Склонность к отслаиванию, особенно при высоком содержании фосфора
---	-------	----	---	---

Влияние содержания фосфора в стали на морфологию и толщину цинкового покрытия, полученного в результате периодического горячего цинкования, рассмотрено мало. Причина, вероятно, заключается в том, что для сталей, предназначенных для периодического цинкования, на состав и толщину покрытия в первую очередь влияет содержание кремния в стали и, возможно, другие параметры (толщина оцинкованных деталей), поэтому влияние фосфора на рост, состав и общую толщину покрытия неочевиден.

Таким образом, фосфор в целом негативно влияет на горячее цинкование (в том числе в процессах периодического цинкования), вероятно, увеличивает растворимость железа в расплаве и способствует негативному «эффекту Санделина».

Влияние углерода.

Чаще всего для сварных конструкций используется сталь с содержанием углерода до 0,2 масс. %. Для этих сталей установлено, что содержание углерода не оказывает существенного влияния на формирование, состав и толщину цинкового слоя. Однако повышенное содержание углерода ($> 0,3$ масс. %) может увеличить скорость реакции растворения железа в расплаве и, следовательно, непропорционально увеличить общую толщину покрытия при росте ζ -фазы. Такое покрытие становится очень хрупким и легко отслаивается от стали [90].

Влияние марганца.

Влияние марганца, содержащегося в стали, на кинетику образования, толщину и состав цинкового слоя совершенно незначительно. Также установлено, что повышенное количество марганца ($> 1,25$ масс. %) в стали положительно

влияет на механические свойства покрытия. Скорее всего, это связано с более плотным расположением образующейся ζ -фазы [90].

Влияние серы.

Повышенное содержание серы может наблюдаться в автоматных сталях, в которые ее вводят для обеспечения легкой обрабатываемости резанием. Установлено, что содержание серы в стали более 0,15 масс. % увеличивает растворимость железа в расплавленном цинке и приводит к образованию толстых покрытий с недостаточными механическими свойствами [90].

Таким образом, наибольшее влияние на структуру и свойства покрытия при погружном горячем цинковании оказывает содержание в стали кремния. Поэтому необходимо рассмотреть известные данные по тройной системе Fe-Zn-Si.

1.4 Влияние кремния на взаимодействие между железом и цинком, диаграмма Fe-Zn-Si

Вопрос о механизме влияния кремния на процесс взаимодействия железа и цинка остаётся предметом дискуссий. Ряд авторов провели детальное изучение фазовых равновесий в тройной системе Fe-Zn-Si, что позволило сформулировать несколько альтернативных гипотез, каждая из которых по-своему трактует наблюдаемые эффекты.

Впервые диаграмму Fe-Zn-Si опубликовал в 1969 году Koester (рисунок 1.12) [17]. При построении данной диаграммы отсутствовали достоверные сведения о растворимости кремния в железоцинковых интерметаллидах (δ , ζ , Γ) и в расплаве. В 1972 г. Guttman и Niessen изучили влияние кремния на толщину покрытия на сплавах Fe-Si с концентрацией Si 0,01–1,3 масс. % [95]. Они отмечали, что в покрытии, образующемся на сплавах Fe-Si, всегда наблюдается Γ -фаза и δ -фаза. Следующая за ними ζ -фаза изменяется в зависимости от концентрации кремния в сплаве Fe-Si и температуры погружения. Интенсивная реакция Fe-Zn наблюдается в области 0,10 масс. % Si и 713 K, а также в области 1–1,15 масс. % Si и 773K-793K.

Первая высокая реакционная способность обусловлена образованием более толстой ζ -фазы, а вторая - образованием более толстой δ -фазой.

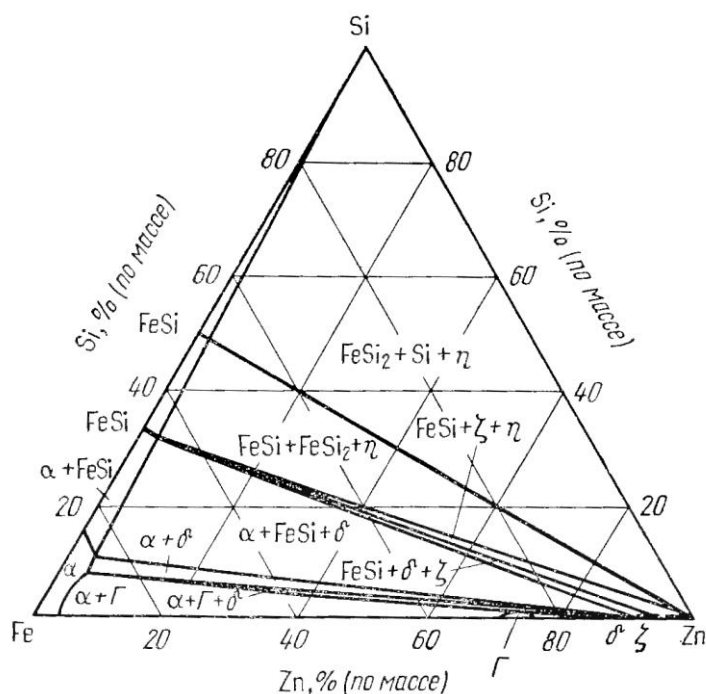


Рисунок 1.12 - Система Zn-Fe-Si, изотермический разрез при 25 °C [17]

В начале исследований в 1979 году было предположено, что из-за низкой растворимости в твердом цинке и в соединениях Fe-Zn кремний должен быть сконцентрирован в жидком цинке, области которого остаются вблизи поверхности железа. Это в свою очередь останавливает образование когерентного ζ -слоя, поскольку ζ -кристаллы теперь растут только от границы δ/ζ [96, 97].

Диаграмма Zn-Fe-Si была доработана Perrot в 1988 году [19] между 450 °C и 900 °C [19] и недавно подтверждена [98]. Было показано, что в системе Fe-Zn-Si при 450 °C появляется соединение FeSi, растворимость цинка в котором составляет около 1 масс. %, а в интерметаллидных соединениях Fe-Zn растворимость кремния очень низкая (рисунок 1.13).

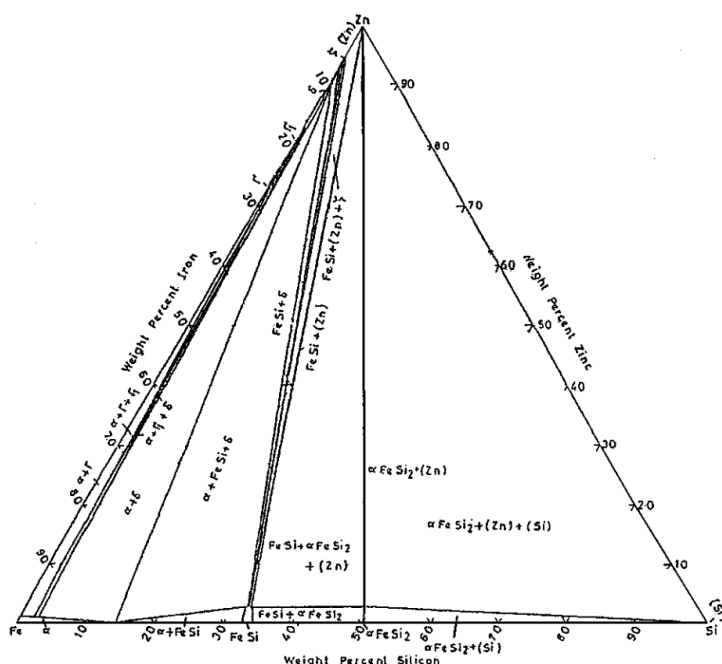


Рисунок 1.13 – Тройная диаграмма Fe-Zn-Si, изотермический разрез при 450 °C

[98]

Jordan, Uwakweh и Maziasz установили, что растворимость кремния в ζ -фазе практически отсутствует, а в δ_1 -фазе растворимость кремния составляет около 1 ат. % при 450°C. Стоит отметить, что ζ -фаза не может привести к бинарному равновесию с соединением FeSi. При этом избыток кремния в ванне, вероятно, будет снижаться двумя способами: осаждением частиц FeSi или зародышеобразованием и ростом δ_1 -фазы, содержащей кремний. Показано, что железная подложка находится в метастабильном равновесии с жидкостью, содержащей около 7 ат. % Fe. Эта концентрация точно соответствует ζ -фазе, и, таким образом, в течение первого времени погружения условия прорастания благоприятны для кристаллизации ζ -фазы вблизи подложки. Еще один фактор, благоприятствующий прорастанию и росту ζ -фазы, связан с ее кристаллографической структурой [99].

В дальнейших исследованиях Kozdras и Niessen в 1989 году выдвинули модель, которая преимущественно зависит от присутствия Г-фазы. Также они показали, что δ -фаза растворяет большее количество кремния по сравнению с другими фазами. Однако с последующим возникновением ζ -фазы кремний

мигрирует к периферии или краям δ -фазы. Это вызывает ее усиленное взаимодействие с жидким цинком. [100,101].

А затем в 1993 году Fost предложил новый механизм, который объясняет, как кремний значительно ускоряет кинетику реакций горячего цинкования. Было предположено, что, когда кремний отсутствует в системе, ζ -фаза имеет тенденцию преимущественно зарождаться непосредственно на поверхности стали. Введение кремния в систему приводит к образованию тонкого слоя жидкого расплава, обогащенного и насыщенного кремнием, в непосредственной близости от поверхности стали. В этом случае кристаллы ζ -фазы не зарождаются на железной подложке, вместо этого они осаждаются за пределами железной подложки. По мере того, как кристаллические структуры ζ -фазы сходятся и сливаются, последующая жидкая фаза, находящаяся теперь в состоянии пресыщения кремнием, дает начало либо δ -фазе, либо сложной смеси $\delta + \text{FeSi}$ (рисунок 1.14).

Объяснение этого механизма дополнил Guttman в 1994 году. Он предположил, что при образовании исходных ζ -кристаллов происходит обогащение жидкой фазы кремнием. В этой жидкой фазе, заключенной между постепенно растущими кристаллами ζ , происходит немедленное и быстрое осаждение фазы FeSi , т. к. растворимость FeSi в жидкой фазе крайне ограничена и минимальна. Следовательно, этот процесс обедняет жидкую фазу с точки зрения содержания железа. Это снижение концентрации железа влияет на характер выделения фаз Fe-Zn . Температура затвердевания цинка снижается по мере уменьшения концентрации железа в системе. Все эти процессы облегчают неограниченный доступ жидкой фазы к подложке, что способствует ее прямому растворению, позволяя этому процессу растворения постоянно продолжаться, особенно в областях ζ -междендритных пространств [73]. Эта модель была подтверждена реакциями твердого пара между сталями, раскисленными кремнием, и парами цинка, которые не имеют такой избыточной толщины из-за отсутствия жидкого слоя, перенасыщенного кремнием [102, 103].

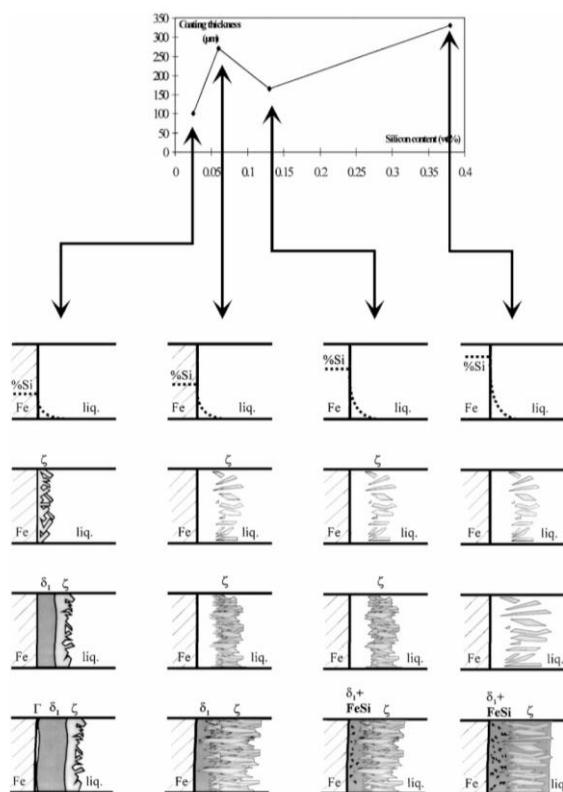


Рисунок 1.14 – Модель реакции сталь-цинк при цинковании кремнийсодержащих сталей в чистом цинке при 450 °С [18]

В 1997 Uwakweh и Jordan [104, 98] предположили, что образование фазы Fe-Si является возможной причиной эффекта Санделина. Система Fe-Si-Zn была повторно исследована Su и другими [21]. Su опровергает предложенный Fost механизм, утверждая, что его основополагающая предпосылка о равновесии δ /жидкость не выдерживает строгой научной проверки. Основываясь на своих экспериментальных результатах, Su и др. [105] провели термодинамический расчет системы Fe-Si-Zn (рисунок 1.15). Настоящее исследование подтвердило существование состояния равновесия между жидкостью, ζ -фазой и фазой FeSi. Это состояние трехфазного равновесия препятствует равновесию между жидкостью и δ -фазой, предложенному некоторыми исследователями. Экспериментальные результаты показывают, что растворимость Si во всех четырех бинарных соединениях Zn-Fe ограничена.

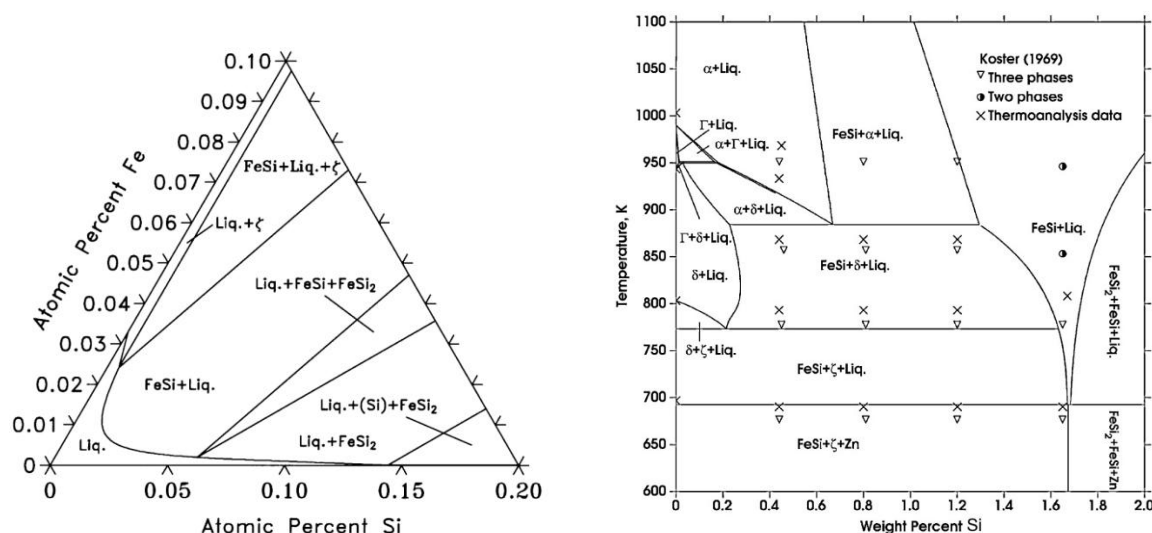


Рисунок 1.15 - Система Fe–Si–Zn: а) Zn-угол изотермического разреза при 450 °C; б) политермический разрез при 95 мас.% Zn [105]

Дальнейшее укрепление позиции Su и предоставление подтверждающих доказательств — это работа другого исследователя в этой области, Raghavan [106].

Sha в 2010 году на основании критической оценки экспериментальных данных, имеющихся в литературе, изучил изотермический разрез системы Fe–Si–Zn при 873 K (рисунок 1.16). В этой тройной системе при 873 K не наблюдалось стабильного тройного соединения. Максимальные растворимости Si в бинарном соединении δ-фазе и Γ-фазе при 873 K составляют около 1,4 ат. % и 0,5 ат. % соответственно. Максимальная растворимость Si в бинарных соединениях FeSi и FeSi₂L составляет менее 1 ат. %. Фазы α₁-Fe₃Si и α₂ представляют собой две стабильные упорядоченные фазы с ОЦК-структурой. Границы перехода упорядочения α/α₂ и α₂/α₁ в области, богатой железом, показаны пунктирными линиями на рисунке 1.16. В диаграмме наблюдаются два трехфазных эвтектоидных превращения: Liq + FeSi + δ и Liq + α₁-Fe₃Si + δ, которые соприкасаются друг с другом, фиксируя инвариантную температуру четырехфазного равновесия Liq + α₁-Fe₃Si + FeSi + δ, равную 873 K [107].

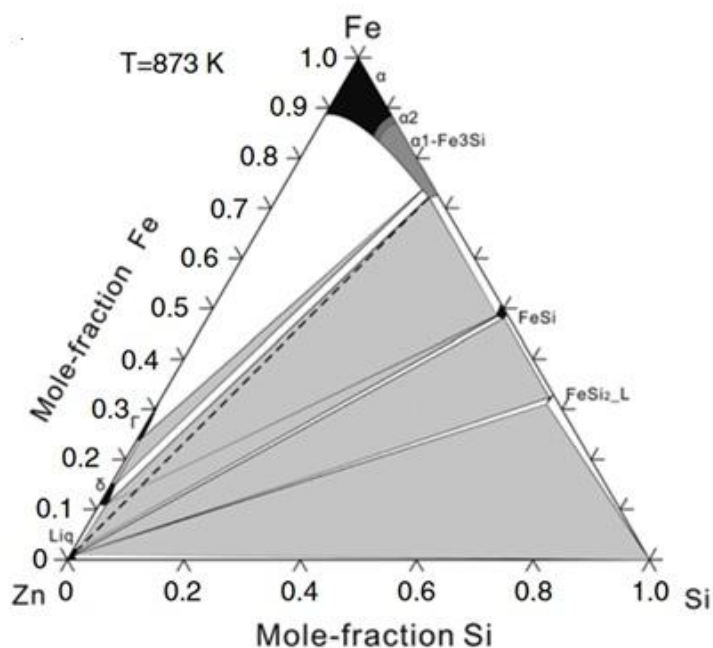


Рисунок 1.16 - Изотермический разрез системы Fe–Si–Zn при 873 К [107]

Кристаллографические данные всех фаз в системе Fe-Si-Zn приведены в таблице 1.5 [107].

Таблица 1.5 - Кристаллографические данные всех фаз в системе Fe-Si-Zn, 873K

Phase	Crystal structure	Space group	Pearson symbol	Prototype	Lattice parameters (Å)		
					a/α^*	b/β^*	c/γ^*
(Si)	Cubic	Fd-3m	cF8	C	5.4309		
α -(Fe)	Cubic	Im-3m	cI2	W	2.8665		
α_1 -Fe ₃ Si	Cubic	Fm-3m	cF16	BiF ₃	5.6440		
FeSi	Cubic	P213	cP8	FeSi	4.4851		
FeSi ₂ _L	Orthorhombic	Cmca	oC48	FeSi ₂	9.8637	7.7916	7.8336
δ	Hexagonal	P	Hp555	FeZn ₁₀	12.820		57.040
Γ	Cubic	I-43m	cI52	Cu ₅ Zn ₈	8.932		
Γ_1	Cubic	F-43m	cF408		17.963		
ζ	Monoclinic	C2/m	mC28	CoZn ₁₃	13.424	7.608(127.3°)	5.061
Zn	Hexagonal	P63/mmc	hP2		2.6649		4.9468

Исследования влияния добавок кремния в сталь на микроструктуру и кинетику роста интерметаллидного соединения (ИМС) в диффузионной паре Fe/Zn с ограниченной подачей цинка были проведены в экспериментах Inoue и др. Установлено, что в отсутствии кремния сначала образуется слой ИМС из смеси фаз δ и Γ , который позже полностью заменяется слоем из Γ - фазы. Присутствие в стали кремния тормозит образование Γ – фазы и δ - фазы. В основном кремний накапливается в твердом растворе α -Fe и на границе раздела α -Fe/ δ_k , что видимо приводит к нестабильности Γ -фазы и медленной подаче Fe из стальной основы [108].

В 2016 году Serper на основании экспериментальных результатов выдвинул предположение, что реакции горячего цинкования протекают на поверхности контакта стали и застывшего на ее поверхности цинка. Покрытие растет в результате твердофазных реакций. Между железом и расплавленным цинком контакта нет. Даже при очень малом времени контакта порядка 4 секунд между железом и цинком образуются интерметаллиды. Первой появляется ζ -фаза, затем δ -фаза, а далее после времени инкубации Γ -фаза. Если время цинкования менее 25 секунд, то реакции не зависят от содержания кремния в стали. Влияние его становится заметным при времени цинкования более 25 секунд. Кремний влияет на взаимную диффузию железа и цинка, увеличивая толщину покрытия [15].

В 2018 году Takata показал, что значительное растворение железа из сплава Fe–1%Si в расплавленном цинке может происходить на более поздней стадии погружения в расплав. Усиленная межфазная реакция будет ответственна за распад первоначально образовавшегося фазового слоя ζ -FeZn₁₃ на жидкую фазу и фазу FeSi, что можно предположить на основе термодинамических расчетов тройной системы Fe-Zn-Si [109]. Эти выводы были дополнительно подтверждены более поздними исследованиями для различных марок сталей с высоким содержанием кремния [110-112].

Таким образом, однозначно установлено, что кремний, содержащийся в стали, оказывает значительное влияние на морфологию и фазовый состав цинкового покрытия. Однако отсутствуют расчеты коэффициента взаимной диффузии железа и цинка как параметра скорости роста покрытия на сталях с различным содержанием кремния, для разработки наиболее эффективных способов контроля за толщиной покрытия на них, то есть управления этой толщиной.

1.5 Контроль толщины цинкового покрытия с помощью выбора температуры расплава

Анализ фазовой диаграммы двойной системы Fe-Zn показал, что формирование ζ -фазы происходит при температурах, приближающихся к 530 °С,

за счет перитектического превращения. Следовательно, в покрытиях, сформированных в данном температурном интервале, наличие ζ -фазы не предполагается [113].

Исходя из этого, повышение температуры расплава свыше 530 °C может рассматриваться как технологический приём, направленный на минимизацию толщины цинкового слоя на кремнийсодержащих сталях, где доля ζ -фазы способна достигать 90% от общей толщины [114]. Технология горячего оцинкования в температурном диапазоне 530–560 °C нашла практическое применение на ряде промышленных предприятий и получила обозначение высокотемпературного цинкования (high temperature hot-dip galvanizing, HT-HDG). Однако опубликованные сведения по данной технологии отличаются фрагментарностью и отсутствием системной обобщённости.

Chidambaram с соавторами показали, что на образцах из бескремнистых и раскисленных кремнием сталей при 560 °C формируется слой, в котором структурно преобладают δ - и ζ -фазы [115]. Verma наблюдал, что при той же температуре на сталях, раскисленных кремнием, покрытие состоит преимущественно из δ -фазы с незначительным количеством ζ - и Γ -фаз [116]. При этом варьирование длительности погружения в пределах 3–15 минут практически не влияет на толщину и морфологию слоя. В продолжение исследований Verma установил, что повышение температуры ванны с 520 °C до 555 °C ведёт к значительному снижению доли ζ -фазы, что сопровождается уменьшением общей толщины покрытия с 80 до 20 мкм [117].

Висао с соавторами показали, что на поверхности чистого железа оцинкованный слой, полученный в диапазоне 450–470 °C, характеризуется плотной ζ -фазой, расположенной поверх δ -слоя. Наибольшая толщина фиксируется при 480 °C, причём структура в данном случае практически полностью образована ζ -фазой. Повышение температуры до 500 °C приводит к формированию слоя, в котором преобладает δ -фаза [118, 119]. Wang было обнаружено, что для модельного сплава Fe–0,1 мас. % Si, имитирующего поведение «реакционной» стали, экстремумы толщины приходятся на 470 °C (максимум) и 500 °C (минимум). Подобная

зависимость связана с изменением фазового состава: при 500 °С ζ -фаза полностью исчезает, а структура покрытия практически полностью состоит из δ -фазы [120].

Вопросы влияния температурного режима на микроструктуру, морфологию и фазовый состав цинковых покрытий нашли отражение и в моих предыдущих публикациях [121, 122]. В моих предыдущих публикациях [123, 124] были представлены результаты экспериментальных исследований высокотемпературного оцинкования (в интервале 535–565 °С) высококремнистой стали марки 09Г2С. Установлено, что минимальная толщина покрытия достигается при температуре 555 °С; при этом в структуре слоя ζ -фаза также не обнаруживается.

Таким образом, для всех испытанных марок стали — как реакционно-активных, так и с повышенным содержанием кремния — зафиксировано образование более тонких покрытий при температурах расплава выше 500 °С по сравнению с традиционным режимом 450 °С. Дополнительно отмечено, что такие слои обладают повышенной коррозионной стойкостью и более высокими показателями твёрдости относительно традиционных покрытий [125].

Однако следует обозначить ряд технологических ограничений. Прежде всего, эксплуатация цинковальных ванн при указанных температурах требует применения дорогостоящей керамической футеровки. Кроме того, установлено, что высокотемпературные покрытия при испытаниях на трёхточечный изгиб проявляют большую хрупкость по сравнению с обычными, хотя и превосходят их по твёрдости и износостойкости [126].

Таким образом, высокотемпературное цинкование представляет собой перспективный подход для формирования защитных слоёв на крепёжных изделиях. Технологическая доступность высокотемпературного режима для крепежа обусловлена использованием керамических ванн на малых линиях. Хотя повышенная твёрдость и износостойкость покрытий являются привлекательными свойствами, нельзя игнорировать риск ухудшения механических характеристик высокопрочных сталей даже при кратковременном нагреве [127, 128]. Это требует дальнейших испытаний на крепеже разных классов прочности.

Таким образом, недостаточно экспериментальных данных для обоснованного применения высокотемпературного покрытия на крепежных изделиях. Необходимо изучение эксплуатационных свойств высокотемпературного цинкового покрытия, имеющих важное значение для крепежа, например, таких как коэффициент трения, момент затяжки, свинчиваемость.

1.6 Контроль роста покрытия с помощью формирования диффузионного барьера

Существует несколько запатентованных способов устранения негативного влияния кремния на ускорение реакции между железом и цинком при горячем цинковании. Например, его химическое удаление с поверхности стали с помощью травления в сложных растворах, содержащих фторид аммония и плавиковую кислоту [129].

Также было предложено использование нанесения электроосажденных покрытий перед горячим цинкованием. Показано, что электроосаждение слоя железа блокирует диффузию кремния в покрытие в течение 5 минут погружения в цинковый расплав [130-132]. Предварительное электроосаждение никеля толщиной 3 мкм на кремнийсодержащую сталь полностью устраняет реакционную способность стали при погружении в расплав до 10 минут [133].

В непрерывном цинковании листа металлические предварительно осажденные покрытия, например железо, никель, медь и/или их сплавы, например, Ni-P, Cu-Sn и т. д., позволяют получить бездефектные оцинкованные покрытия с превосходными свойствами. Пре-металлический слой действует как диффузионный барьер для растворения Fe (в случае обычных сталей) и Si (в случае сталей с высоким содержанием Si). Это приводит к подавлению роста ζ -фазы и к уменьшению общей толщины покрытия. Фазообразование в присутствии предметаллического слоя схематически описано на рисунке 1.17.

В цинковой ванне, насыщенной железом, со стороны жидкого цинка образуется дополнительная тройная фаза Г2, которая имеет вид рассеянных многоугольников и не является частью развитого интерметаллического слоя ближе к подложке. Со стороны никеля присутствуют только две фазы, а именно δ (Ni-Zn) -фаза и γ (Ni-Zn) -фаза [133].

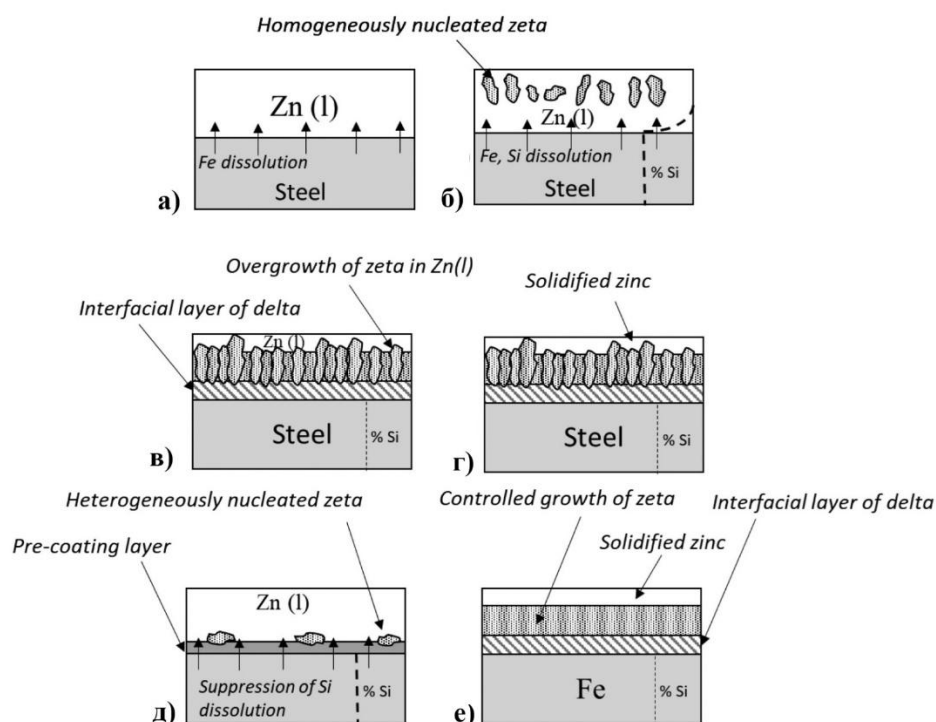


Рисунок 1.17 – Схематическая интерпретация механизма формирования Fe-Zn фаз на кремнийсодержащих «санделиновых» сталях ($0.07 < \text{Si} < 0.12$) без предметаллического слоя (а-г) и с предметаллическим слоем (д, е) [41]

Таким образом, установлено, что для подавления неконтролируемого роста ζ -фазы и, следовательно, общей толщины покрытия, необходимо организовать на поверхности стали фазовый слой, блокирующий диффузию кремния из стальной подложки в покрытие. Однако, не всегда возможно нанесение дополнительных покрытий перед цинкованием, поэтому разработка новых технологий по формированию диффузионного барьера для кремния остается актуальной задачей.

1.7 Влияние легирующих элементов в цинковом расплаве на формирование покрытия

Существенное влияние на процессы формирования цинкового покрытия оказывают легирующие элементы, вводимые в расплав. Они определяют фазовое строение [134], скорость роста диффузионных слоёв [25, 135] и особенности микроструктуры [23, 136]. Многочисленные исследования посвящены влиянию различных металлов, которые могут вводиться в ванну цинкования по одному или комплексно [137, 138]. Некоторые установленные соотношения легирующих элементов используются в производстве [139, 140]. Но, к сожалению, универсального рецепта состава ванны цинкования создать невозможно.

Рассмотрим самые популярные легирующие добавки в ванну цинкования и известные данные о механизме их влияния на кинетику роста цинкового покрытия.

Влияние добавки никеля в ванну цинкования.

Легирование ванны цинкования никелем в настоящее время применяется для снижения толщины покрытия на «санделиновых» сталях (0,1 масс. % Si), цинковое покрытие которых характеризуется значительной разнотолщинностью [141, 22].

Процесс Technigalva был внедрен в начале 80-х годов, рекомендованная добавка никеля составляла 0,13 масс. %. За первые 20 лет промышленного использования было проведено и опубликовано множество исследований, которые привели к изменению содержания никеля в ванне. В 1990-х годах рекомендуемое содержание никеля в ванне цинкования снизилось до 0,9 масс. %, а затем оптимальный диапазон концентраций был определен от 0,04 масс. % до 0,06 масс. % [25]. Такое количество никеля обеспечивает равномерную толщину покрытия на «санделиновых» сталях [142]. Однако при содержании кремния в стали более 0,4 масс. % никелевая добавка в расплав не эффективна и не тормозит рост толщины цинкового покрытия (рисунок 1.18).

В цинковом расплаве с никелем формируется покрытие с менее разветвленной ζ -фазой, что приводит к подавлению пика Санделина [143, 24]. Есть предположение, что ζ -фаза системы Fe-Zn заменяется Γ -фазой системы Fe-Zn-Ni

[144]. Данные рентгеноструктурного анализа многокомпонентных цинковых покрытий, в которых основным легирующим компонентом является никель, показывают что покрытия не содержат хрупкой Γ -фазы, но за счет гетерофазной структуры и условий затвердевания формируется высокий уровень напряжений I рода [145]. Тройная диаграмма Zn-Ni-Fe (рисунок 1.19) и хронология ее развития представлены в работе [146].

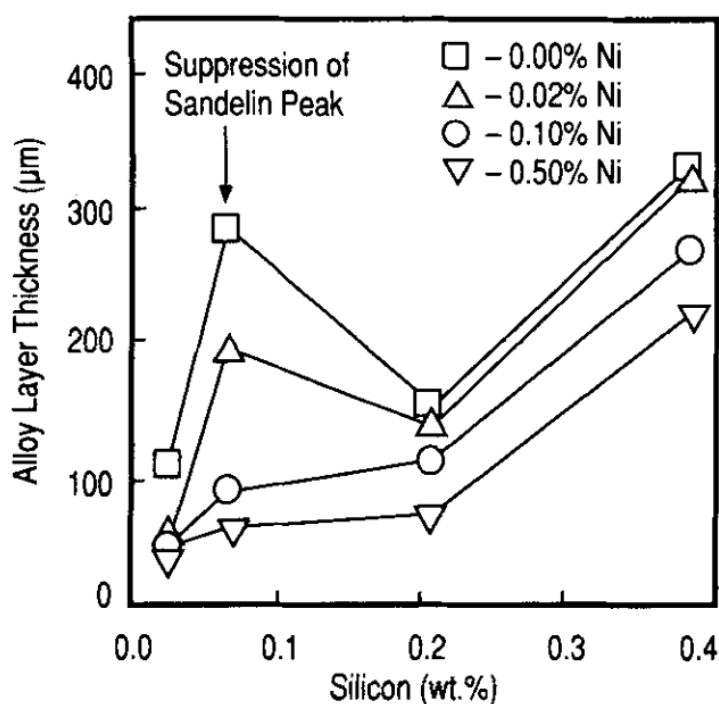


Рисунок 1.18 – Влияние содержания кремния в стали на толщину покрытия в расплаве цинка с различными добавками никеля ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{ мин}$) [139]

Xuping Su и др. проанализировали изотермический разрез при температуре 450°C для диаграммы Zn-Fe-Ni-Si с составом 93 ат. % Zn для изучения влияния никеля на фазовые превращения, протекающие при формировании покрытия на кремнистых сталях. В результате были уточнены области гомогенности основных фаз, однако четвертичное соединение не обнаружено [147]. Уточнение области гомогенности Γ_2 -фазы описано в работе [148].

Важно помнить, что если добавки к цинковому расплаву могут образовывать интерметаллиды с железом, то они будут оседать в донном осадке ванны, который

принято называть дроссом или гартцинком [149-151]. Это определяет верхний предел содержания никеля в ванне расплава, т. к. уже при 0,06 масс. % никеля в цинке возрастает содержание Zn-Ni-Fe интерметаллида (Γ_2 -фазы) в дроссе [153]. Выпадение таких интерметаллидов приводит к перерасходу никеля, т. к. они могут содержать до 3–5 масс. % никеля. Размер частиц дросса также зависит от концентрации никеля в расплаве [139].

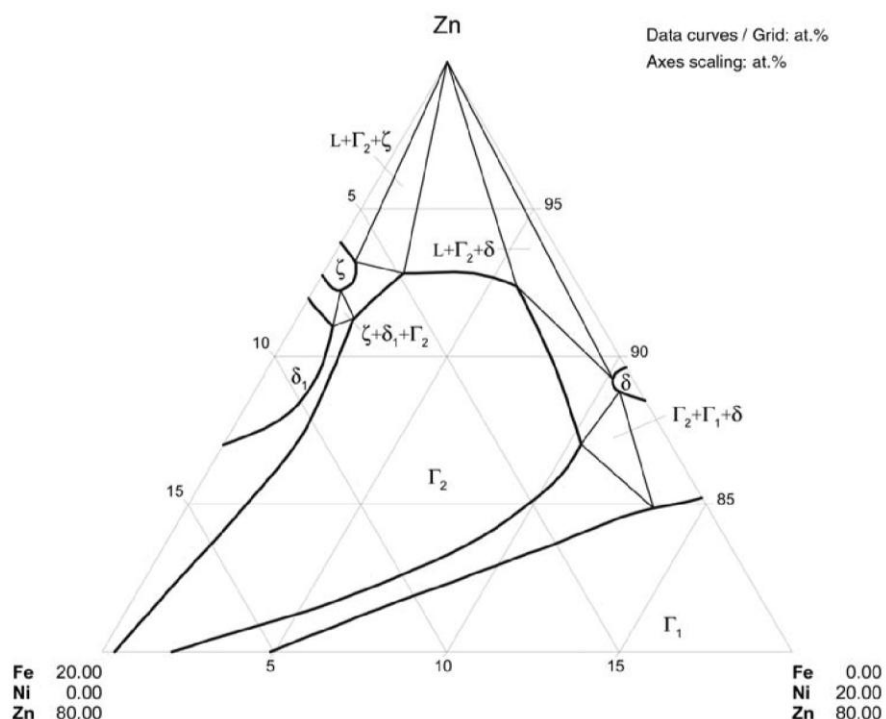


Рисунок 1.19 – Тройная система Zn-Ni-Fe, цинковый угол, изотермический разрез при 450 °C [146]

Более подробно термодинамические условия их образования при 450 °C, а также их химический состав и структура в диапазоне 0—0,1 масс. % никеля исследовались в работах [153-155]. На данный момент предельное содержание никеля в цинковом расплаве обосновывается исследованиями тройной диаграммы Zn-Ni-Fe [158] и составляет 0,06 масс. %, как точка равновесия ζ -фазы, Γ_2 -фазы и жидкой фазы (рисунок 1.20) [157].

Зарождающиеся кристаллиты дросса в легированном расплаве могут находиться во взвешенном состоянии и не оседать на дно [158-160]. В этом случае даже при концентрации никеля в ванне менее 0,05 масс. % возможно образование дефектов покрытия в виде налипших частиц, поэтому необходимо уточнение предельной концентрации никеля в ванне цинкования [161, 162].

В настоящее время многие заводы применяют добавку никеля для снижения реакционной способности «санделиновой» стали (0,03–0,12 масс. % Si). Часто используют комплексную лигатуру, содержащую кроме никеля другие добавки для улучшения стекания цинка и блеска покрытия [136]. Легирующие добавки выносятся из ванны расплава неравномерно, что приводит к непрогнозируемому изменению состава расплава, необходимости ежедневного контроля его химсостава. Поэтому актуальной задачей является точный расчет и прогноз выноса никеля из расплава для его своевременного восполнения.

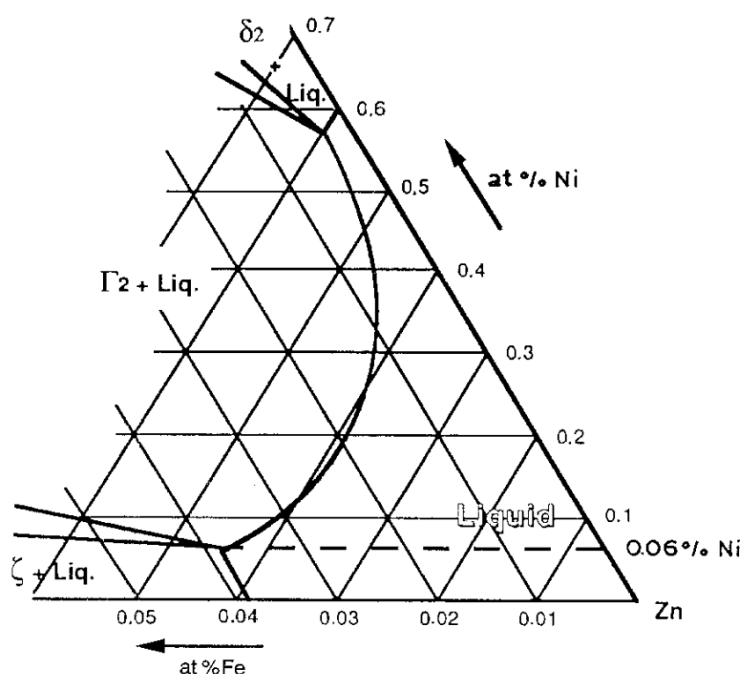


Рисунок 1.20 – Цинковый угол системы Zn-Ni-Fe [157]

Чистый металлический никель плохо растворяется в расплавленном цинке, поэтому обычно применяют мастер-сплавы на цинковой основе, содержащие 2

масс. % или 5 масс. % никеля. При использовании цинк-никелевых мастер-сплавов в расплав вносятся также цинк-никелевые интерметаллиды NiZn_8 , так как предел растворимости никеля в цинке составляет только 0,05 масс. %. Температура плавления интерметаллидов выше температуры расплава 450 °С, поэтому значительная часть никеля из мастер-сплава выносится в донный дросс. В связи с этим одним из существенных практических ограничений при использовании цинк-никелевых лигатур в виде слитков является завышенный расход никеля. В реальных производственных условиях количество вводимого никеля обычно составляет от 1,5 до 1,8 кг на каждую тонну расплавленного цинка, тогда как расчётная норма — всего 500 г/т. Таким образом, фактическое внесение никеля превышает теоретически необходимое в 3–3,5 раза.

При введении в расплав цинка никелевого порошка необходимо добиться его эффективного перемешивания, например, с помощью специального устройства-миксера (US4717540A) [163]. Недостатком данного способа является необходимость расходов на оборудование.

Также есть исследования по влиянию добавки хлористого никеля к флюсу на морфологию и структуру цинкового покрытия. Исследователи отмечают некоторый эффект по снижению толщины покрытия на реакционных сталях при использовании данных флюсов [164, 165].

В настоящее время чаще всего никель вводят в расплав в виде лигатуры $\text{Zn-0,5 масс. \% Ni}$ или таблеток-брикетов, содержащих порошок никеля [166]. Лигатура содержит смесь никелевого порошка и флюсующего компонента, которые помещены внутрь восковой или полимерной оболочки. При внесении таких таблеток в расплавленную цинковую ванну наружная оболочка воспламеняется и полностью выгорает, а никелевые частицы, погружаясь в объём расплава, постепенно растворяются в цинке по мере их продвижения вглубь.

Основным недостатком данной лигатуры является воспламеняемость оболочки, что требует дополнительных затрат на обеспечение требований безопасности труда. Поэтому разработка новых способов внесения никеля в расплав является актуальной задачей.

Таким образом, необходимы расчеты влияния добавки никеля на коэффициент взаимной диффузии и кинетику роста ζ -фазы в покрытии. Кроме того, требуется уточнить фазовый состав покрытия на сталях с различным содержанием кремния при цинковании с добавкой никеля для объяснения механизма подавления диффузионного роста покрытия.

Влияние добавки алюминия в ванну цинкования

Добавка алюминия к цинковому расплаву в процессе горячего цинкования используется уже давно. Согласно имеющимся данным, образование оксида цинка на поверхности ванны может быть подавлено введением небольших количеств алюминия. Благодаря высокой степени сродства алюминия к кислороду на зеркале расплава формируется оксидная плёнка Al_2O_3 , которая служит барьером, препятствующим контакту кислорода воздуха с жидким цинком и тем самым существенно замедляющим окисление поверхности [135, 167]. В данном случае эффективная концентрация алюминия составляет 0,005 масс. % [168]. Однако алюминий вступает в реакцию с хлористыми солями флюса, находящегося на цинкуемых изделиях, что приводит к образованию токсичных белых дымов, содержащих AlCl_3 . По этой причине верхняя граница содержания алюминия в ванне цинкования составляет 0,01 масс. %. Оксид алюминия может также образовываться на поверхности стали, что приводит к появлению «пятен непроцинковки», то есть несплошности покрытия [169]. Алюминий в малых количествах (до 0,01 масс. %) не влияет на структуру покрытия. Для управления ростом толщины покрытия можно использовать добавки алюминия до 0,06 масс. % [170].

Легирование цинкового расплава более значительным количеством алюминия приводит к изменению равновесных условий в системе Fe-Zn-Al (рисунок 1.21, 1.22) [171-173]. В таком случае в покрытии преимущественно образуются Fe-Al фазы вместо Fe-Zn фаз [174]. Образование Fe-Al фаз тормозит взаимную диффузию железа и цинка и рост Fe-Zn интерметаллидов, что приводит к уменьшению толщины покрытия. В промышленности этот процесс внедрен в методе непрерывного цинкования листов по Сендзимиру [176]. В этом способе не

применяется флюсование изделий перед погружением в расплав [177, 178]. Оксиды на поверхности стали удаляются с помощью процессов восстановления [179].

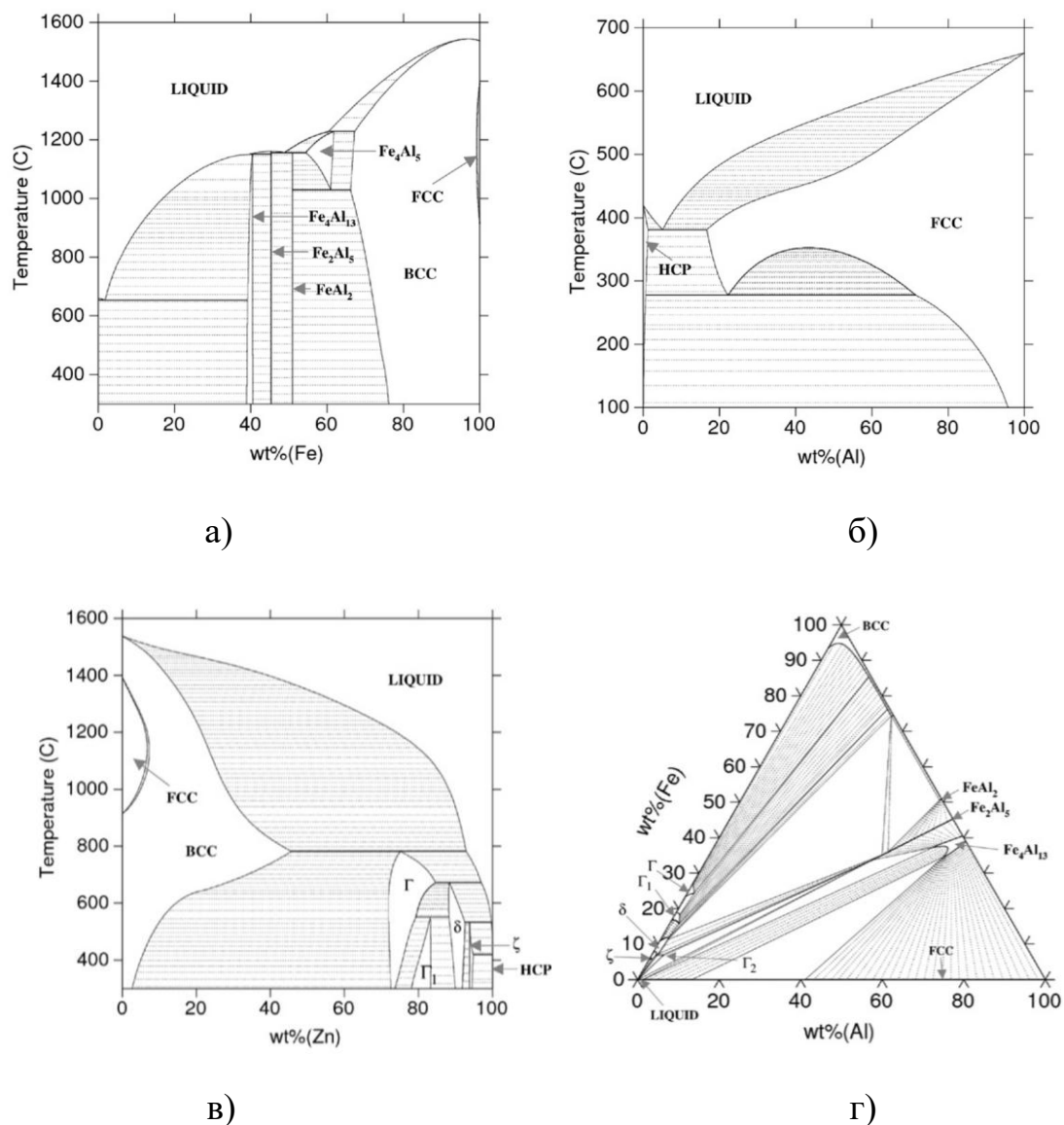


Рисунок 1.21 – Диаграммы: а) Fe-Al; б) Zn-Al; в) Zn-Fe; г) Zn-Fe-Al, изотермическое сечение при 450 °C [174]

В погружном цинковании использование цинкового расплава со значительными добавками алюминия может быть эффективным с точки зрения контроля реакционной способности кремнийсодержащей стали. Есть данные, что при содержании в ванне 0,1–1 масс. % Al это влияние уже заметно [179]. Изучалась возможность промышленного использования расплава «Полигальва»,

содержащего 0,035–0,045 масс. % Al и 0,003–0,005 масс. % Mg [180]. Однако промышленное внедрение не состоялось из-за технологических трудностей с операцией флюсования. При содержании в цинковом расплаве 0,05 масс. % алюминия необходимо использовать модифицированный флюс [181, 182]. Тем не менее есть данные, что повышенное содержание алюминия в цинковом расплаве может обеспечить контроль толщины покрытия не только на «реакционных», но и на высококремнистых сталях [183]. Установлено, что в расплаве с 0,2 масс. % алюминия образуется покрытие, содержащее фазу Fe_2Al_5 , выступающую диффузионным барьером и подавляющую рост железоцинковых интерметаллидов даже на сталях с содержанием кремния 1 масс. % [184–186]. Этот эффект объясняется с помощью анализа расчетной фазовой диаграммы системы Al-Zn-Si-Fe, который показал изменение растворимости железа в расплаве Al-Zn с увеличением содержания Si [187, 189].

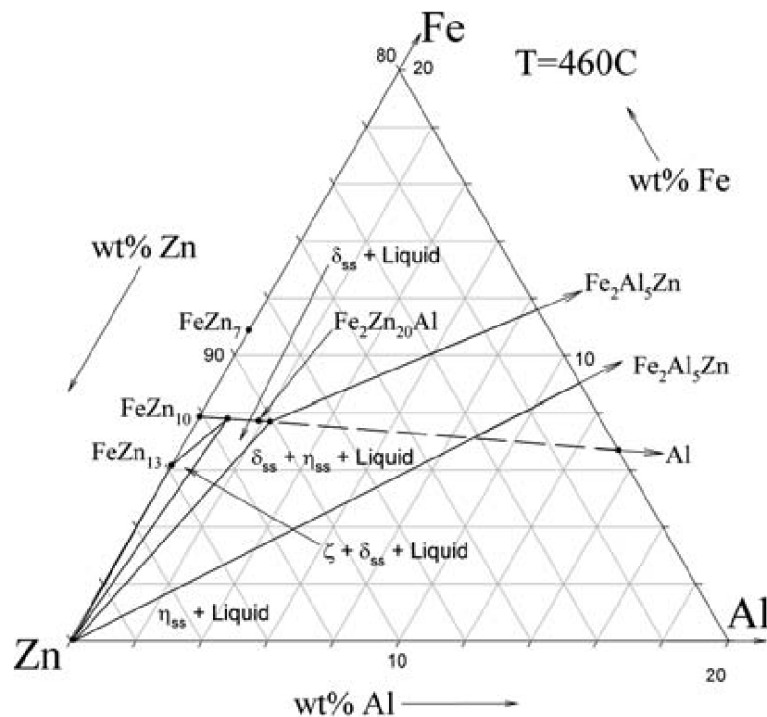


Рисунок 1.22 - Богатый Al угол системы Zn-Fe-Al [175]

В 1980-х годах появилась технология непрерывного горячего цинкования проволоки и стального листа с использованием цинкового сплава, содержащего 5 масс. % алюминия и 0,05 масс. % мишметалла [189, 190]. Сплав получил торговое название «Гальфан» [191]. Сравнительные исследования структуры и коррозионной стойкости покрытия «Гальфан» и горячего цинка проводились в работах [192, 193]. Покрытие, формируемое в расплаве «Гальфан» в диапазоне 430–450 °С, имеет двухслойное строение: тонкий ингибирующий подслоя Fe_2Al_5 на стали и вышележащий эвтектический слой Zn-Al . Повышение температуры до 520 °С ведёт к появлению тройного соединения Al-Fe-Zn и заметному росту общей толщины покрытия. [194]. Кинетика межфазного слоя при горячем погружении в расплав «Гальфан» изучалась [195]. В литературе высказываются различные точки зрения относительно фазового состава барьерного слоя, образующегося при цинковании с алюминием. Часть авторов отмечает, что при концентрации Al 1–20 масс. % на поверхности стали формируется фаза FeAl_3 . Другие исследователи идентифицируют этот слой как Zn -содержащий интерметаллид Fe_2Al_5 , толщина которого коррелирует с содержанием алюминия в расплаве [196, 197]. Благодаря тонкому слою эвтектики, покрытие «Гальфан» обладает уникальной пластичностью [198]. Проводились исследования по влиянию шероховатости поверхности стали, полученной аддитивным производством с последующим нанесением покрытия горячим цинкованием в чистом расплаве и расплаве «Гальфан», на усталостную прочность стали. Отмечается, что расплав «Гальфан» сглаживает локальные шероховатости поверхности стали, что приводит к улучшению усталостной прочности по сравнению с обычными оцинкованными поверхностями [199].

Улучшение коррозионных свойств покрытий при легировании алюминием, отмеченное многими авторами [200], объясняется их фазовым составом: ZnAl -покрытия содержат диффузионный подслоя из интерметаллического соединения FeAl и вышележащий слой. Именно FeAl -фаза обеспечивает высокую устойчивость к коррозии [201–203]. Повышенная стойкость к коррозии также обеспечивается появлением на поверхности покрытия продуктов коррозии: ZnO ,

ZnAl_2O_4 и Al_2O_3 , а также последующим образованием гидрокарбонатов $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [204-206]. Высокая коррозионная стойкость цинк-алюминиевых покрытий продемонстрирована также при сочетании УФ-облучения с попеременным циклом смачивания и сушки в растворе NaCl, а также при различных температурах окружающей среды. [207, 208]. Дополнительно можно повысить коррозионную стойкость покрытия Zn–5 масс. % Al добавками редкоземельных элементов, в том числе Nd [209-212].

Дальнейшей эволюцией цинк-алюминиевых покрытий было появление покрытия 55 масс. % Al-Zn, которое используется только при непрерывном цинковании листа и демонстрирует еще большее повышение коррозионной стойкости за счет интерметаллидной структуры [213, 214].

Однако легирование расплава цинка алюминием может привести к ряду технологических трудностей. Одной из проблем является образование интерметаллидов на основе железа (ИМС) в ванне расплава Al-Zn, вызванное растворением железа из стальных изделий. Такие ИМС являются основным источником образования окалина в ванне Al-Zn, что неизбежно приводит к точечным дефектам металла в изделиях из стали с покрытием и накоплению шлака в ванне Al-Zn. Другая проблема — появление в цинк-алюминиевых ваннах капель разной плотности, часть из которых может опускаться на дно ванны, а другая часть — плавать в расплаве. Так, на линиях непрерывного цинкования в ваннах ZnAl были обнаружены интерметаллические частицы, состав которых зависел от содержания алюминия в ванне: $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ при низких концентрациях; $\delta\text{-FeZn}_{10}\text{Al}_Y$ в промежуточных концентрациях и $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_X$ в более высоких концентрациях. Известно, что эти интерметаллиды составляют значительную часть отходов, известных в промышленности как «дросс». Из-за плотности интерметаллических фаз относительно жидкого цинка $\zeta\text{-FeZn}_{13}$ и $\delta\text{-FeZn}_{10}\text{Al}_Y$ называют «нижним шлаком», а $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_X$ называют «верхним шлаком» [215].

Таким образом, есть данные, что цинк-алюминиевые сплавы обладают способностью подавлять реакционную активность кремния в сталях, а также

обладают высокой коррозионной стойкостью. Однако отсутствует технология использования расплава «Гальфан» в погружном цинковании, т. к. это требует разработки специального флюса. Необходимы исследования полученной структуры цинк-алюминиевых покрытий на сталях с различным содержанием кремния, а также физико-механических свойств покрытия для определения возможности их использования на различных изделиях в том числе на крепеже.

Влияние добавки магния в ванну цинкования

Перспективной добавкой в легировании цинкового сплава является магний. В настоящее время расплавы на основе систем Zn–Mg и, в особенности, Zn–Al–Mg находят применение исключительно в технологии непрерывного горячего оцинкования. Согласно опубликованным данным, стальной прокат с покрытием марки «DYMAZING» демонстрирует исключительно высокую устойчивость к коррозионному разрушению [216, 217]. Указанный эффект обусловлен качественно иным фазовым строением слоя, которое представлено тремя структурными составляющими: фазой цинка, бинарной эвтектической смесью (Zn/MgZn₂) и тройной эвтектикой (Zn/Al/MgZn₂) [218]. Присутствие в составе покрытия двойных и тройных эвтектических структур обеспечивает повышенную коррозионную стойкость и способность к самовосстановлению, поскольку данные фазы подвергаются избирательному растворению в агрессивной среде, тогда как обычное цинковое покрытие образовано лишь одной однофазной структурой [219–221]. Определяющую роль в достижении высокой коррозионной стойкости играет содержание фазы MgZn₂ — её увеличение прямо коррелирует с улучшением защитных свойств покрытия [222, 223]. Помимо ускоренных испытаний в камере соляного тумана, проводились и натурные сравнительные испытания коррозионной стойкости цинковых и цинк-алюминиево-магниевого покрытий на углеродистой стали на четырех объектах России с морской и не морской атмосферой. Было проведено четыре годичных воздействия в начале каждого сезона и двухлетние испытания. Показано, что коррозионная стойкость покрытий существенно зависит от начала воздействия [224]. Дополнительно повысить коррозионную стойкость Zn–Al–Mg-покрытий можно добавками бора [225, 226].

Погружное горячее цинкование на данный момент не использует расплавы Zn/Al/Mg, так как отсутствуют промышленные рецепты флюсов для этих расплавов, которые обеспечили бы хорошее смачивание стали и сплошное бездефектное покрытие [227]. Разработки рецептов таких флюсов ведутся, есть ряд патентов, однако в промышленность они не внедрены [228, 229].

Влияние добавки титана и ванадия в ванну цинкования

Влияние добавок ванадия и титана в цинковый расплав аналогично влиянию никеля – снижение реакционной способности стали [230]. Тройные системы Fe-Zn-Ti и Fe-Zn-Ni имеют большое сходство, что позволяет предположить, что механизм действия Ti аналогичен действию Ni [231]. Показано, что уже 0,01 масс. % Ti в ванне цинкования приводит к некоторому уменьшению роста ζ -фазы на малокремнистых сталях [14]. Установлено, что эффективность легирования титаном зависит от содержания кремния в стали. При концентрации Si до 0,17 масс. % введение 0,33–0,37 % Ti позволяет получать покрытия, аналогичные по структуре и толщине низкокремнистым. В случае высококремнистых сталей (более 0,4 % Si) титан обеспечивает лишь 15-процентное уменьшение толщины [232]. В структуре покрытия, полученного в расплаве цинка с добавкой титана, наблюдаются крупные кристаллиты фазы Γ_2 -Fe₂TiZn₂₂ и TiZn₁₅, которые негативно влияют на внешний вид, и приводят к интенсивному выносу титана из ванны цинкования [161].

Результаты систематического исследования влияния ванадия (0–0,16 мас. %) на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния [233] показывают, что эффективность легирования существенно зависит от концентрации Si. Минимальная пороговая концентрация V (0,05 мас. %) достаточна для стали с 0,16% Si (толщина падает со 140 до 30 мкм). Для стали с 0,24% Si требуется уже более 0,1% V, тогда как для стали с 0,36% Si значимый эффект достигается лишь при максимальной изученной концентрации 0,16% V. Показано, что в присутствии ванадия ζ -фаза замещается кристаллитами тройной фазы T системы Zn–Fe–V, которые образуются на границе ζ /жидкость. Кроме того,

добавки ванадия и титана улучшают смачиваемость высокопрочной стали цинковым расплавом [234].

Влияние добавок висмута, свинца и олова в ванну цинкования

Металлы, имеющие более низкую температуру плавления, чем цинк, такие как висмут, свинец и олово влияют на свойства расплава, его вязкость и жидкотекучесть, поэтому они улучшают гладкость покрытия и влияют на его рисунок кристаллизации.

Свинец долгое время был неотъемлемой частью цинкового расплава для горячего цинкования. Хорошо изучено влияние свинца на качество процесса горячего цинкования, поверхностное натяжение и смачиваемость поверхности стали расплавом, механические свойства покрытия, его шероховатость. В ряде исследований зафиксировано негативное влияние свинца на склонность к жидкометаллическому охрупчиванию, на качество поверхности и последующую механическую обработку [235]. Будучи локализованным по границам зёрен, свинец модифицирует механические свойства стали [236], однако не влияет на фазовый состав и рост интерметаллидных слоёв [237–239]. В современных условиях от свинца отказываются в связи с его токсичностью, переходя к использованию висмута и олова в качестве альтернативных добавок. Введение висмута и олова также не изменяет морфологии и структуры покрытий на малокремнистых сталях. Показано, что покрытие состоит из слоев Γ , δ_1 и ζ -фаз при содержании висмута в расплаве до 2 масс. % [23]. Висмут, как и свинец, влияет на свойства расплава, уменьшает его поверхностное натяжение, увеличивает жидкотекучесть [240]. Установлено, что добавка 0,1 масс. % висмута обеспечивает такую же интенсивность стекания жидкого цинка с поверхности изделия, как и примерно 1 масс. % свинца [241]. Использование добавки 0,05–0,1 масс. % висмута приводит к снижению поверхностное натяжение расплава цинка примерно с 750 мДж/м² до 620–650 мДж/м² (дин/м²), аналогично добавке 0,4–0,5 масс. % свинца [234]. Следовательно, для получения аналогичных свойств расплава висмута требуется в 10 раз меньше, чем свинца. Добавка висмут приводит к появлению блесков на поверхности покрытия [25]. Разработана комплексная добавка никеля и висмута

для цинкового расплава. Показано, что на реакционных сталях расплав $Zn-0,04$ масс. % $Ni-0,1$ масс. % Bi эффективнее снижает толщину покрытия, чем расплавы $Zn-0,05$ масс. % Ni и $Zn-1,1$ масс. % Pb [242-244].

Установлено, что строение цинковых покрытий не изменяется при добавке в расплав олова до 3 масс. % [245]. Однако добавка 2,5 масс. % олова может снижать влияние кремния в стали на толщину покрытия [246]. Некоторые исследователи отмечали уменьшение толщины покрытия на «реакционных» сталях в расплаве, содержащем 1 масс. % и 5 масс. % олова. Было предположено, что олово из-за нерастворимости в цинковых фазах может располагаться на границе интерметаллиды/расплав и препятствовать диффузии железа и цинка [246]. В современной технологии горячего цинкования олово добавляется в цинковую ванну для улучшения внешнего вида покрытия. В сочетании с блестящеобразующими добавками присутствие в расплаве олова обеспечивает появление на поверхности покрытия крупных блесков, имеющих дендритное строение.

Таким образом, кроме алюминия и никеля широко применяются добавки свинца, висмута олова. Однако сварные стальные конструкции, подвергаемые горячему цинкованию в расплавах, содержащих висмут и олово, более часто демонстрируют растрескивание сварных швов [247]. Установлено, что этому способствует явление, известное как жидкометаллическое охрупчивание (ЖМО) или Liquid metal embrittlement (LME) [248, 249], которое наблюдали при использовании добавок висмута [250] и олова [251] в ванне цинкования. В связи с этим были установлены предельные концентрации висмута и олова до 0,1 масс. %, а также общее количество свинца и висмута $Pb + 10Bi$ менее 1,5 масс. % [252]. Несмотря на токсичное воздействие свинца на окружающую среду и здоровье, его популярность в горячем цинковании не снижается.

Влияние добавки марганца в ванну цинкования

Добавка 0,1 масс. %, 0,15 масс. % и 0,2 масс. % Mn в ванну цинкования позволяет реализовать так называемое «цветное горячее цинкование» [253]. Полученные цвета изменяются в последовательности синий - желтый - розовый -

зеленый при увеличении содержания Mn в ванне [254, 255]. Исследование микроструктуры полученных покрытий показало, что распределение Mn в δ -слое ниже, чем в ζ -слое. Добавление Mn могло способствовать росту δ -слоя покрытия и ингибировать рост столбчатой ζ -фазы. Также обнаружено, что цвет поверхности покрытия Zn–Mn меняется в зависимости от температуры погружения. Предполагается, что такое явление связано с оптическим интерференционным эффектом пленки оксида Mn, образующейся на поверхности покрытия. Результаты показывают, что добавление Mn повышает коррозионную стойкость покрытий после погружения [256, 257] [258]. Диаграмма Fe–Mn–Zn исследовалась авторами [259].

Примеси цинковой ванны и их влияние на процесс цинкования

Примесями цинковой расплава принято считать элементы, которые не вводились в ванну намеренно, а попали туда в результате растворения оснастки и изделий или из слитков цинка. В 1980-х годах широко использовался цинк марки Good Ordinary Brand (GOB) чистоты 98,5 масс. % цинка, который содержал до 1,5 масс. % примесей в том числе до 1,4 масс. % свинца, остальное - Cd, Fe, Cu [260]. Предел растворимости свинца в расплаве цинка составляет 1,2 масс. %; его избыточное количество скапливается на дне ванны, образуя подушку, которая упрощает удаление гартцинка. Кадмий, являясь добавкой, повышает жидкотекучесть и пластичность слоя, однако его концентрация не должна превышать 0,15 масс. %, так как при больших значениях возрастает растворимость стали и усиливается образование донного дросса. При этом кадмий обладает выраженной токсичностью, что ограничивает его применение [246]. Исследователями отмечалось, что при использовании цинка технической чистоты, в покрытии наблюдаются две разные морфологии ζ -фазы, а также общая толщина покрытия значительно больше, ухудшается его пластичность и внешний вид. При использовании технического цинка также усиливается образование окалина в ванне и ухудшается качество поверхности покрытия. Часто наблюдается наличие поперечных трещин, а также захват частиц шлака в покрытии [261].

Медь является одной из распространённых примесных составляющих в цинке. Однако экспериментальное изучение влияния меди в качестве легирующего компонента расплава не выявило улучшения эксплуатационных характеристик и качества формируемого покрытия. Имеются сведения, что при повышении содержания меди до 0,3–0,6 масс. % наблюдается увеличение толщины слоя, при этом его микроструктура сохраняет типичный фазовый состав, характерный для системы Fe–Zn. При концентрациях, превышающих 0,8 масс. %, фиксируется возрастание объёмной доли δ -фазы, что сопровождается образованием трещин, ориентированных параллельно поверхности стальной основы, и последующим отслаиванием покрытия. Введение в расплав 1–3 масс. % меди приводит к формированию в покрытии тройной интерметаллической фазы Zn–Cu–Fe. Установлено, что при содержании меди в ванне на уровне 0,5% её распределение по структурным составляющим покрытия варьируется от 2 масс. % (в δ -фазе) до 8,7 масс. % (в η -фазе) [262]. Кроме того, легирование 0,5 масс. % меди способствует снижению хрупкости покрытия при изгибе и повышению его ударной вязкости [160, 263]. Вместе с тем присутствие меди в цинковом расплаве заслуживает отдельного внимания, поскольку в цинке технических марок её содержание может достигать 0,05 масс. %. Тем не менее, до настоящего времени отсутствуют систематические исследования, посвящённые вопросам накопления меди в объёме ванны, в гартцинке, в изгари, а также в интерметаллидных фазах покрытия при использовании технического цинка с малыми примесными концентрациями. Также остаются неосвещёнными риски возникновения жидкометаллического охрупчивания сварных конструкций при цинковании в расплаве, содержащем примеси меди.

При использовании цинка высокой чистоты Special High Grade (SHG) чистотой 99,995 масс. % единственным естественным загрязнением ванны является железо. Стальные изделия и стальная ванна цинкования являются источником железа, которое растворяется в цинковом расплаве до своей предельной концентрации при температуре 450 °C 0,03 масс. % или до 0,3 масс. % при 550 °C [63]. Избыток железа образует с цинком интерметаллиды, создавая так называемый

гартцинк, который необходимо удалять со дна ванны в отходы. Влияние содержания железа в ванне на формирование цинкового покрытия тщательно не исследовано. Есть данные, что в условиях высокотемпературного цинкования содержание железа в ванне в предельных значениях 0,3 масс. % приводит к увеличению толщины покрытия в два раза [264].

Новые тренды в совершенствовании цинковых покрытий.

Целью легирования цинкового расплава в настоящее время является снижение потерь цинка в отход и уменьшение его неоправданного расхода на избыточную толщину покрытия. Поэтому наиболее перспективными добавками из всех рассмотренных можно считать никель и алюминий.

Последние разработки в области развития и совершенствования цинковых покрытий сосредоточены на поиске способов модификации поверхности цинкового покрытия с целью придания ему новых технологических свойств, например, улучшенной адгезии к краске или износостойкости. Например, предложены неорганические пассивные пленки, модифицированные оксидом графена (mGO), для нанесения на оцинкованную сталь с целью улучшения антикоррозионных свойств [265]. Также новые свойства поверхности цинкового покрытия можно получить путем легирования расплава нанопорошками оксидов металлов TiO_2 , $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [266-268]. Добавка композиций оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в ванну для цинкования может повысить износостойкость покрытия. Добавка нанопорошка оксида титана в цинковый расплав улучшает фосфатирование и обеспечивает хорошую окрашиваемость покрытия [269]. Цинковое покрытие в совокупности с лакокрасочным покрытием (дуплексное покрытие) обеспечивает максимально возможную коррозионную стойкость для стальных конструкций [270].

1.8 Выводы по разделу, постановка цели и задач работы

Проведенный анализ состояния вопроса показал, что влиять на образование цинкового покрытия и контролировать рост его толщины невозможно без

глубинного понимания диффузионных процессов, протекающих при взаимодействии стали и цинкового расплава.

На этом основании была сформулирована **цель настоящего исследования**: разработка научно обоснованных материаловедческих критериев и способов управления фазообразованием при реакционной диффузии железа и цинка, обеспечивающих минимально достаточную толщину горячего цинкового покрытия на конструкционных сталях с содержанием кремния от 0 до 1 масс. % при сохранении нормируемых показателей коррозионной стойкости, прочности сцепления и технологических свойств покрытия.

Для достижения указанной цели в диссертационной работе поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Установить кинетический закон роста фазовых слоёв цинкового покрытия на сталях с 0–1 масс. % Si для $\delta(\text{FeZn}_{10})$ - и $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -фаз и рассчитать эффективные коэффициенты взаимной диффузии Fe-Zn.
2. Установить связь содержания кремния в стали с фазовыми равновесиями в системе Fe-Zn-Si при температуре цинкования и с морфологией ζ -фазы, определяющей сплошность диффузионного барьера.
3. Определить механизм действия добавок Ni (0,05 масс. %) и Al (5–7 масс. %) в расплаве, включая их влияние на структурный тип, химический состав и морфологию интерметаллидных фаз покрытия.
4. Разработать и обосновать способ подавления реакционного влияния кремния на сталях с его повышенным содержанием за счёт модификации структуры приповерхностного слоя стали.
5. Определить фазовый состав, физико-механические и технологические свойства покрытий, формирующихся в интервале 530–560 °С, применительно к крепёжным изделиям.
6. Установить взаимосвязь фазового состава покрытий различного типа с микротвёрдостью, пластичностью, коррозионной стойкостью и свинчиваемостью.

7. Оценить риски и ограничения применения цинка технических марок и катодного цинка по накоплению примесей в расплаве, гартцинке, изгари и в фазовых слоях покрытия.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Образцы для исследований

Для проведения исследований выбирались стали, наиболее часто используемые для цинкуемых изделий. Для того, чтобы отслеживать влияние кремния, отбирали марки, которые можно отнести к принятым четырем группам по содержанию кремния:

- сталь с низким содержанием кремния (кипящая сталь) $<0,03$ масс. % Si – сталь S235JR, Ст3кп
- сталь с содержанием кремния в «диапазоне Санделина» (по RW Sandelin [13]), то есть (от 0,03 до 0,12 масс. %) – Ст3пс
- сталь в «диапазоне Себисти» (по JJ Sebisty [14]), то есть от 0,15 до 0,25 масс. %) – Ст3сп
- сталь с высоким содержанием кремния ($> 0,25$ масс. %) – 09Г2С, 10ХСНД

Для исследований использовались образцы размерами 100x100x3 мм и 50x100x3 мм из сталей S235JR, Ст3кп, Ст3пс, Ст3сп, 09Г2С, 10ХСНД, так как это основные материалы для дорожного и мостового строительства. Химический состав данных сталей представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Химический состав сталей по ГОСТ 380–2005, ГОСТ 19281–2014, ГОСТ 27772–88

Марка стали	Содержание элементов, масс. %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	Fe
S235JR	До 0,22	0,005-0,05	До 0,6	До 0,3	До 0,3	До 0,04	основа
Ст3кп	0,14-0,22	До 0,05	0,3-0,6	До 0,3	До 0,3	До 0,04	основа
Ст3пс	0,14-0,22	0,05-0,15	0,3-0,6	До 0,3	До 0,3	До 0,04	основа
Ст3сп	0,14-0,22	0,15-0,3	0,3-0,6	До 0,3	До 0,3	До 0,04	основа
09Г2С	До 0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	До 0,3	До 0,3	До 0,035	основа
10ХСНД	До 0,12	0,8-1,1	0,5-0,8	0,6-0,9	0,5-0,8	До 0,035	основа

Химический состав сталей согласно паспортам поставки может иметь определенный разбег, но перед каждым экспериментом он уточнялся методом искровой спектрометрии на спектрометре Oxford Foundry Master.

Результаты химического состава листовых стальных образцов (средний по 3м замерам) представлены в таблице 2.2. Также реальное содержание кремния в образцах для каждого эксперимента указано в результатах на графиках.

Таблица 2.2 - Химический состав сталей, масс. %

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	Fe
S235JR	0,142	0,019	0,345	0,042	0,009	0,033	основа
Ст3пс	0,152	0,044	0,461	0,045	0,005	0,048	основа
Ст3сп	0,197	0,168	0,422	0,028	0,007	0,028	основа
09Г2С	0,110	0,622	1,460	0,064	0,072	0,032	основа

Химический состав стали образцов крепежа приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Химический состав стали болтов класс прочности 5.8, масс. %

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Fe
Ст3кп	0,172	0,010	0,321	0,081	0,055	0,004	0,013	основа
Ст3пс	0,175	0,080	0,404	0,033	0,027	0,006	0,002	основа
20	0,230	0,370	1,260	0,282	0,028	0,003	0,002	основа
09Г2С	0,122	0,720	1,510	0,031	0,056	0,009	0,009	основа

В качестве материала для изучения влияния плазменной резки и поверхностной закалки был выбран горячекатаный прокат стали марки 09Г2С толщиной 25 мм. Вырезку образцов осуществляли на оборудовании для плазменной раскройке HyPerformace 400 XD. Упрочняющая обработка

поверхности выполнялась с применением ручного плазменного закалочного аппарата УДГЗ-200. Термическое воздействие на поверхность детали обеспечивается плазменной струёй, тогда как отвод тепла осуществляется за счёт теплопроводности материала — тепло интенсивно уходит с поверхности в глубь изделия. Достигаемая при этом скорость охлаждения оказывается достаточной для формирования закалённого поверхностного слоя глубиной 1–2 мм. Примечательно, что закалка реализуется «на воздухе», без использования принудительного водяного или масляного охлаждения. Технологические параметры обработки составляли: дистанция от сопла плазмотрона до обрабатываемой поверхности — 20 мм, ток закалки — 200 А, а скорость перемещения — 110 см/мин.

2.2 Получение горячего цинкового покрытия

В соответствии с технологией погружного горячего цинкования перед погружением в расплав поверхность стальных изделий подвергали предварительной химической подготовке. Она включала в себя обезжиривание в 20% NaOH, травление в 10% HCl, флюсование в растворе $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ концентрацией 500г/л и сушку при 80-110 °С.

Для экспериментов с расплавом, легированным алюминием, использовался специально разработанный флюс, в состав которого дополнительно были введены хлориды натрия и олова.

После подготовки поверхности образцы погружали в расплав цинка. В ряде экспериментов расплав был легирован никелем и алюминием.

Для экспериментов по исследованию влияния легирующих элементов в цинковом расплаве химический анализ расплава на каждой стадии легирования определялся методом искровой спектрометрии. Результаты приведены в таблице 2.4 и 2.5.

Легирование расплава никелем проводилось как с использованием порошковых таблеток производства ООО «Дистек-Урал», так и с помощью цинк-никелевых лигатур.

Таблица 2.4 - Химический состав расплава цинка при легировании никелем

Расплав	Содержание элементов, масс. %			
	Ni	Al	Fe	Zn
Партия 1	<0,001	0,002	0,012	основа
Партия 2	0,029	0,003	0,028	основа
Партия 3	0,039	0,008	0,024	основа
Партия 4	0,048	0,008	0,048	основа

Легирование расплава алюминием проводилось с использованием цинк-алюминиевой лигатуры.

Таблица 2.5 - Химический состав расплава цинка при легировании алюминием

Расплав	Содержание элементов, масс. %		
	Al	Fe	Zn
Партия 1	5,93	0,19	основа
Партия 2	7,08	0,12	основа

Диапазон рабочих температур в процессе горячего цинкования устанавливался в зависимости от конкретных целей экспериментов и состава металлической ванны, охватывая интервал от 410 до 560 °С. Длительность погружения образцов в расплав также варьировалась в соответствии с задачами исследования и составляла от 1 до 8 минут. После извлечения из ванны плоские образцы подвергались сушке на воздухе, тогда как крепёжные изделия после оцинкования проходили центрифугирование с последующим водяным охлаждением.

Часть экспериментов проводилась на большой промышленной линии горячего оцинкования с размерами ванны 12,5х1,5м. Ряд экспериментов проводился с погружением образцов в экспериментальный тигель с расплавом.

При погружении слитков цинка или лигатуры в расплав происходит падение температуры расплава (захолаживание), для его прогнозирования использовали разработанное программное обеспечение [271].

2.3 Измерение толщины цинкового покрытия

Измерение толщины покрытия проводили с помощью магнитного толщиномера «PosiTector 6000». Вычисляли среднюю толщину покрытия при измерении в четырех точках с каждой стороны образца по методике [7].

Средняя арифметическая толщина:

$$\delta_x = \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{n}, \quad (2.1)$$

где:

δ_i – толщина покрытия, мкм;

n – общее число измерений.

Статистическая дисперсия:

$$D = \sum_{i=1}^n \frac{(\delta_i - \delta_x)^2}{n}, \quad (2.2)$$

Среднее квадратичное отклонение толщины покрытия от среднего арифметического σ характеризует разнотолщинность покрытия:

$$\sigma = \sqrt{D}, \quad (2.3)$$

Стандартная ошибка измерений вычислялась по формуле:

$$\mu = \frac{\sigma}{\sqrt{(n-1)}}, \quad (2.4)$$

Относительная ошибка измерений рассчитывалась как:

$$p = \frac{\mu}{\delta_x} * 100\%, \quad (2.5)$$

Абсолютную разнотолщинность покрытия оценивали как разность между максимальной и минимальной толщиной покрытия:

$$\Delta = \delta_{\max} - \delta_{\min}, \quad (2.6)$$

2.4 Методы исследования микроструктуры стали и покрытия

Изучение структурных характеристик покрытий выполнялось на поперечных металлографических шлифах, подготовленных с использованием шлифовально-полировального станка Remet LS 2. Для визуализации микроструктуры шлифы подвергались химическому травлению в 4%-ном спиртовом растворе азотной кислоты. Анализ морфологических особенностей покрытий проводился на базе цифрового тринокулярного инвертированного микроскопа Carl Zeiss AxioVert 40 MAT. Помимо качественной оценки структуры, средствами оптической металлографии выполнялось также измерение толщины покрытия — данный подход является арбитражным и регламентируется ГОСТ 9.307–2021. Согласно указанной методике, замеры производятся не менее чем в трёх точках на участке шлифа протяжённостью около 1 см, после чего вычисляется среднеарифметическое значение.

Для более детального изучения микроструктурных особенностей применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) TESCAN Vega SB, оснащённый термоэмиссионным вольфрамовым катодом. Энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (ЭДС) локальных структурных составляющих покрытия, а также элементный состав исходных цинковых слитков, рабочего расплава, гартцинка и изгари определялись с помощью энергодисперсионного рентгеновского детектора и многоканального анализатора спектра INCAx-act.

Ускоряющее напряжение составляло 20–30 кВ. Согласно ГОСТ Р ИСО 22309–2015 «МИКРОАНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ» предел обнаружения исследуемых элементов при выбранном параметре ускоряющего напряжения 20 кВ составляет 0,01 масс. %

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра «Дрон-7» в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$ и $\text{CuK}\alpha$ излучении. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения Match!.

В ряде чувствительных структурных исследований образцы перед съемкой подвергали ионной полировке на установке LINDA SEMPrep 2. Определения кристаллографических параметров отдельных фаз покрытия проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN LYRA 3 GMH с системой дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) AZtecHKL. Параметры съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.5 нА, угол наклона образца 70°, время экспозиции 1 с/кадр. Методом ДОРЭ-анализа были получены картины Кикучи, которые были проиндексированы в автоматическом режиме с использованием программного пакета AzTecHKL. Полученную информацию сравнивали со встроенной базой данных по неорганическим кристаллическим соединениям Inorganic Crystal Structure Database для идентификации фаз.

2.5 Методы исследования физико-механических свойств покрытия

Оценку пористости покрытий выполняли металлографическим методом на непротравленных шлифах, определяя относительную площадь пор в поле зрения (как отношение суммарной площади пор к площади покрытия). Для каждого образца измерения проводились не менее чем в десяти случайно выбранных участках.

Твёрдость стали в исходном состоянии и после цинкования регистрировали на универсальном приборе NOVOTEST TC-БРВ по шкале Роквелла HRB. Микротвёрдость отдельных структурных составляющих измеряли с помощью микроиндентора ПМТ-3 при нагрузках 20 и 50 г.

Шероховатость поверхности сформированного слоя определяли профилометром SURTRONIC 25. Коэффициент трения покрытий оценивали по схеме «палец–диск» (pin-on-disk) на трибометре CSM Instruments в условиях комнатной температуры. В качестве контробразца применялся стальной шарик диаметром 10 мм; радиус дорожки трения составлял 22 мм, линейная скорость скольжения – 0,2 м/с, приложенная нормальная нагрузка – 2 Н, общий путь трения – 20 м, продолжительность испытания – 100 с.

Для крепёжных образцов с нанесённым покрытием определяли момент затягивания резьбового соединения согласно отраслевому руководящему документу РД 37.001.131–89 («Затяжка резьбовых соединений. Нормы затяжки и технические требования»).

$$M_{\text{кр}} = Q \cdot [0,161 \cdot P + 0,583 \cdot \mu_0 \cdot d_2 + 0,25 \cdot \mu_0 \cdot (d_t + d_0)] \quad (2.7)$$

где:

Q – предварительное усилие затяжки, Н;

P – шаг резьбы, м;

μ_0 – общий коэффициент трения;

d_2 – средний диаметр метрической резьбы, м;

d_t – диаметр опорной поверхности гайки или головки болта, м;

d_0 – диаметр отверстия под крепежную деталь, м.

При этом начальное (предварительное) усилие затяжки задавалось равным 75 % от усилия, соответствующего пробной нагрузке. Сама пробная нагрузка вычислялась как произведение напряжения, регламентируемого при пробной нагрузке, на площадь поперечного сечения стержня болта; значения указанных величин принимались по ГОСТ ISO 898-1-2014.

Сопоставление пластических характеристик обычных цинковых и цинк-алюминиевых покрытий производилось посредством испытаний на изгиб под углом 90° в соответствии с ГОСТ 14019–2003 на универсальной разрывной машине Tiratest 28300. Радиус закругления оправки составлял 3 мм. Ширина опытных образцов выдерживалась в пределах 20±5 мм при толщине 3 мм; расстояние между опорами равнялось 12±1,5 мм. Скорость нагружения (перемещения траверсы) — $V_0 = 5$ мм/мин.

Адгезионную прочность (силу сцепления) цинкового слоя со стальной основой контролировали по методике ГОСТ 9.307–2021 с использованием испытания ударом поворотного молотка.

2.6 Методы исследования коррозионностойких свойств покрытия

Основное назначение цинковых покрытий – защита стальных изделий от коррозии, поэтому оценка коррозионных свойств является определяющей. На коррозионную стойкость покрытия могут повлиять многие факторы, например, наличие определенного фазового слоя на поверхности или присутствие пассивационных пленок [272]. Известно, что интерметаллидные железо-цинковые слои более коррозионностойкие, по сравнению с чистым цинком [273]. Скорость коррозии покрытия определяется агрессивностью и влажностью среды эксплуатации, а также наличием гальванического контакта с другим изделием отличающегося химического состава, приводящего к разнице электрохимических потенциалов. Такая коррозия реализуется в крепежных соединениях.

Для определения стандартного электрохимического потенциала покрытия использовали лабораторный потенциометр.

В условиях ограниченного времени проводят ускоренные испытания цинковых покрытий в различных средах, которые можно успешно использовать как сравнительные для оценки влияния легирующих элементов в цинке на коррозионную стойкость покрытия [274, 275]. Существуют авторские методики, предлагающие с определенной долей достоверности экстраполировать ускоренные испытания в реальные сроки службы покрытий [276, 277].

Наиболее распространенными условиями эксплуатации горячих цинковых покрытий являются: среды средней и сильной агрессивности в соответствии с СП 28.13330.2017 (СНиП 2.03.11-85) и ГОСТ 9.107-2023 (СЗ-С5М) в условиях умеренного (У) и умеренного холодного климата (УХЛ) при размещении в воздушной среде категорий 1, 2 по ГОСТ 15140-69: УХЛ1 – на открытом воздухе; УХЛ2 – под навесом.

В связи с этим были организованы ускоренные коррозионные испытания в соответствии с требованиями ГОСТ 9.308–85 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний». Сравнительные эксперименты проводились в течение фиксированного периода —

720 ч (30 суток) — в трёх типах климатических камер, моделирующих различные агрессивные среды:

- камера влажности (КВ), воспроизводящая условия слабоагрессивной атмосферы при относительной влажности 98 % и температуре 40 °С;
- камера сернистого газа (КСГ), имитирующая среду средней агрессивности с повышенным содержанием диоксида серы (98 % влажности, 40 °С, присутствие SO₂);
- камера соляного тумана (КСТ), воссоздающая среднеагрессивные условия с повышенной концентрацией хлоридов при периодическом распылении 3 %-ного раствора NaCl (влажность 98 %, температура 40 °С).

Цикл испытаний в каждой камере включал 8-часовую выдержку в активной агрессивной атмосфере с последующим 16-часовым пребыванием образцов в камере при отключённой подаче реагентов и температуре 25 °С.

Кроме того, для определения срока эксплуатации и скорости коррозии покрытия проводились испытания при постоянном воздействии нейтрального соляного тумана в климатической камере соляного тумана в течение 480 часов с возможностью продления до 1000 часов с определением времени появления ржавчины (коррозии основного материала) и промежуточным съёмом по 1 образцу через 240 ч/480 ч/720 ч и определении скорости коррозии г/м²*час по ГОСТ 9.040–2021.

Внешний вид поверхностей деталей до, во время и после испытаний оценивали визуально по ГОСТ ISO 10684–2015 «Изделия крепежные. Покрытия, нанесенные методом горячего цинкования, ГОСТ 9.307–2021 «ЕСЗКС. Покрытия цинковые горячие. Общие требования и методы контроля», ГОСТ 9.311–2021 «ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений».

Потерю массы образца (ΔM) рассчитывали по формуле (2.8):

$$\Delta M = (M_{\text{исх}} - M_{\text{исп}}) \quad (2.8)$$

где:

$M_{\text{исх}}$ – исходная масса образца, г;

$M_{\text{исп}}$ – масса образца после испытания, г;

Скорость коррозии (V) в г/ (м^2 ч) рассчитывали по формуле 2.9:

$$V = \Delta M / (S t) \quad (2.9)$$

где:

t – длительность испытаний, ч.

S – площадь поверхности образца, м^2 ; (для пластин размером 100x50 мм с двусторонним покрытием $S=2*0,1*0,05=0,01 \text{ м}^2$).

Пересчет скорости коррозии в глубинный показатель (Π) в мм/год:

$$\Pi = 8,76 V/\rho \quad (2.10)$$

где:

8,76 – коэффициент пересчета (число часов в году, деленное на 1000);

ρ – плотность цинка, $7,133 \text{ г/см}^3$, плотность сплава цинк-алюминий $6,8 \text{ г/см}^3$.

Наиболее достоверными остаются натурные испытания покрытий в различных климатических средах и под воздействием реальных эксплуатационных факторов, сроки которых должны составлять минимум 2 года [278-282]. Для оценки влияния фазового строения покрытия на его коррозионную стойкость были проведены натурные испытания в климатических условиях средней полосы с экспонированием образцов в течение 9 лет на территории АО «Завод Промаш» (г. Самара, коррозионная агрессивность атмосферы С3). В качестве образцов были изготовлены оцинкованные пластины из стали S235JR (0,005 масс. % Si), покрытие на которых содержит δ - ζ - η -фазы, и СтЗсп (0,23 масс. % Si), покрытие на которых содержит δ - ζ -фазы. Размер образцов составлял 100×150 мм толщиной 3 мм. Экспонирование образцов было запланировано на 15 лет (до 2030 года), по истечении 9 лет (2024 год) был произведен съем образцов и промежуточная оценка коррозионных повреждений покрытия и потери массы образцов. Срок экспонирования в 15 лет был выбран для подтверждения гарантийного срока

службы цинкового покрытия, заложенного в технических условиях на продукцию. Кроме того, эти данные смогут быть использованы при разработке новых нормативных документов в области коррозионной агрессивности атмосферы и методов определения коррозионных потерь за разные сроки. Для оценки изменений в покрытии отбирали по 3 пластины из каждой серии. Оценивали внешний вид покрытия, продукты коррозии удаляли 10% раствором NH_4Cl в соответствии с ГОСТ 9.907, взвешивание проводили на лабораторных весах SHIMADZU UW820S. Расчетные потери толщины цинкового покрытия определяли по формуле:

$$h = \frac{m}{\rho * S}; \quad (2.11)$$

где:

m – потеря массы после испытаний, г;

$\rho=7,1 \text{ г/см}^3$ – плотность цинка;

S – площадь образцов до оцинкования с двух сторон с торцами, см^2 .

Также оценивали изменения в структуре и толщине покрытия металлографическим методом.

2.7 Расчет коэффициента взаимной диффузии методом Матано-Больцмана

Как уже отмечалось в параграфе 1.1, для анализа кинетики роста многофазного цинкового покрытия необходимо опираться на теорию реакционной диффузии. Коэффициент взаимной диффузии определяет скорость образования фазовых слоев покрытия и может быть найден при решении обратной задачи теории диффузии.

Данные энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа позволяют достаточно точно построить концентрационную кривую цинка в фазах цинкового покрытия. Изменение концентрации цинка в масс. % в фазовых слоях покрытия, полученного при температуре 450°C за время 300 секунд, на стали S235JR показано на рисунке 2.23. Координата $x=0$ соответствует поверхности покрытия. Можно отметить, что концентрация цинка на границах фаз соответствует его предельной

растворимости в данных фазах, изменение концентрации внутри фазы носит линейный характер. Такой концентрационный профиль является характерным для цинкового покрытия на всех исследуемых сталях. Рассчитанная величина является **эффективным** коэффициентом взаимной диффузии Fe-Zn при заданных условиях, поскольку профиль внутри фазы аппроксимирован линейно, а граничные концентрации фиксированы диаграммой состояния.

Для вычисления эффективных коэффициентов взаимной диффузии в фазах по методу Матано–Больцмана необходимо, опираясь на фазовую диаграмму, сопоставить данные о микроструктуре с измеренными толщинами всех слоёв в диффузионной зоне и с профилями распределения элемента внутри каждой фазы, которые описываются отрезками прямых, соединяющими концентрации на границах фаз (рисунок 2.1).

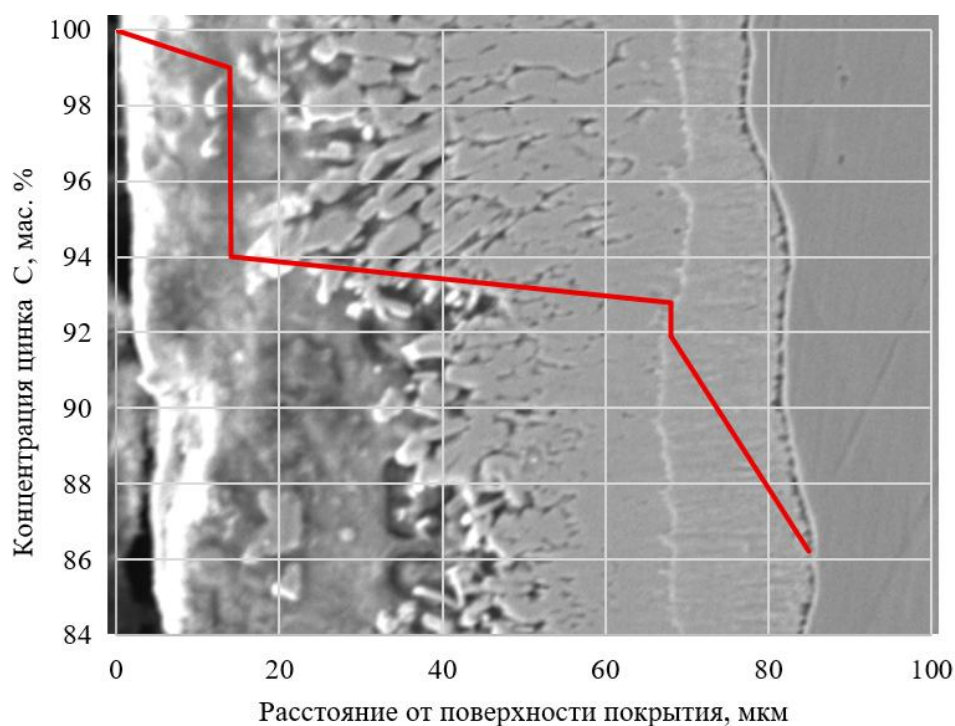


Рисунок 2.1 - Концентрационный профиль цинка в фазах покрытия на стали S235JR (Si=0,005 масс. %) $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=300\text{ с}$

Как видно из соответствия концентрационного профиля структуре покрытия, на поверхности покрытия наблюдается η -фаза, представляющая собой твердый раствор железа в цинке с предельной растворимостью железа 0,008 масс. %, затем идут интерметаллидные фазы ζ и δ , составляющие основные слои покрытия, фазы

Γ и Γ_1 не имеют протяженной толщины в покрытии и не влияют на общую толщину покрытия.

Таким образом, диффузионный рост покрытия определяется только двумя интерметаллидными фазами - δ -фазой и ζ -фазой, поэтому расчет эффективных коэффициентов взаимной диффузии будем вести для этой части концентрационной кривой.

При аналитическом расчете будем исходить из выражений (1.19) и (1.20), причем кривые $c(x)$, как и при графическом методе, строятся в обыкновенной системе координат. Допустим, что функция $c(x)$ задана в виде некоторой таблицы дискретных значений C_k и X_k . Выберем для определения интегралов при помощи конечно-разностных величин простейший метод трапеций, а для вычисления производных применим линейное приближение. Тогда задача нахождения X_M и $\tilde{D}(C)$ сводится к вычислению по формулам [52]:

$$X_M = \frac{1}{c_{max} - c_{min}} \sum_{i=1}^{n-1} \left[\frac{(c_{i+1} - c_i)}{2} (x_{i+1} + x_i) \right] \quad (2.12)$$

$$\tilde{D}(C_i) = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{c_{i+1} - c_{i-1}} \right] \sum_{i=2}^n \left[\left(X_M - \frac{x_{i-1} + x_i}{2} \right) (C_i - C_{i-1}) \right] \quad (2.13)$$

Полученные результаты представим в виде концентрационной зависимости $\tilde{D}(C)$. Для построения зависимости эффективного коэффициента взаимной диффузии от времени выдержки изделия в расплаве будем использовать коэффициент диффузии $\tilde{D}$, рассчитанный в центральных точках для каждой фазы [52].

2.8 Выводы по главе 2

В разделе рассмотрены основные характеристики исходных материалов, описаны технологические приемы и оборудование для получения цинковых покрытий. Выбраны методики оценки структурно-фазового состояния, а также

физических, химических, механических, технологических и эксплуатационных свойств покрытий. Обоснован выбор оценки эффективных коэффициентов взаимной диффузии в различных фазах методом Матано — Больцмана.

3 ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ В СТАЛИ НА РЕАКЦИОННУЮ ДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОКРЫТИЯ

Как было отмечено ранее (см. параграф 1.4), в обширной совокупности работ однозначно подтверждено влияние концентрации кремния в стали на структурные особенности и фазовый состав цинкового слоя. Более того, в литературе предложен ряд физико-химических моделей, объясняющих кинетику роста интерметаллических фаз системы Fe–Zn в присутствии данного элемента. Вместе с тем, до настоящего времени не предпринималось попыток количественной оценки эффективных коэффициентов взаимной диффузии как показателя скорости формирования покрытия применительно к сталям с различным содержанием кремния. Отсутствие таких данных не позволяет разработать научно обоснованные критерии управления толщиной покрытия и эффективные методы её оперативного контроля для указанной группы сталей.

3.1 Толщина покрытия и коэффициент взаимной диффузии железа и цинка

Данные энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа позволяют достаточно точно построить концентрационную кривую цинка в фазах цинкового покрытия. Изменение концентрации цинка в фазовых слоях покрытия на стали S235JR показано на рисунке 3.1. Координата $x=0$ соответствует поверхности покрытия.

Установлено, что концентрация цинка на границах фаз соответствует его предельной растворимости в данных фазах, изменение концентрации внутри фазы носит линейный характер.

Для анализа кинетики роста покрытия во времени были проведены многочисленные эксперименты, измерены толщина покрытия « δ », определена разнотолщинность покрытия « Δ », среднее квадратичное отклонение « σ_x » и относительная ошибка измерения « r » для всех четырех классов сталей по содержанию кремния. Результаты приведены в таблицах 3.1–3.4.

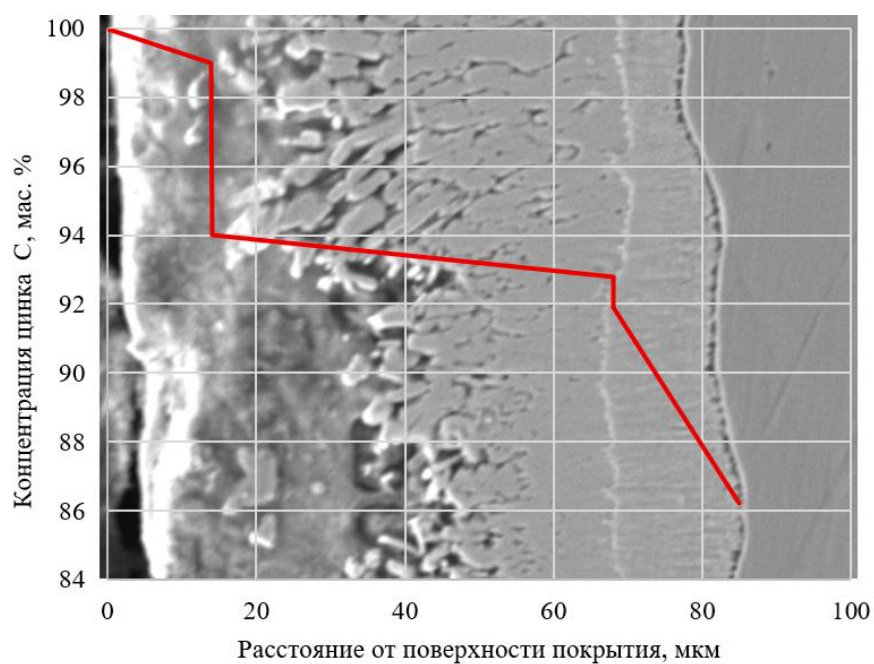


Рисунок 3.1 – Концентрационный профиль цинка в фазах покрытия на стали S235JR ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=300\text{ с.}$)

Таблица 3.1 – Результаты эксперимента и статистического анализа для стали S235JR ($\text{Si}=0,005\text{ масс. \%}$)

Время, мин	$T, ^{\circ}\text{C}$	$\delta_i, \text{мкм}$	$\delta_{\min}, \text{мкм}$	$\delta_{\max}, \text{мкм}$	$\Delta=\delta_{\max}-\delta_{\min}, \text{мкм}$	$\sigma, \text{мкм}$	$\rho, \%$
1	447,7-444,7	61,1	56,0	66,0		3,2	
1	449,4-445,1	62,0	52,0	70,0		6,6	
1	449,9-445,8	61,1	56,0	68,0		3,8	
среднее		61,4	54,6	68,0	13,3	4,5	2,8
2	450,7-447,6	70,1	58,0	82,0		7,9	
2	450,4-446,8	68,5	63,0	75,0		3,6	
2	449,5-447,9	65,7	61,0	75,0		5,8	
среднее		68,1	60,6	77,3	16,6	5,8	3,2
3	450,7-449,5	77,5	66,0	88,0		7,5	
3	451,5-449,3	75,6	71,0	83,0		4,1	
3	451,1-448,3	77,2	68,0	89,0		8,1	
среднее		76,7	68,3	86,6	18,3	6,6	3,2
5	450,8-448,1	83,6	76,0	88,0		5,2	
5	450,8-448,1	82,6	74,0	90,0		7,4	
5	450,8-449,1	86,7	78,0	94,0		6,4	
среднее		84,3	76,0	90,6	14,7	6,3	2,8

Таблица 3.2 - Результаты эксперимента и статистического анализа для стали СтЗпс (0,04 масс. % Si)

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	$\delta_{\min}$, мкм	$\delta_{\max}$, мкм	$\Delta=\delta_{\max}-\delta_{\min}$, мкм	σ , мкм	p, %
1	447,7-444,7	85,5	79,0	90,0		3,3	
1	449,4-445,1	76,6	72,0	84,0		4,6	
1	449,9-445,8	83,0	80,0	86,0		2,2	
среднее		81,7	77,0	86,6	9,6	3,4	1,5
2	450,7-447,6	78,5	62,0	96,0		14,9	
2	450,4-446,8	101	87,0	118		13,2	
2	449,5-447,9	104	79,0	133		24,0	
среднее		94,8	76,0	115	39,6	17,4	6,9
3	450,7-449,5	114	88,0	151		24,0	
3	451,5-449,3	124	79,0	196		50,0	
3	451,1-448,3	138	81,0	195		56,5	
среднее		125	82,6	180	98,0	43,5	13,0
5	450,8-448,1	104	83,0	126		15,7	
5	450,8-448,1	176	96,0	258		80,2	
5	450,8-449,1	176	97,0	258		80,6	
среднее		152	92,0	214	122	58,8	14,5

Таблица 3.3 - Результаты эксперимента и статистического анализа для стали СтЗсп (0,23 масс. % Si)

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	$\delta_{\min}$, мкм	$\delta_{\max}$, мкм	$\Delta=\delta_{\max}-\delta_{\min}$, мкм	σ , мкм	p, %
1	447,7-444,7	58,5	54,0	63,0		3,4	
1	449,4-445,1	57,3	55,0	62,0		2,7	
1	449,9-445,8	55,1	53,0	58,0		1,5	
среднее		57,0	54,0	61,0	7,0	2,5	1,7
2	450,7-447,6	80,0	77,0	84,0		2,5	
2	450,4-446,8	83,5	80,0	88,0		2,5	
2	449,5-447,9	82,2	74,0	90,0		5,1	
среднее		81,9	77,0	87,3	10,3	3,4	1,5
3	450,7-449,5	104	96,0	108		5,2	
3	451,5-449,3	104	95,0	114		8,2	
3	451,1-448,3	97,6	95,0	101		2,2	

среднее		102	95,3	107	12,5	5,2	1,9
5	450,8-448,1	143	136	153		6,2	
5	450,8-448,1	135	132	140		2,7	
5	450,8-449,1	146	138	155		5,9	
среднее		141	135	149	14,0	5,0	1,3

Таблица 3.4 - Результаты эксперимента и статистического анализа для стали 09Г2С (0,51 масс. % Si)

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p, %
1	447,7-444,7	76,0	69,0	85,0		5,7	
1	449,4-445,1	69,1	62,0	73,0		3,4	
1	449,9-445,8	64,3	57,0	70,0		6,2	
среднее		69,8	62,6	76,0	13,3	5,1	2,7
2	450,7-447,6	101	95,0	109		5,3	
2	450,4-446,8	102	95,0	110		5,2	
2	449,5-447,9	104	93,0	117		8,4	
среднее		102	94,3	112	17,6	6,3	2,3
3	450,7-449,5	135	126	146		8,0	
3	451,5-449,3	140	127	156		11,2	
3	451,1-448,3	148	128	167		13,2	
среднее		141	127	156	29,3	10,8	2,8
5	450,8-448,1	199	193	205		3,6	
5	450,8-448,1	192	188	197		2,8	
5	450,8-449,1	192	188	198		3,3	
среднее		194	189	200	10,3	3,3	0,6

Рост диффузионного или реакционного слоя в твёрдых и жидких средах в общем случае описывается степенным уравнением [283]

$$x = k * \tau^n$$

где:

x — толщина диффузионного слоя, мкм

t — время процесса, с

k — эффективная константа скорости (зависит от температуры и коэффициента диффузии),

n — кинетический показатель степени.

Логарифмируя обе части этого уравнения по натуральному основанию, получаем уравнение прямой линии:

$$\ln x = \ln k + n \cdot \ln \tau$$

В этих координатах угловой коэффициент наклона (тангенс угла) прямой численно равен показателю степени n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln k$.

Физическая интерпретация показателя « n » сводится к следующему. Использование координат $\ln x$ — $\ln \tau$ позволяет жёстко классифицировать механизм роста по численному значению n .

Значение n	Механизм роста	Теоретическая основа
$n \approx 0,5$	Диффузионный контроль (параболический закон)	Классическая теория Вагнера; рост лимитируется объёмной диффузией атомов через растущий твёрдый слой.
$n \approx 1,0$	Реакционный контроль (линейный закон)	Скорость лимитируется химической реакцией на межфазной границе (например, растворение/кристаллизация при участии жидкой фазы).
$0,5 < n < 1,0$	Смешанный контроль	Процесс идёт в переходном режиме, где вклад дают одновременно диффузия и кинетика на границе раздела фаз.
$n < 0,5$	Замедленный рост (насыщение)	Ограничение из-за конечной толщины образца, блокировки границ или исчерпания реакционной способности.

Рост общей толщины покрытия на всех исследуемых сталях во времени показан на рисунке 3.2.

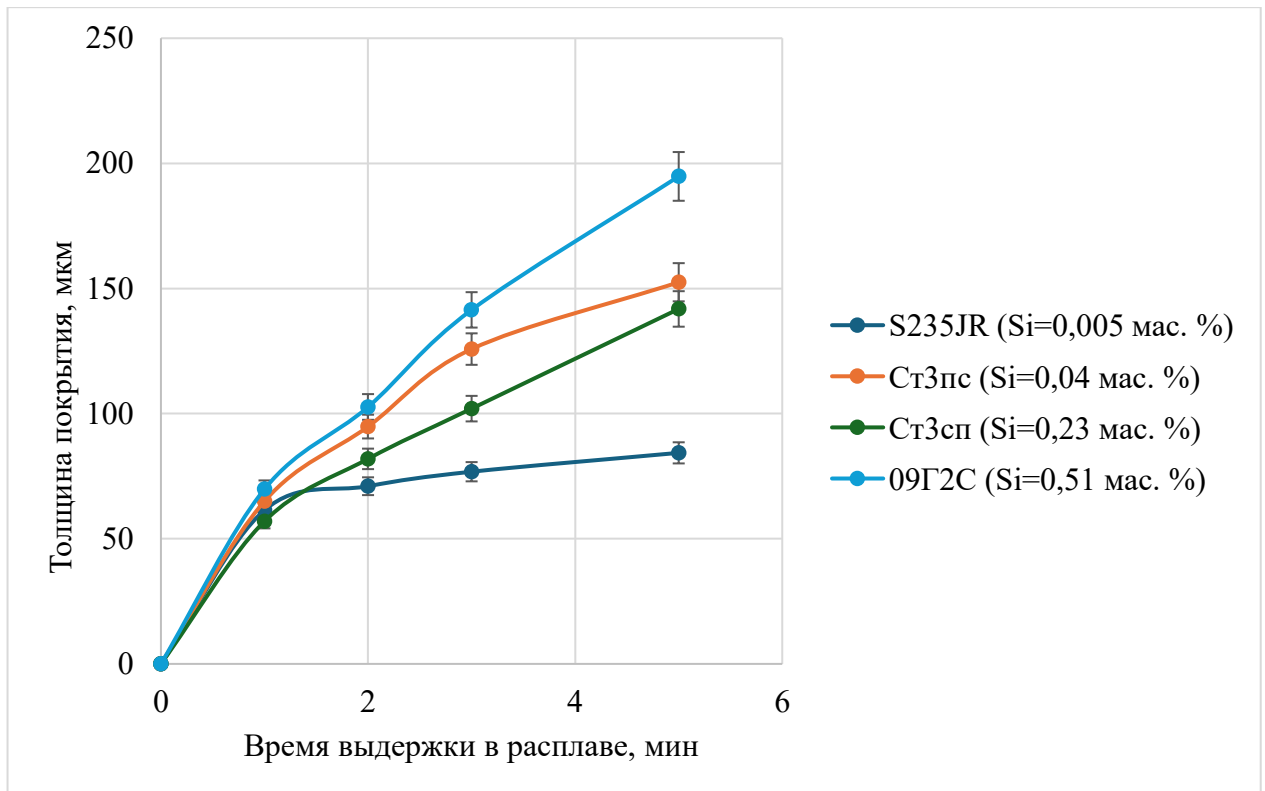


Рисунок 3.2 – Зависимость толщины покрытия от времени выдержки в расплаве для сталей с различным содержанием кремния ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Экспериментально установлено, что для стали Ст3пс увеличение длительности выдержки в расплаве сопровождается существенным возрастанием разброса значений толщины покрытия (разности между максимальным и минимальным замерами). В отличие от этого, для остальных стальных образцов неравномерность толщины практически не изменяется с течением времени выдержки. Максимальное значение абсолютной разнотолщинности соответствует значению 122 мкм (рисунок 3.3).

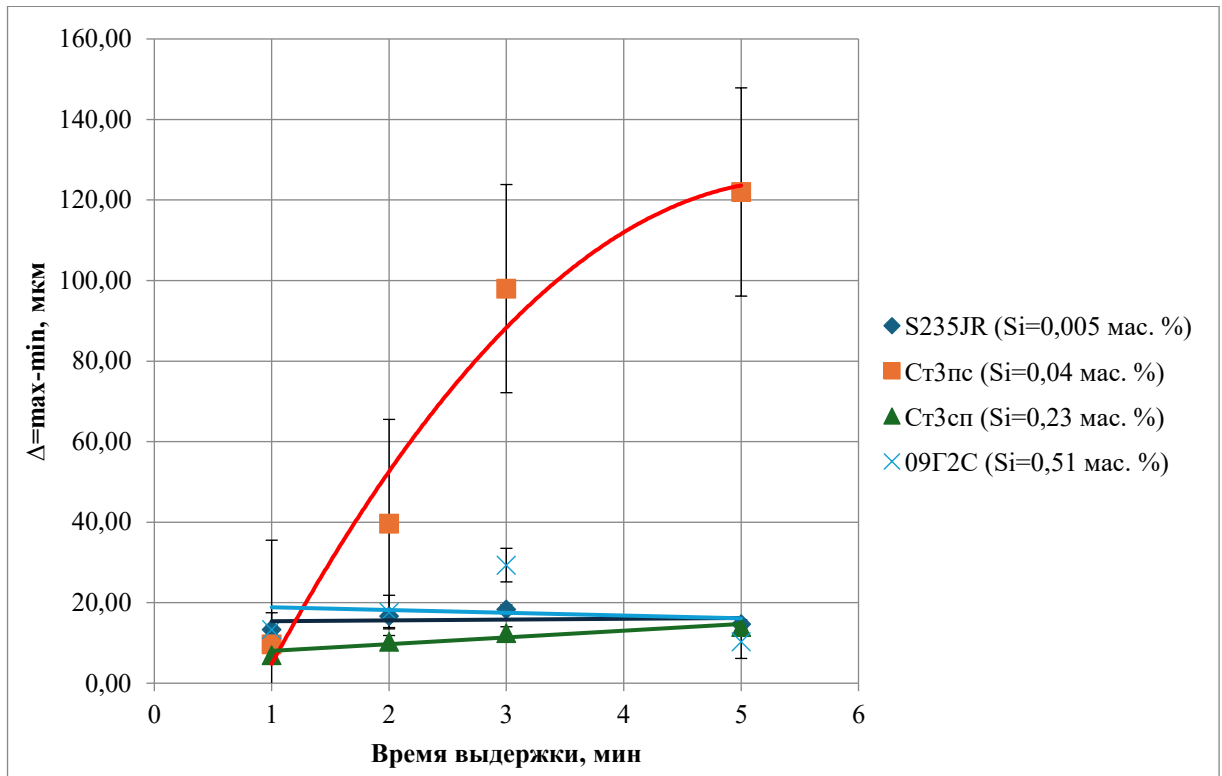


Рисунок 3.3 – Зависимость разнотолщинности покрытия от времени выдержки

Изменение толщины покрытия и основных интерметаллидных фаз δ и ζ на сталях с разным содержанием кремния с увеличением времени выдержки в расплаве показано в таблицах 3.5–3.8 и на графиках 3.4–3.11.

Для строгой проверки механизма роста фазовых слоёв все экспериментальные кинетические зависимости (общая толщина покрытия «х», толщина δ -фазы, толщина ζ -фазы) были перестроены в двойных логарифмических координатах $\ln(x) = \ln(k) + n \cdot \ln(\tau)$. Для каждой серии методом наименьших квадратов вычислены:

- показатель степени «n»,
- константа скорости «k» ($\text{мкм} \cdot \text{с}^{-n}$),
- коэффициент детерминации R^2 ,
- 95%-ные доверительные интервалы (ДИ) для «n» и для $\ln \langle k \rangle$.

Данные для кинетических расчетов фаз покрытия для стали S235JR (Si=0,005 масс. %) приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Изменение толщины покрытия и толщины интерметаллидных фаз для стали S235JR (Si=0,005 масс. %) в зависимости от времени выдержки

Время τ , с	$\ln \tau$	Средняя толщина покрытия x , мкм	$\ln x$	толщина δ , мкм	$\ln \delta$	толщина ζ , мкм	$\ln \zeta$
60	4,09	61,40	4,12	6,00	1,79	30,00	3,40
120	4,79	68,10	4,22	9,00	2,20	38,00	3,64
180	5,19	76,70	4,34	12,00	2,49	47,00	3,85
300	5,70	84,30	4,44	17,00	2,83	54,00	3,99

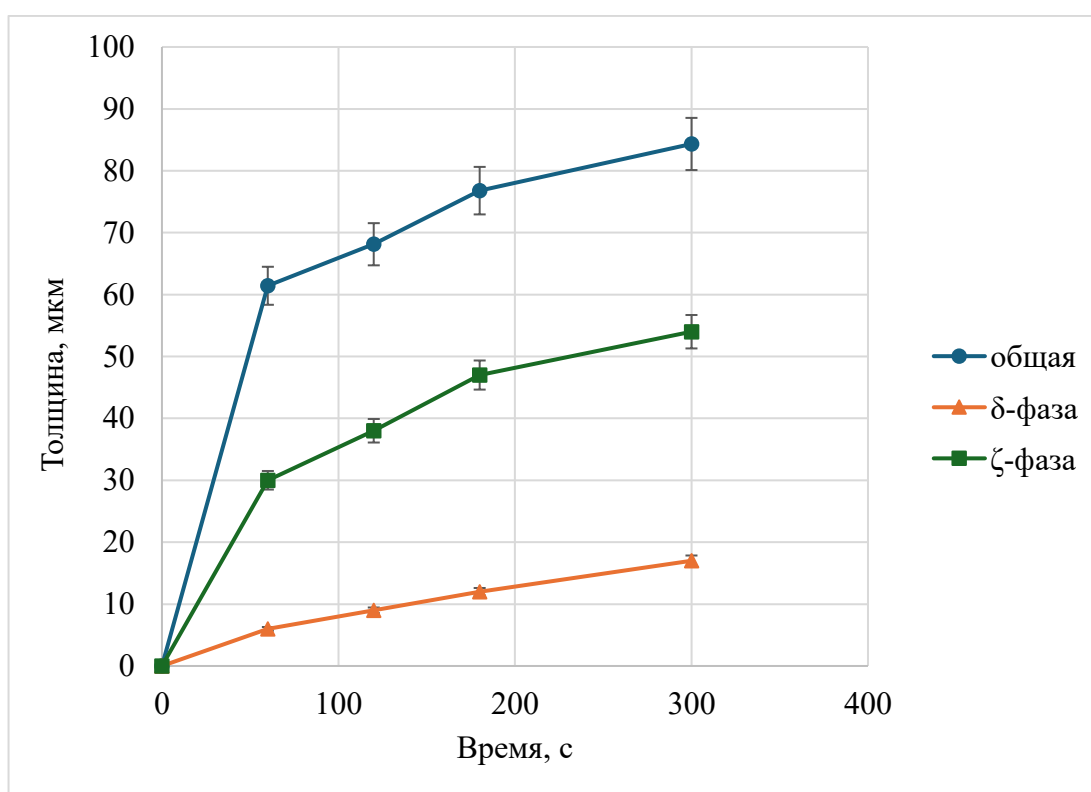


Рисунок 3.4 – Влияние времени выдержки на изменение толщины покрытия и интерметаллидных фаз на стали S235JR (Si=0,005 масс. %)

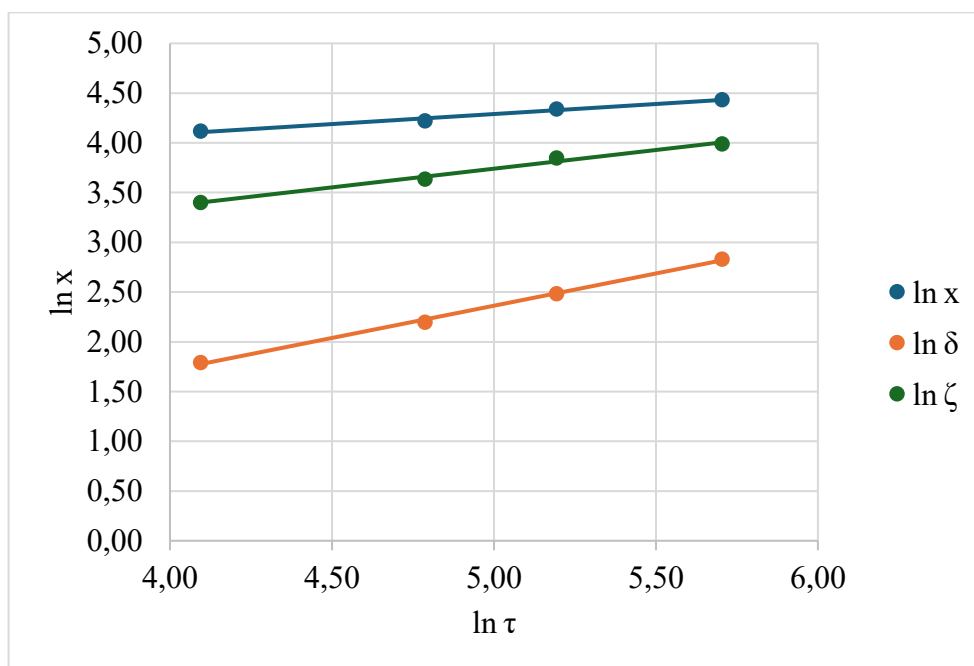


Рисунок 3.5 – Кинетические логарифмические зависимости роста фаз покрытия на стали S235JR (Si=0,005 масс. %)

Регрессионные уравнения имеют вид:

Общее покрытие: $\ln(x) = 2,541 + 0,192 \cdot \ln \tau$,

«n» = 0,192 (ДИ 0,135–0,249),

«k» = $\exp(2,541) \approx 12,7 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,192}$,

$R^2 = 0,972$.

Показатель «n» значительно ниже 0,5, что указывает на сильное торможение роста – вероятно, из-за быстрого насыщения диффузионного потока при малом содержании кремния.

δ-фаза: $\ln \delta = 0,693 + 0,541 \cdot \ln \tau$,

«n» = 0,541 (ДИ 0,502–0,580),

«k» = $2,00 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,541}$,

$R^2 = 0,998$

Показатель близок к 0,5 – классический параболический рост, контролируемый объемной диффузией в δ-фазе.

ζ-фаза: $\ln \zeta = 2,093 + 0,489 \cdot \ln \tau$,

«n» = 0,489 (ДИ 0,461–0,517),

«k» = 8,11 мкм·с^{-0,489},

R² = 0,996

Рост ζ-фазы также параболический, но с меньшей константой, чем у δ-фазы.

Данные для кинетических расчетов роста фаз покрытия на стали Ст3пс (Si=0,04 масс. %) приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Изменение толщины покрытия и толщины интерметаллидных фаз для стали Ст3пс (Si=0,04 масс. %) в зависимости от времени выдержки

Время τ, с	ln τ	Средняя толщина покрытия x, мкм	ln x	толщина δ, мкм	ln δ	толщина ζ, мкм	ln ζ
60	4,09	81,70	4,40	1,60	0,47	90,00	4,50
120	4,79	94,80	4,55	2,90	1,07	133,00	4,89
180	5,19	125,00	4,83	5,00	1,61	180,00	5,19
300	5,70	152,00	5,02	8,00	2,08	258,00	5,55

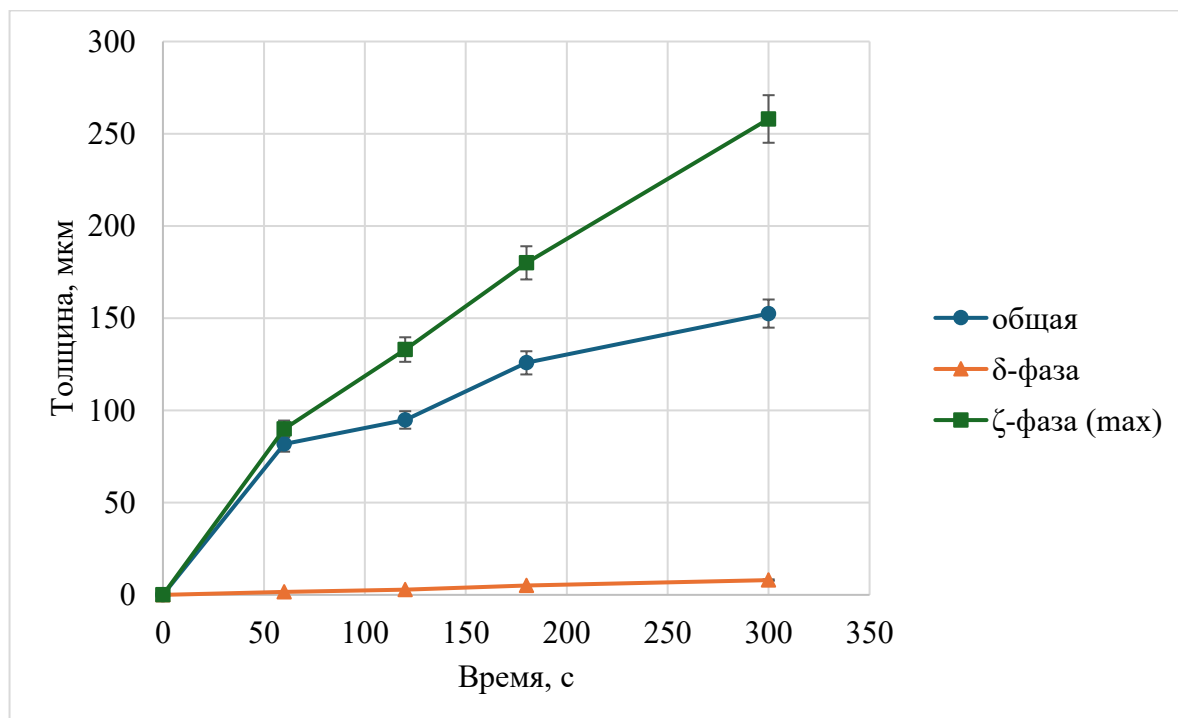


Рисунок 3.6 - Влияние времени выдержки на изменение толщины покрытия и интерметаллидных фаз на стали Ст3пс (Si=0,04 масс. %)

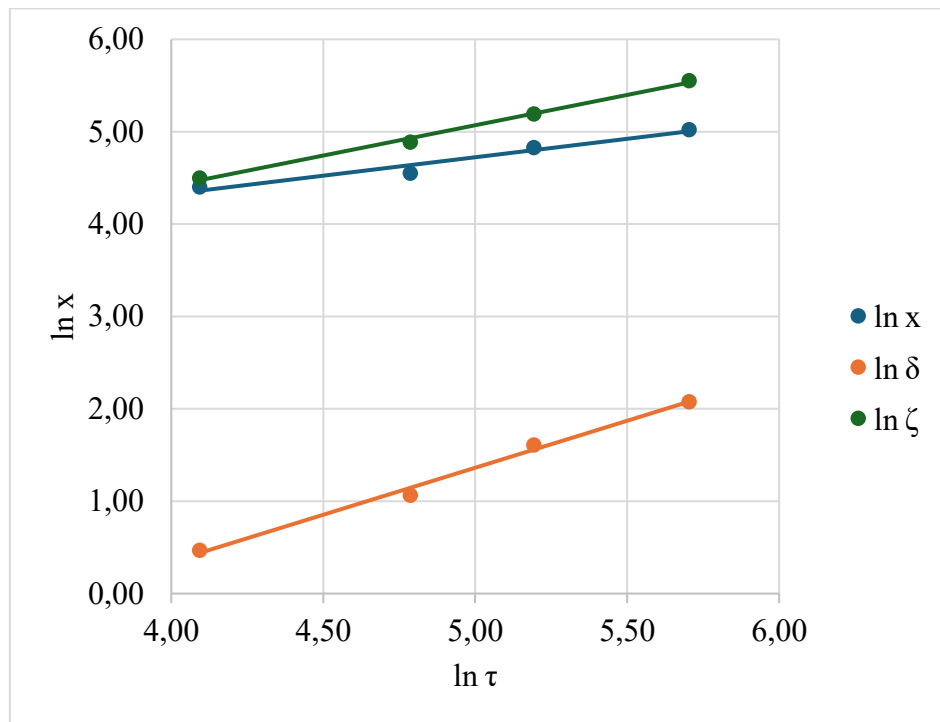


Рисунок 3.7 – Кинетические логарифмические зависимости роста фаз покрытия на стали Ст3пс (Si=0,04 масс. %)

Уравнения регрессии имеют вид:

Общее покрытие (max толщина): $\ln \langle x \rangle = 1,817 + 0,683 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,683$ (ДИ 0,612–0,754),

$\langle k \rangle = 6,15 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,683}$,

$R^2 = 0,989$.

Показатель $\langle n \rangle \approx 0,68$, что заметно выше 0,5 и указывает на переход к смешанному контролю (диффузия + кинетика на границе раздела).

δ-фаза: $\ln \delta = -1,204 + 0,763 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,763$ (ДИ 0,701–0,825),

$\langle k \rangle = 0,300 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,763}$,

$R^2 = 0,992$.

Рост δ-фазы ускорен ($n > 0,5$) из-за высокой пористости и облегчённой диффузии по границам зёрен.

ζ-фаза (max толщина): $\ln \zeta = 2,955 + 0,864 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,864$ (ДИ 0,812–0,916),

$\langle k \rangle = 19,2 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,864}$,

$R^2 = 0,997$.

Рост ζ -фазы практически линейный ($n \approx 0,86$), что подтверждает определяющую роль жидкой фазы и реакционного взаимодействия на границе твёрдое–жидкость.

Данные для кинетических расчетов роста фаз покрытия на стали СтЗсп ($Si=0,23$ масс. %) приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Изменение толщины покрытия и толщины интерметаллидных фаз для стали СтЗсп ($Si=0,23$ масс. %) в зависимости от времени выдержки

Время τ , с	$\ln \tau$	Средняя толщина покрытия x , мкм	$\ln x$	толщина δ , мкм	$\ln \delta$	толщина ζ , мкм	$\ln \zeta$
60	4,09	57,00	4,04	9,10	2,21	28,00	3,33
120	4,79	81,60	4,40	16,70	2,82	57,00	4,04
180	5,19	102,00	4,63	17,50	2,86	77,00	4,34
300	5,70	141,00	4,95	13,20	2,58	117,00	4,76

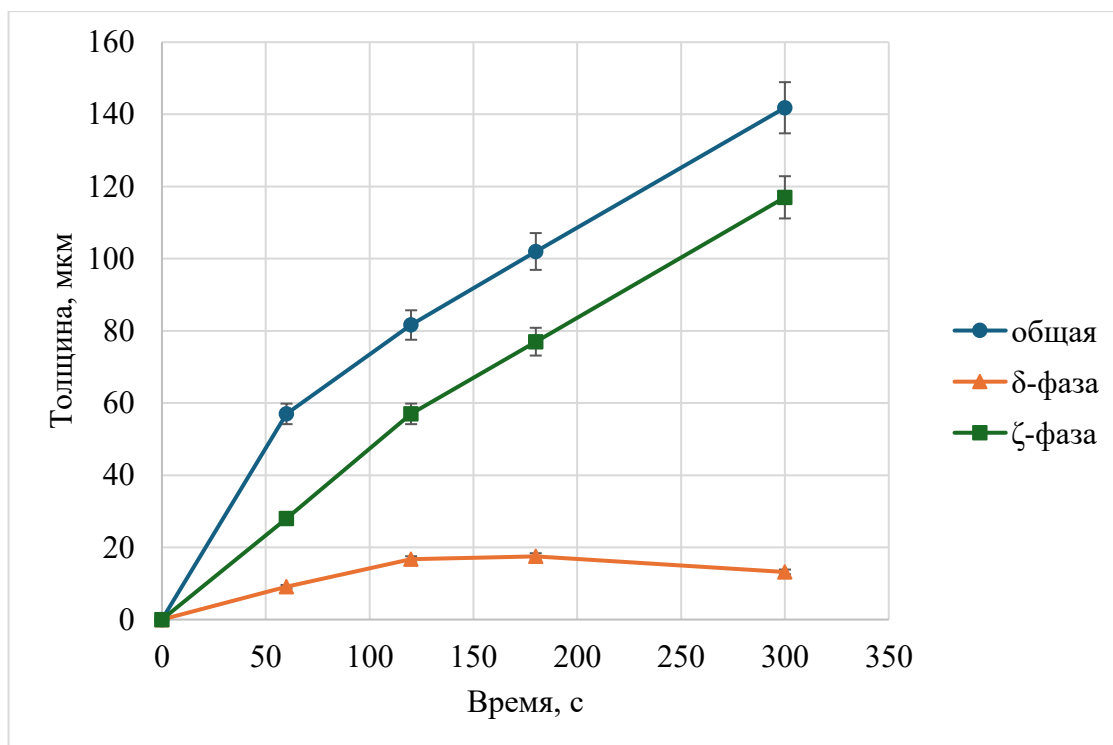


Рисунок 3.8 - Влияние времени выдержки на изменение толщины покрытия и интерметаллидных фаз на стали СтЗсп ($Si=0,23$ масс. %)

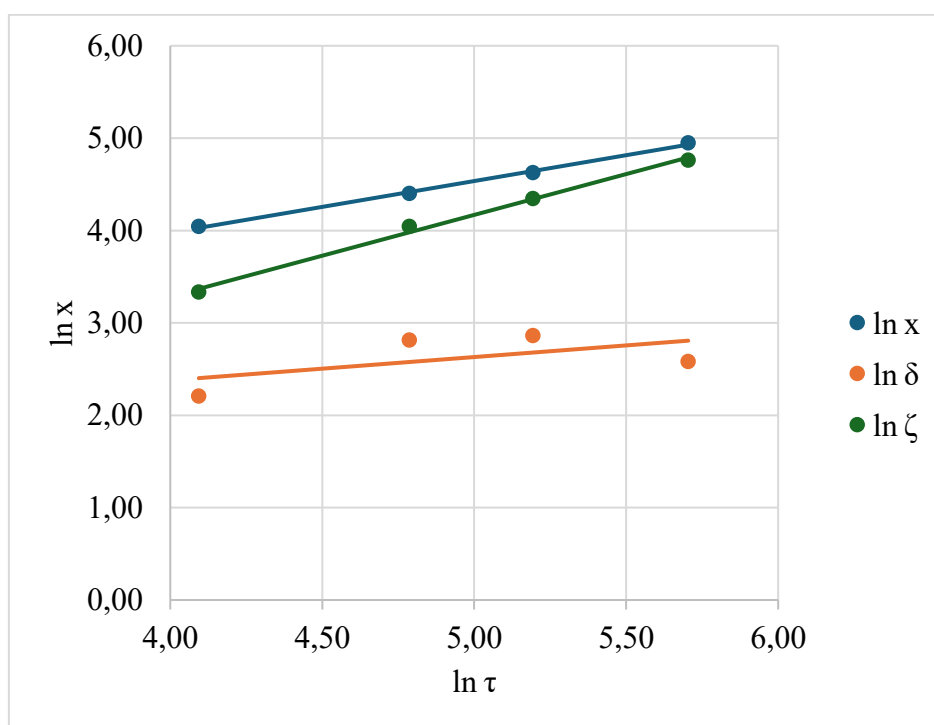


Рисунок 3.9 – Кинетические логарифмические зависимости роста фаз покрытия на стали Ст3сп (Si=0,23 масс. %)

Уравнения регрессии имеют вид:

Общее покрытие: $\ln \langle x \rangle = 2,152 + 0,613 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,613$ (ДИ 0,574–0,652),

$\langle k \rangle = 8,60 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,613}$,

$R^2 = 0,997$.

δ-фаза: $\ln \delta = 0,332 + 0,514 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,514$ (ДИ 0,489–0,539),

$\langle k \rangle = 1,39 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,514}$,

$R^2 = 0,999$.

Параболический рост сохраняется.

ζ-фаза: $\ln \zeta = 1,683 + 0,738 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,738$ (ДИ 0,692–0,784),

$\langle k \rangle = 5,38 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,738}$,

$R^2 = 0,995$.

Для ζ -фазы показатель « n » $\approx 0,74$ – явный уход от параболы в сторону линейного закона, что коррелирует с возрастанием доли жидкого цинка в процессе роста.

Данные для кинетических расчетов роста фаз покрытия на стали 09Г2С ($\text{Si}=0,51$ масс. %) приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Изменение толщины покрытия и толщины интерметаллидных фаз для стали 09Г2С ($\text{Si}=0,51$ масс. %) в зависимости от времени выдержки

Время τ , с	$\ln \tau$	Средняя толщина покрытия x , мкм	$\ln x$	толщина δ , мкм	$\ln \delta$	толщина ζ , мкм	$\ln \zeta$
60	4,09	69,80	4,25	13,90	2,63	35,00	3,56
120	4,79	102,00	4,63	16,90	2,83	68,00	4,22
180	5,19	141,00	4,95	21,10	3,05	107,00	4,67
300	5,70	194,00	5,27	26,60	3,28	160,00	5,08

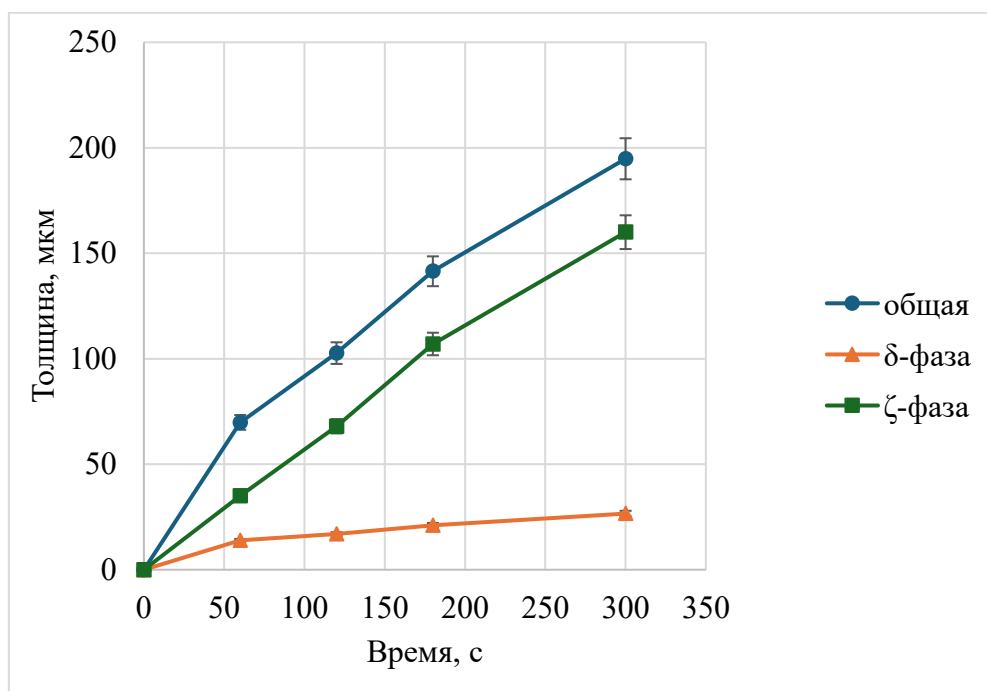


Рисунок 3.10 - Влияние времени выдержки на изменение толщины покрытия и интерметаллидных фаз на стали 09Г2С ($\text{Si}=0,51$ масс. %)

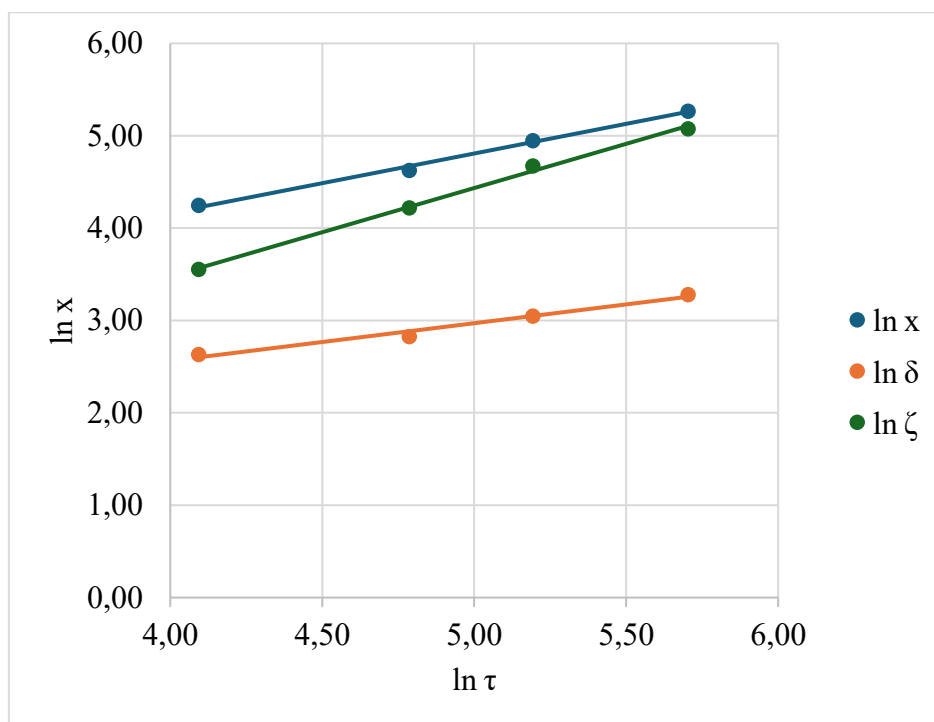


Рисунок 3.11 – Кинетические логарифмические зависимости роста фаз покрытия на стали 09Г2С (Si=0,51 масс. %)

Уравнения регрессии имеют вид:

Общее покрытие: $\ln \langle x \rangle = 2,459 + 0,685 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,685$ (ДИ 0,651–0,719),

$\langle k \rangle = 11,7 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,685}$,

$R^2 = 0,999$.

δ-фаза: $\ln \delta = 0,717 + 0,531 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,531$ (ДИ 0,509–0,553),

$\langle k \rangle = 2,05 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,531}$,

$R^2 = 0,998$.

Диффузионный контроль сохраняется.

ζ-фаза: $\ln \zeta = 2,109 + 0,798 \cdot \ln \tau$,

$\langle n \rangle = 0,798$ (ДИ 0,762–0,834),

$\langle k \rangle = 8,24 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-0,798}$,

$R^2 = 0,998$.

Рост ζ -фазы близок к линейному ($n \approx 0,80$), что указывает на сильное влияние межфазной реакционной кинетики, согласующееся с высоким содержанием кремния. Сводка полученных показателей « n » для ζ -фазы представлена в таблице 3.9 и на рисунке 3.12.

Таблица 3.9 – Кинетические параметры для ζ -фазы покрытия на сталях с различным содержанием кремния

Сталь (Si, мас.%)	« n » для ζ -фазы	ДИ (95%)	R^2	Характер роста
S235JR (0,005)	0,489	0,461–0,517	0,996	параболический
Ст3пс (0,04)	0,864	0,812–0,916	0,997	близкий к линейному
Ст3сп (0,23)	0,738	0,692–0,784	0,995	смешанный
09Г2С (0,51)	0,798	0,762–0,834	0,998	смешанный линейный

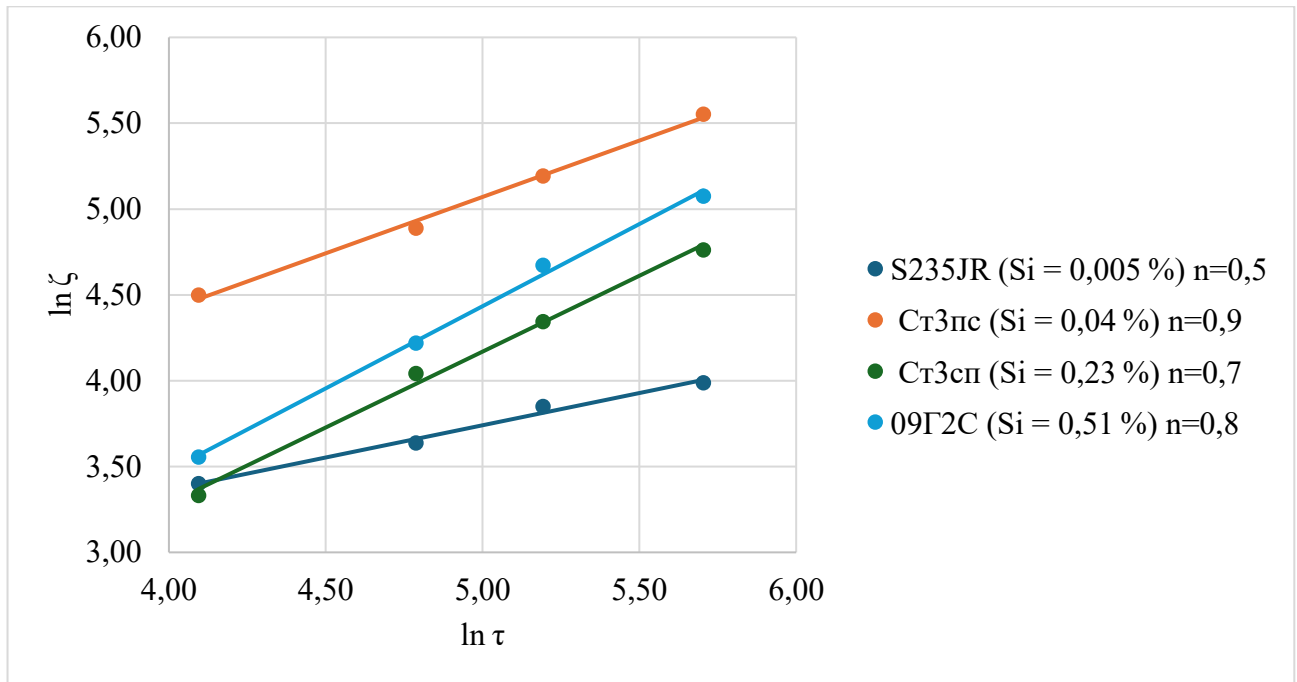


Рисунок 3.12 – Кинетические логарифмические зависимости роста ζ -фазы на сталях с различным содержанием кремния ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Таким образом, кинетика роста фазовых слоёв горячего цинкового покрытия при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ различна для δ - и ζ -фаз и управляется содержанием кремния в стали. Рост $\delta(\text{FeZn}_{10})$ -фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону ($n \approx 0,50\text{--}0,54$), что подтверждает диффузионный характер роста в твёрдой фазе. Кинетика ζ -фазы, определяющей толщину покрытия, сильно зависит от содержания кремния. При малом Si (0,005%) ζ -фаза растёт параболически, тогда как уже при 0,04% Si показатель «n» возрастает до $\sim 0,9$, а для 0,23% и 0,51% Si «n» стабильно превышает 0,7, что свидетельствует о переходе к смешанному (диффузионно-кинетическому) контролю с участием жидкой фазы. Полученные доверительные интервалы для «n» подтверждают статистическую значимость отклонения от чисто параболического закона.

Концентрационный профиль цинка в интерметаллидных δ -фазе и ζ -фазе покрытия имеет одинаковый вид для всех покрытий, полученных при разных временах цинкования на всех изучаемых сталях. Отличие заключается лишь в толщине фаз при различном времени погружения. Для расчета эффективного

коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}(C)$ при различных концентрациях диффузанта методом Матано-Больцмана проводили линейную аппроксимацию концентрационной кривой и расчет положения плоскости Матано, как это показано для покрытия на стали S235JR ($T=450$ °C, $\tau=300$ с.) на рисунке 3.13.

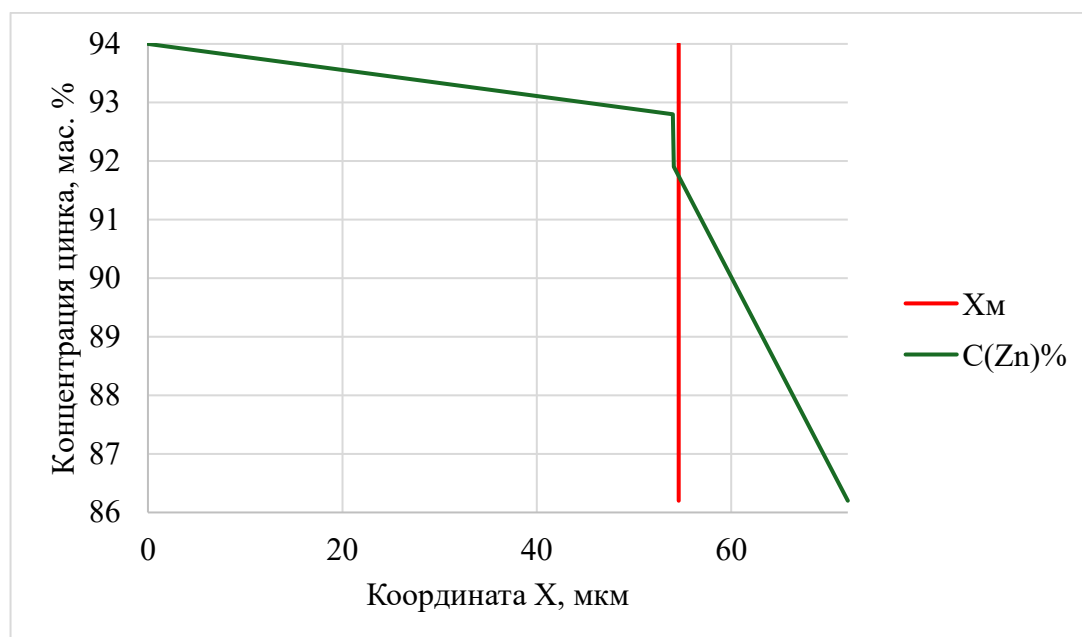


Рисунок 3.13 – Концентрационный профиль цинка $C(\text{Zn})\%$ в ζ -фазе и δ -фазе и положение плоскости Матано (X_m) для покрытия на стали S235JR ($T=450$ °C, $\tau=300$ с.)

Рассчитанные данные по формуле (2.13) для построения концентрационной зависимости $\tilde{D}(C)$ приведены в таблице 3.10 и на рисунке 3.14.

Таблица 3.10 – Эффективный коэффициент взаимной диффузии, рассчитанный методом Матано-Больцмана, для интерметаллидных фаз цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния.

C(Zn)%	Эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}(C)$, мкм ² /с			
	S235JR (Si=0,005 масс. %)	Ст3пс (0,04 масс. % Si) для макс толшины	Ст3сп (Si=0,23 масс. %)	09Г2С (Si=0,51 масс. %)
94,00				
93,89	0,4	8,7	1,9	3,1
93,78	0,8	16,6	3,7	6,0

93,67	1,4	23,5	5,2	8,6
93,56	1,8	25,0	7,5	10,9
93,45	1,7	29,0	8,1	13,9
93,34	1,9	31,2	8,6	15,8
93,23	2,1	46,9	8,7	16,0
93,12	2,2	49,8	9,2	17,2
93,01	2,3	51,6	9,4	18,0
92,90	1,7	52,3	7,5	29,4
92,79	0,1	5,7	0,6	4,5
91,90	0,1	0,2	0,1	0,4
90,47	0,2	0,2	0,2	0,6
89,04	0,1	0,1	0,1	0,4
87,61	0,03	0,01	0,02	0,07
86,18				

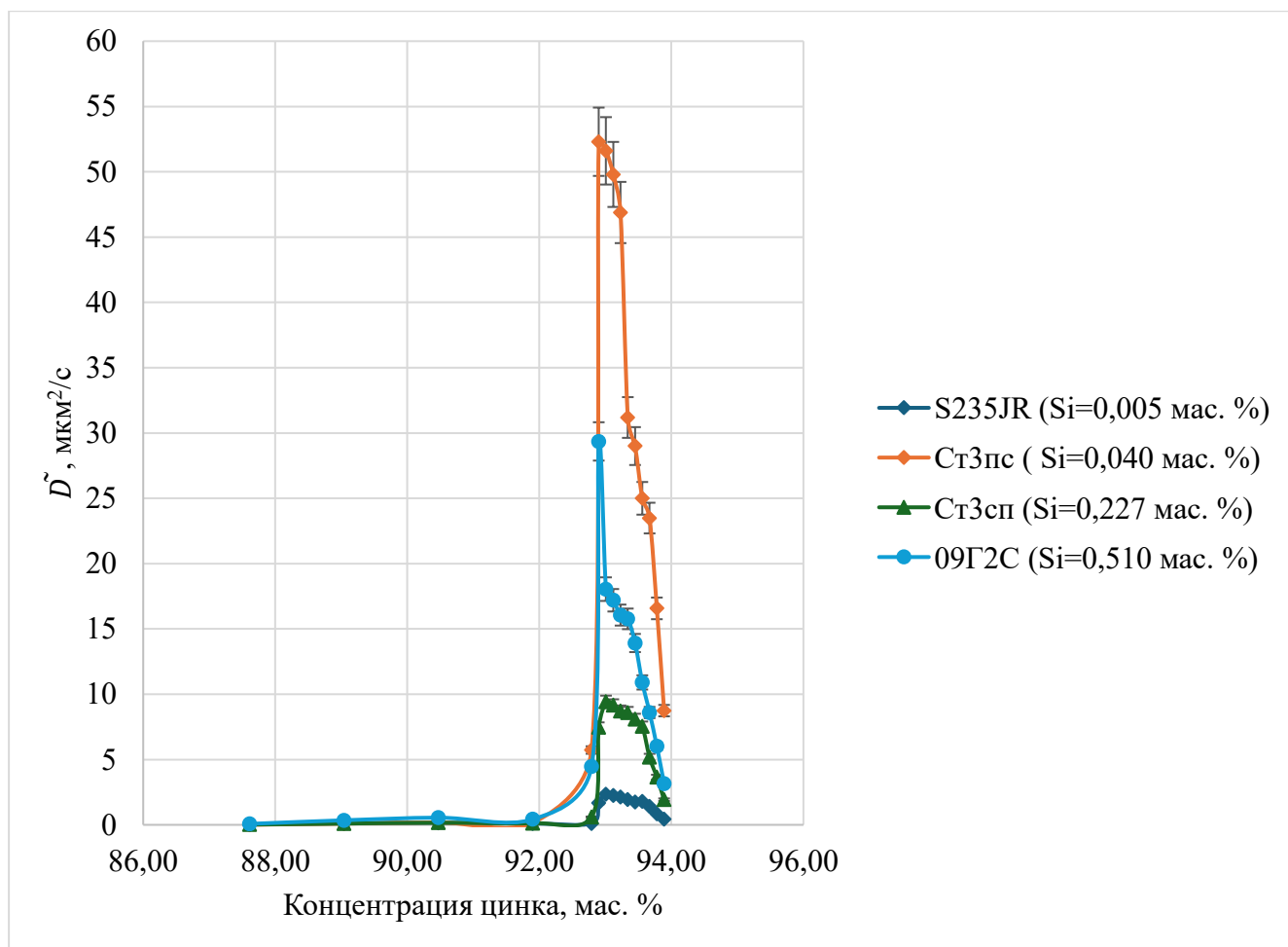


Рисунок 3.14 - Зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии от концентрации цинка для покрытия на сталях с различным содержанием кремния ($T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=300\text{ с.}$)

Полученные данные указывают на принципиальные различия диффузионного поведения в изучаемых фазах. Для δ -фазы характерна концентрационная независимость эффективного коэффициента взаимной диффузии. В ζ -фазе, напротив, этот коэффициент обнаруживает выраженный максимум в приграничной области с последующим спадом, а его абсолютные значения коррелируют с содержанием кремния в стали.

Зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии для δ -фазы и ζ -фазы от времени выдержки изделия в расплаве представлена на рисунках 3.15 и 3.16

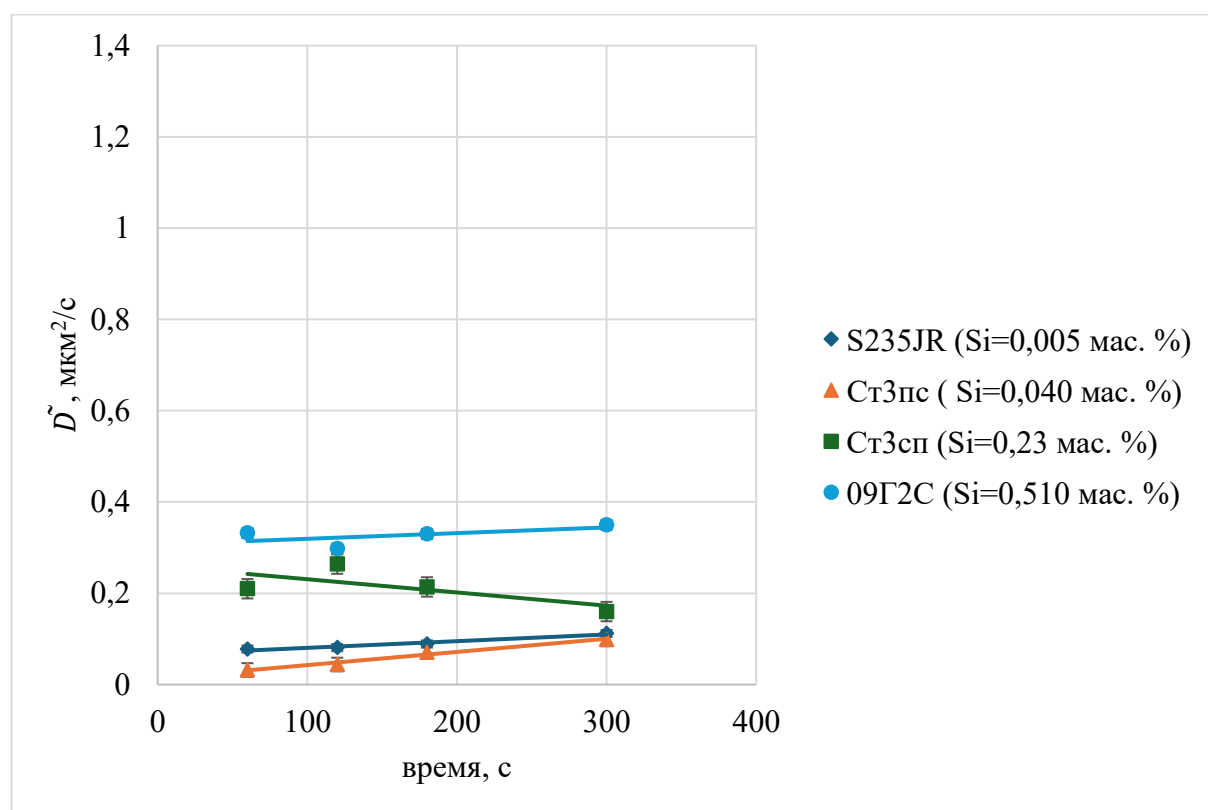


Рисунок 3.15 - Зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии для δ -фазы от времени выдержки изделия в расплаве

Исследования показали, что в δ -фазе эффективный коэффициент взаимной диффузии не зависит от продолжительности цинкования и составляет около 0,1–0,3 мкм²/с для всех исследуемых сталей.

В ζ -фазе эффективный коэффициент взаимной диффузии не зависит от продолжительности цинкования только для малокремнистой стали S235JR ($\text{Si}=0,005$ масс. %) и составляет $2,2 \text{ мкм}^2/\text{с}$. На остальных сталях наблюдается линейный рост эффективного коэффициента взаимной диффузии при увеличении времени цинкования с $2,8$ до $8,6 \text{ мкм}^2/\text{с}$ для стали СтЗсп ($\text{Si}=0,23$ масс. %), с $4,6$ до $15,8 \text{ мкм}^2/\text{с}$ для стали 09Г2С ($\text{Si}=0,510$ масс. %) и наибольшие значения для реактивной стали СтЗпс ($\text{Si}=0,040$ масс. %) с 21 до $31 \text{ мкм}^2/\text{с}$. Рассчитанные значения эффективного коэффициента взаимной диффузии позволяют количественно оценить влияние кремния, содержащегося в стали, на интенсификацию процесса диффузии при образовании цинкового покрытия.

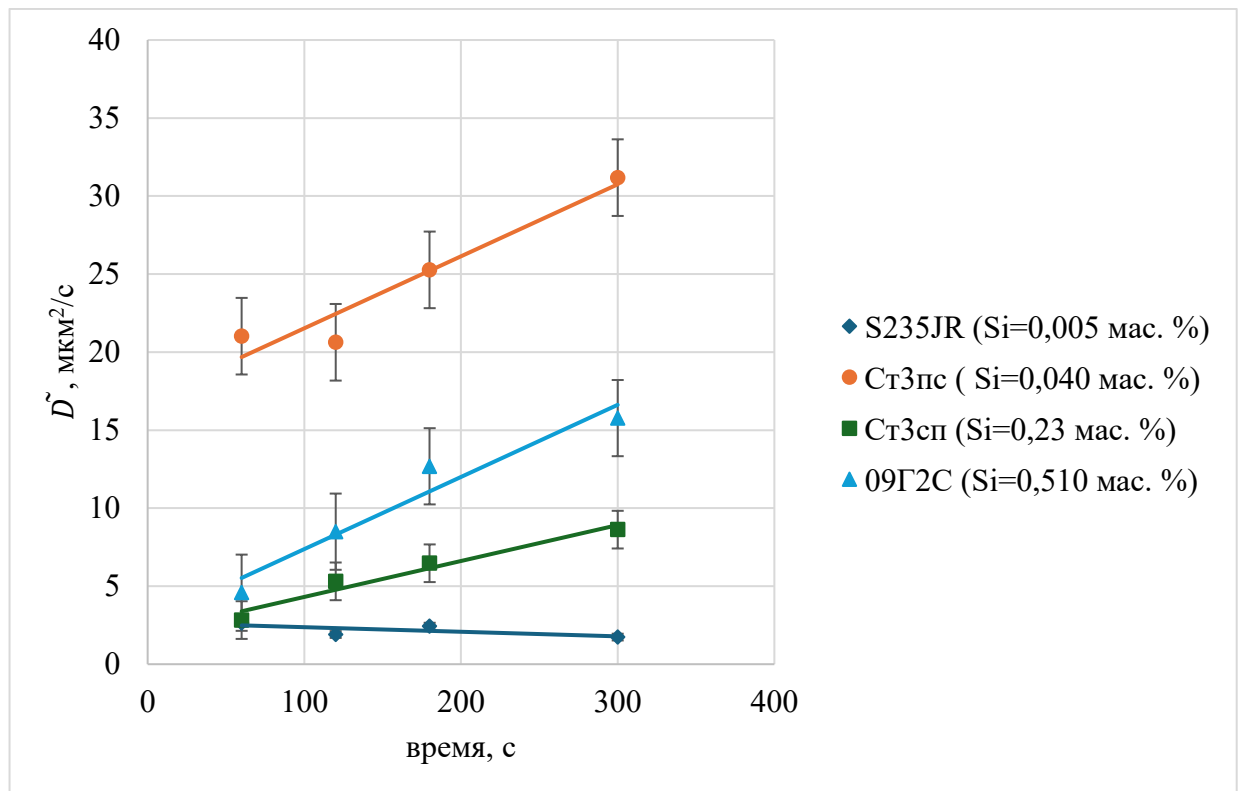


Рисунок 3.16 - Зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии для ζ -фазы от времени выдержки изделия в расплаве

Установленная величина эффективного коэффициента взаимной диффузии $21\text{-}31 \text{ мкм}^2/\text{с}$ примерно на два порядка ниже характерной диффузии в жидком

цинке, то есть отвечает не переносу в объёме расплава, а смешанному механизму по прослойкам между кристаллитами, что отмечали исследователи в работе [107].

Для объяснения механизма роста ζ -фазы в покрытии в присутствии кремния был проведен рентгенофазовый анализ покрытия на стали 09Г2С (Si=0,51 масс. %), который показал наличие в нем фазы FeSi (рисунок 3.17).

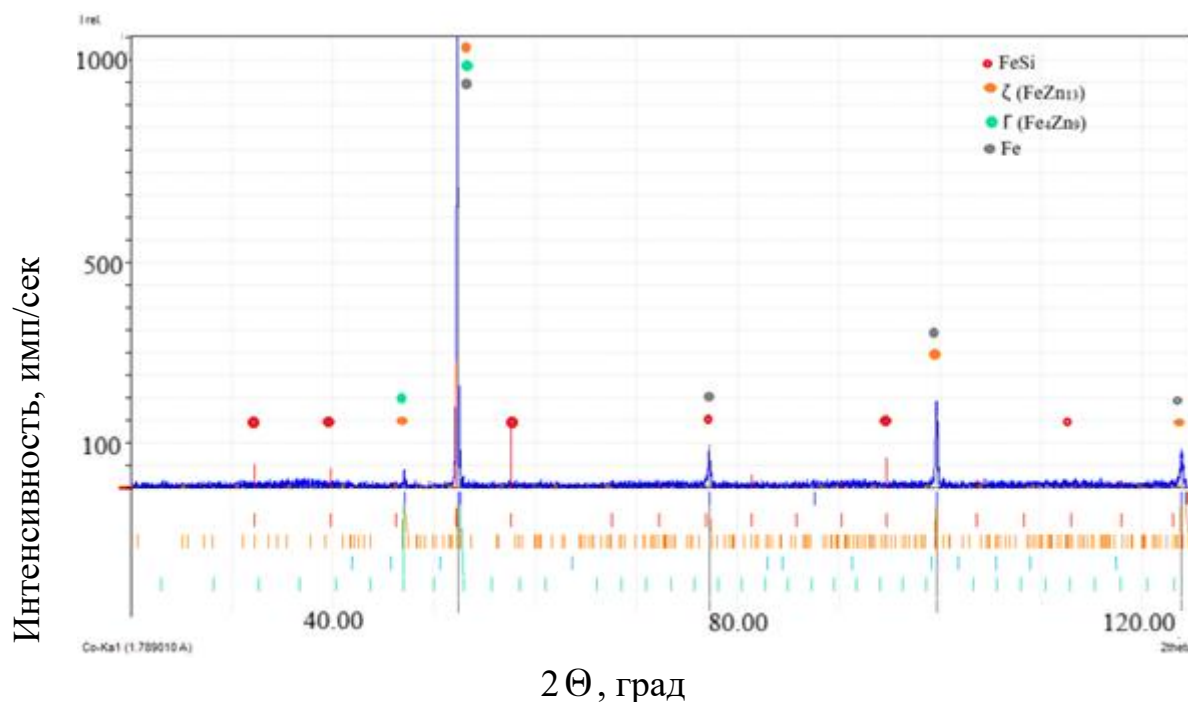


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма цинкового покрытия на стали 09Г2С (Si=0,51 масс. %)

По результатам различных работ известно, что кремний склонен к сегрегации на границах цементита и феррита в кристаллах с высоким содержанием кремния [284]. Концентрация кремния в обогащенной зоне достигает уровня 12 масс. % в области толщиной 1-2 нм, прилегающей к цементиту [285]. При концентрациях менее 4 масс. % кремния твёрдые растворы Fe–Si образуют структуру bcc (пространственная группа: Im-3m) со случайным размещением атомов Si в ячейке Fe–Si. Для содержания 4–6 масс. % кремния наблюдается упорядочение типа B2 (пространственная группа: Pm-3m), а при содержании 5–17 масс. % кремния наблюдается DO3-тип упорядочения (промежуточная группа: Fm-3m) [286]. Структура DO3 энергетически выгодна для всего рассматриваемого диапазона концентраций. Постоянные параметров решетки всех рассматриваемых структур

DO₃, B2 и A2 уменьшаются с увеличением концентрации кремния. Это объясняется различием атомных радиусов Fe (1.26Å) и Si (1.18Å) [287].

Эти структурные области показаны на рисунке 3.18.

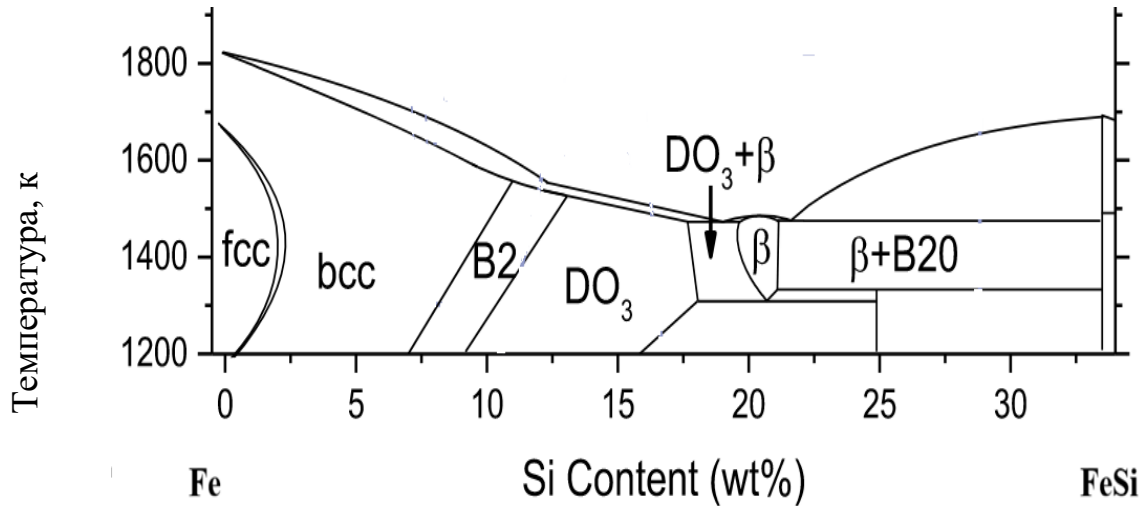


Рисунок 3.18 – Диаграмма Fe-FeSi [288]

По данным Su [105], кремний, вводимый в сталь, практически не растворяется в ζ-фазе (FeZn₁₃) и вытесняется на границы зёрен ζ-кристаллитов. Это создаёт жидкие Zn-прослойки, которые служат каналами быстрой диффузии, разрушают компактный ζ-слой и переводят рост покрытия с параболического (диффузионного) на линейный (реакционно-контролируемый).

Ключевое равновесие, наблюдаемое при типичной температуре ванны 723 К (450 °С): **ζ-фаза + FeSi + жидкость**. Наличие FeSi, стабильного силицида, конкурирует за железо с Fe–Zn-фазами, ускоряя растворение подложки. При температурах выше 773,1 К это равновесие сменяется реакцией: **жидкость + δ-фаза ⇌ ζ-фаза + FeSi**.

Sha et al. выполнили детальное исследование изотермического сечения при 873 К (рисунок 3.19). Было показано, что с повышением температуры стабильность ζ-фазы в присутствии жидкого Zn и Si резко падает. Если при 723 К ζ-фаза

сосуществует с FeSi, то уже при 833–873 К ζ -фаза вытесняется из равновесия с жидкостью, и на его место приходят δ -фаза и силициды железа (FeSi, Fe₃Si).

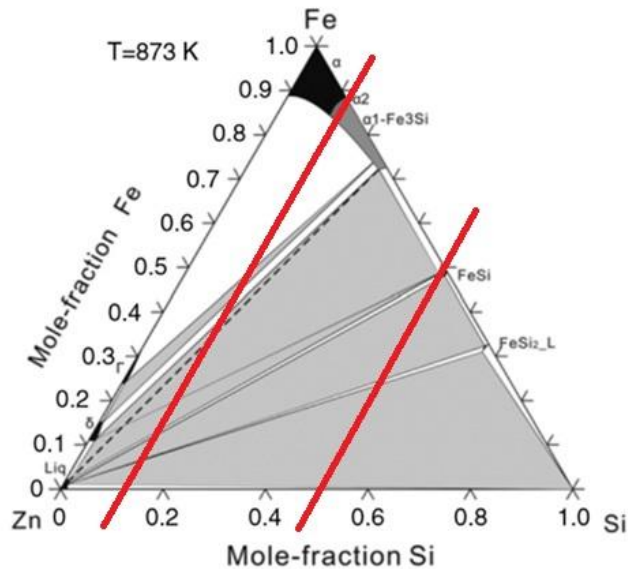


Рисунок 3.19 – Изотермическое сечение тройной диаграммы Fe-Zn-Si при 873К [107]

Именно содержание кремния в стали определяет, какая именно силицидная фаза участвует в равновесии при 873 К. При низких содержаниях Si около 0,1 мол. % (0,04 масс. %) доминирует равновесие **Liq + δ + α -Fe₃Si** – это соответствует областям, где Si недостаточно для образования FeSi. При более высоких концентрациях Si 0,5 мол. % (0,22 масс. %) и выше реализуется равновесие **Liq + δ + FeSi** с более богатым кремнием силицидом. Важно, что содержание Si в жидком Zn резко снижает растворимость Fe. Это ускоряет реакцию, так как выделение твёрдых частиц (ζ , FeSi) происходит прямо в объёме жидкости, формируя рыхлую структуру.

Таким образом, влияние кремния не является универсальным – оно сильно зависит от температуры расплава и концентрации кремния. При низких температурах и малых содержаниях Si происходит разрушение ζ -слоя, при высоких температурах наблюдается перестройка на δ -силицидные равновесия. Оптимизация процесса цинкования требует учёта этих инвариантных реакций

3.2 Влияние структуры покрытия на коррозионностойкие свойства

Для оценки влияния структуры и фазового состава покрытия на его коррозионную стойкость проводились натурные испытания в течение 9 лет в коррозионной агрессивности атмосферы СЗ [288]. В качестве образцов использовали оцинкованные пластины из стали S235JR (0,005 масс. % Si), покрытие на которых представлено δ -фазой, ζ -фазой и η -фазой, и СтЗсп (0,23 масс. % Si), покрытие на которой содержит δ -фазу и ζ -фазу.

На рисунке 3.20 представлены образцы, выбранные для металлографических исследований, с цинковым покрытием в исходном состоянии и после 9 лет экспонирования.

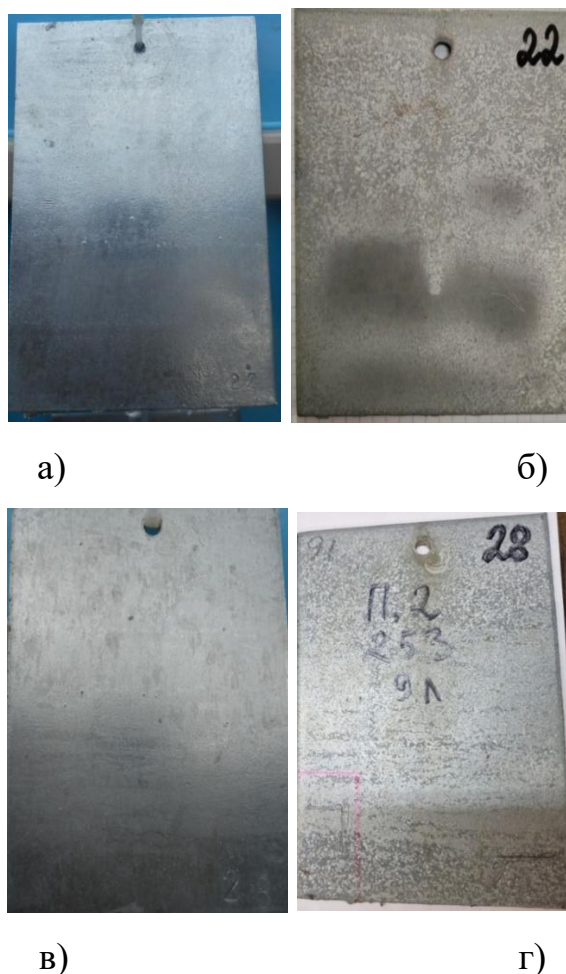


Рисунок 3.20 – Поверхность цинкового покрытия на образцах из стали:

а – СтЗсп (0,23 масс. % Si) исходная, б – СтЗсп после экспонирования
 в – S235JR (0,005 масс. % Si) исходная, г – S235JR после экспонирования

Оценка внешнего вида цинкового покрытия после испытаний показала, что на всех марках сталей покрытие матовое, разнотонное, сплошное, без очагов коррозии. Установлено, что наблюдается увеличение средней толщины покрытия (рисунок 3.21), а также массы покрытия (рисунок 3.22). Это говорит о наличии на поверхности покрытия труднорастворимых соединений цинка.

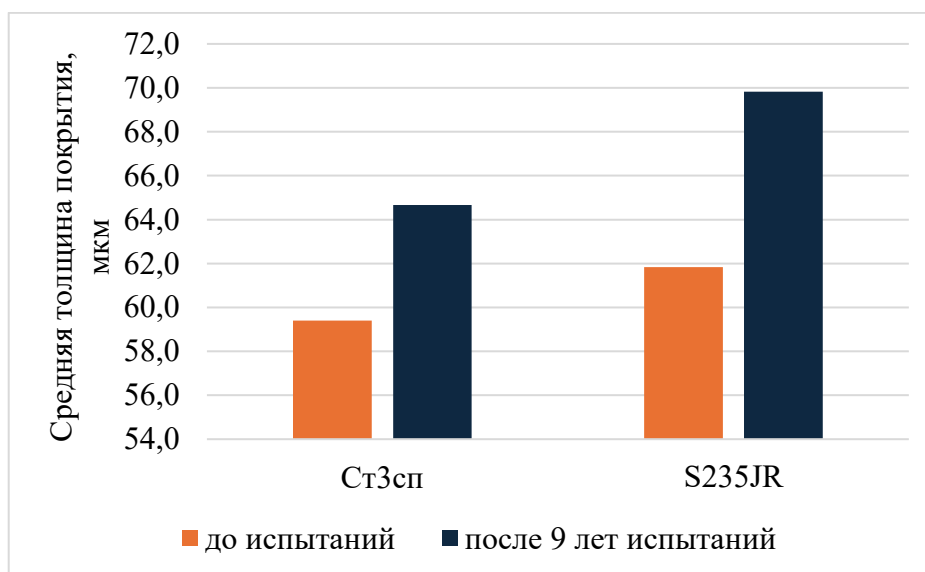


Рисунок 3.21 - Средняя толщина цинкового покрытия до и после испытаний

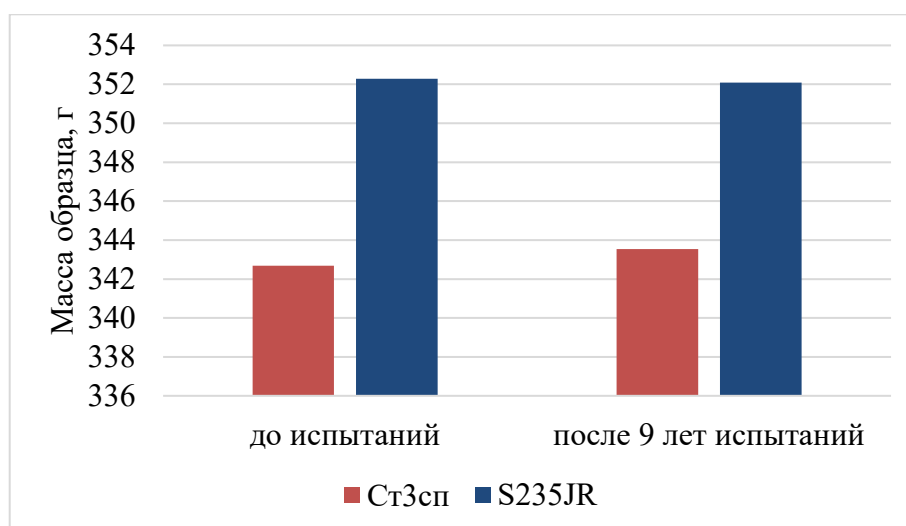


Рисунок 3.22 – Средний вес оцинкованных образцов в партии до и после испытаний

Исследования микроструктуры покрытия на металлографических шлифах показало, что после испытаний в покрытии наблюдаются все основные фазы, которые характерны для «свежего» цинкового покрытия (рисунок 3.23, 3.24).

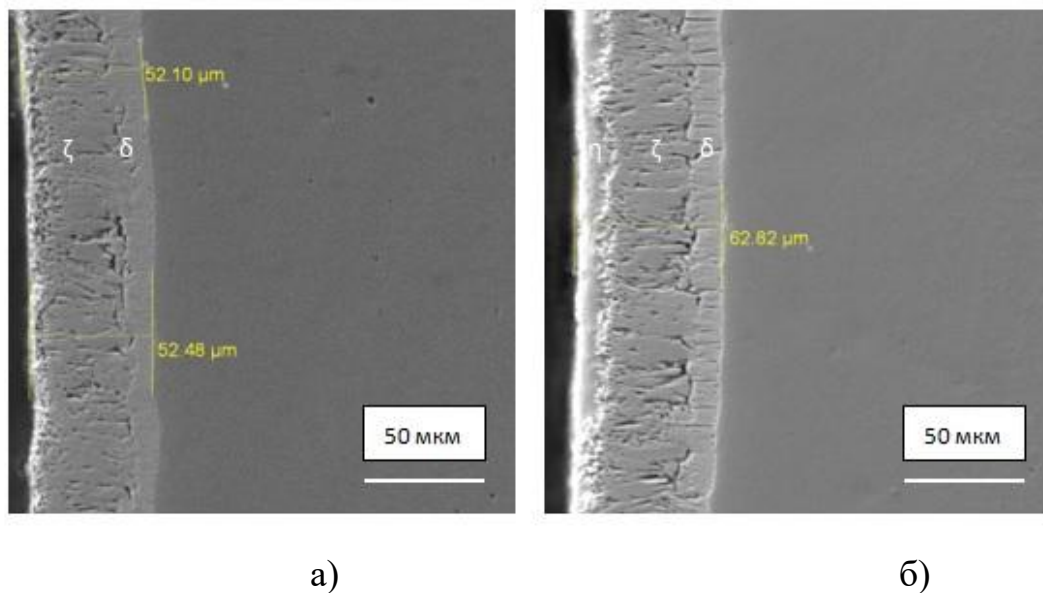


Рисунок 3.23 - Микроструктура поперечного сечения покрытия на стали Ст3сп (0,23 масс. % Si): а - после 9 лет экспонирования; б – исходная

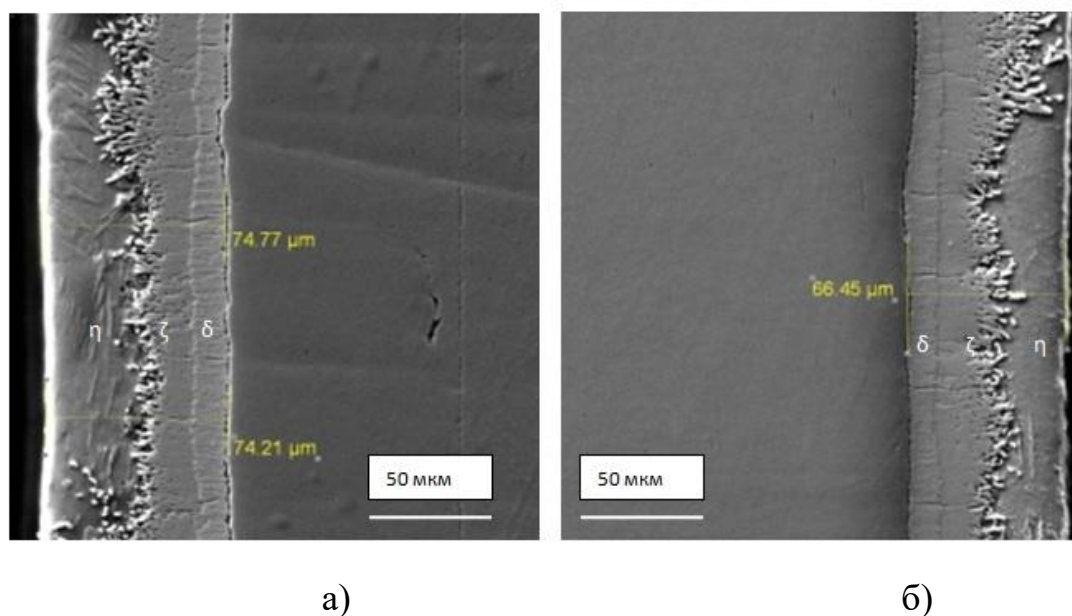


Рисунок 3.24 – Микроструктура поперечного сечения покрытия на стали S235JR (0,005 масс. % Si): а - после 9 лет экспонирования; б – исходная

Таким образом, результаты 9-летней экспозиции в коррозионно-активной атмосфере (класс С3) однозначно подтверждают высокую стойкость изученных покрытий, независимо от их фазового состава и марки стали (с разным Si). На всех образцах дефекты покрытия отсутствовали; отмечено лишь слабое увеличение толщины и веса, вызванное накоплением на поверхности покрытия труднорастворимых продуктов взаимодействия цинка с агрессивными компонентами среды.

3.3 Выводы по главе 3

1. Установлено, что содержание кремния определяет строение покрытия, особенно морфологию ζ -фазы. Кинетика роста фазовых слоёв горячего цинкового покрытия при 450 °С различна для δ - и ζ -фаз и управляется содержанием кремния в стали. Рост δ -фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону, тогда как на сталях с содержанием кремния 0,04-0,51 масс. % рост ζ -фазы, определяющей толщину всего покрытия, отклоняется от параболического в сторону линейного, что свидетельствует о смене диффузионного контроля процесса на смешанный с участием жидкой фазы. Количественной мерой этого перехода служит эффективный коэффициент взаимной диффузии Fe-Zn в ζ -фазе, который для стали с 0,005 масс. % Si не зависит от продолжительности выдержки и составляет 2,2 мкм²/с, а на сталях с 0,04 и 0,51 масс. % Si возрастает во времени соответственно с 21 до 31 и с 4,6 до 15,8 мкм²/с.
2. Показано, что образование в системе Fe-Zn-Si силицида железа переводит межфазную границу в трёхфазное равновесие с участием жидкого цинка, вследствие чего ζ -фаза кристаллизуется в виде разобшённых столбчатых кристаллитов с прослойками расплава между ними. Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализы подтвердили наличие фазы FeSi в покрытии на кремнийсодержащей стали 09Г2С (Si=0,51 масс. %). Присутствие жидкой фазы объясняет увеличение эффективного

коэффициента взаимной диффузии на порядок в присутствии 0,04 масс. % и 0,51 масс. % кремния.

3. Результаты натурных коррозионных испытаний покрытий на сталях с различным содержанием кремния показали, что после 9 лет экспонирования в средней полосе России повреждения цинкового покрытия отсутствуют, толщина и вес цинкового покрытия незначительно увеличились в результате образования на поверхности плохо растворимых соединений цинка.

4 ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

Как указывалось в первой главе, легирование цинковой ванны никелем является широко распространённым промышленным приёмом для подавления чрезмерной реакционной способности сталей, содержание кремния в которых попадает в так называемый «интервал Санделина» (0,03–0,12 масс. %). Данный подход, реализованный в технологии «Technigalva», позволяет эффективно снизить неравномерность толщины покрытия на реакционно-активных сталях [22, 25]. Оптимальное содержание никеля в ванне, согласно рекомендациям, находится в пределах от 0,04 до 0,06 масс. % [290]. Верхний предел концентрации никеля определяется по тройной диаграмме состояния Zn–Ni–Fe как точка, соответствующая равновесию трёх фаз: жидкой, ζ -фазы и Γ_2 -фазы, и составляет 0,06 масс. % [157, 291]. Однако в производственной практике уже при концентрации никеля ниже 0,05 масс. % нередко наблюдается образование дефектов покрытия в форме прилипших частиц дросса, не успевших осесть на дно ванны [161].

В моих предшествующих исследованиях данные дефекты были подвергнуты детальному анализу. Установлено, что в отсутствие легирования никелем образование взвешенных кристаллов гартцинка (фаз δ , ζ и Γ) в объёме расплава начинается при превышении концентрации железа значения 4,7 масс. %. Введение даже малых количеств никеля приводит к значительному снижению этого порогового уровня: формирование ζ -фазы в виде плавающего дросса инициируется уже при содержании железа 0,04 масс. % [292]. В связи с этим, при легировании расплава цинка никелем необходим усиленный контроль за его загрязнением железом.

Кроме того, в ходе выполнения кандидатской диссертации (2017 г.) мной было установлено, что никель из расплава преимущественно аккумулируется в ζ -

фазе, причём именно в ней фиксируется максимальная концентрация кремния [83]. На основании полученных результатов были высказаны предположения относительно характера фазовых изменений, происходящих в интерметаллических соединениях системы Fe–Zn при совместном присутствии никеля и кремния.

Настоящая работа является продолжением ранее выполненных исследований и направлена на решение следующих задач:

1. установление влияния легирования цинка никелем на эффективный коэффициент взаимной диффузии и кинетику роста фаз в покрытии на сталях с различным содержанием кремния с целью раскрытия механизма ингибирования диффузионного роста слоя;
2. анализ фазового и элементного состава покрытия, формирующегося в расплаве с добавкой никеля, для обеспечения точного расчёта и прогнозирования уноса никеля из ванны с целью его своевременного восполнения, а также разработка нового способа введения никеля в цинковый расплав.

4.1 Влияние содержания никеля на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния

Для анализа кинетики роста покрытия на сталях с различным содержанием кремния при легировании расплава цинка никелем анализировали толщины всего покрытия и ζ -фазы. Введение никеля в цинковый расплав осуществлялось с использованием порошковых лигатур производства «Дистек-Урал» и мастер-сплава Zn+5 масс. %Ni, производства ОАО «Челябинский цинковый завод». Диапазон добавки никеля составлял 0,03–0,05 масс. %. Результаты измерений толщины покрытия « δ_i , $\delta_{\min}$, $\delta_{\max}$ », разнотолщинности покрытия « Δ », среднего квадратичного отклонения « σ » и относительной ошибки измерения « r » были одинаковы не зависимо от способа введения никеля и представлены в таблицах 4.1–4.12.

Таблица 4.1 – Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали S235JR (0,005 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,03 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	452-448,8	51,2	46,0	58,0		3,9	
1,00	451-447,2	52,2	48,0	61,0		4,4	
1,00	451,8-448	50,3	47,0	57,0		3,0	
среднее		51,2	47,0	58,6	11,6	3,8	2,8
2,00	450-448,5	62,5	56,0	67,0		3,8	
2,00	452,5-449,3	57,1	55,0	62,0		2,4	
2,00	451,4-448	71,8	67,0	78,0		3,1	
среднее		63,8	59,3	69,0	9,6	3,1	1,8
3,00	451,1-447,9	65,3	61,0	73,0		4,1	
3,00	450-447,7	65,8	64,0	72,0		2,5	
3,00	451-447,2	65,3	61,0	71,0		3,1	
среднее		65,5	62,0	72,0	10,0	3,2	1,8
5,00	452,6-449,5	83,0	78,0	87,0		3,7	
5,00	451-448,9	82,6	80,0	90,0		3,5	
5,00	450-446,5	74,8	69,0	78,0		3,1	
		80,1	75,6	85,0	9,3	3,4	1,6

Таблица 4.2 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали Ст3пс (0,06 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,03 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	452-448,8	76,5	71,0	86,0		5,5	
1,00	451-447,2	76,8	70,0	86,0		6,0	
1,00	451,8-448	76,8	72,0	84,0		3,7	
среднее		76,7	71,0	85,3	14,3	5,1	2,5
2,00	450-448,5	90,6	86,0	102,0		5,1	
2,00	452,5-449,3	96,2	84,0	115,0		11,6	
2,00	451,4-448	88,6	85,0	120,0		10,9	
среднее		91,8	85,0	112,3	27,3	9,2	3,7
3,00	451,1-447,9	86,3	74,0	112,0		11,7	
3,00	450-447,7	114	77,0	153,0		35,4	
3,00	451-447,2	124	76,0	170,0		43,6	
среднее		108	75,6	145,0	69,3	30,2	10,5
5,00	452,6-449,5	141	81,0	154,0		24,9	
5,00	451-448,9	146	98,0	191,0		35,5	

5,00	450-446,5	165	130,0	195,0		24,8	
		151	103,0	180,0	77,0	28,4	7,1

Таблица 4.3 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали СтЗсп (0,17 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,03 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	ρ , %
1,00	452-448,8	57,8	54,0	65,0		3,6	
1,00	451-447,2	53,3	51,0	62,0		3,6	
1,00	451,8-448	56,8	53,0	64,0		3,6	
среднее		56,0	52,6	63,6	11,0	3,6	2,4
2,00	450-448,5	80,2	72,0	88,0		5,9	
2,00	452,5-449,3	79,5	73,0	85,0		4,0	
2,00	451,4-448	81,0	79,0	98,0		4,6	
среднее		80,2	74,6	90,3	15,6	4,9	2,3
3,00	451,1-447,9	97,7	90,0	103,0		3,9	
3,00	450-447,7	109,7	95,0	116,0		6,7	
3,00	451-447,2	93,0	89,0	95,0		2,0	
среднее		100,1	91,3	104,6	13,3	4,2	1,5
5,00	452,6-449,5	131,6	125,0	135,0		3,2	
5,00	451-448,9	141,1	130,0	146,0		5,6	
5,00	450-446,5	149,1	138,0	160,0		8,1	
		140,6	131,0	147,0	16,0	5,6	1,5

Таблица 4.4 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,03 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	ρ , %
1,00	452-448,8	65,8	57,0	75,0		7,0	
1,00	451-447,2	72,8	68,0	82,0		4,9	
1,00	451,8-448	70,1	65,0	79,0		4,4	
среднее		69,6	63,3	78,6	15,3	5,4	2,9
2,00	450-448,5	102	89,0	109		5,0	
2,00	452,5-449,3	103	94,0	111		8,1	
2,00	451,4-448	102	85,0	110		8,0	
среднее		102	89,3	110	20,6	7,0	2,6
3,00	451,1-447,9	145	128	158		12,9	
3,00	450-447,7	149	130	159		10,4	
3,00	451-447,2	148	134	164		11,4	

среднее		147	130	160	29,6	11,6	2,9
5,00	452,6-449,5	21	201	225		7,8	
5,00	451-448,9	204	195	221		9,3	
5,00	450-446,5	206	198	225		8,1	
		207	198	223	25,6	8,4	1,5

Исследования показали, что общая параболическая закономерность роста толщины покрытия с увеличением времени цинкования в легированном никелем цинковом расплаве сохраняется (рисунок 4.1).

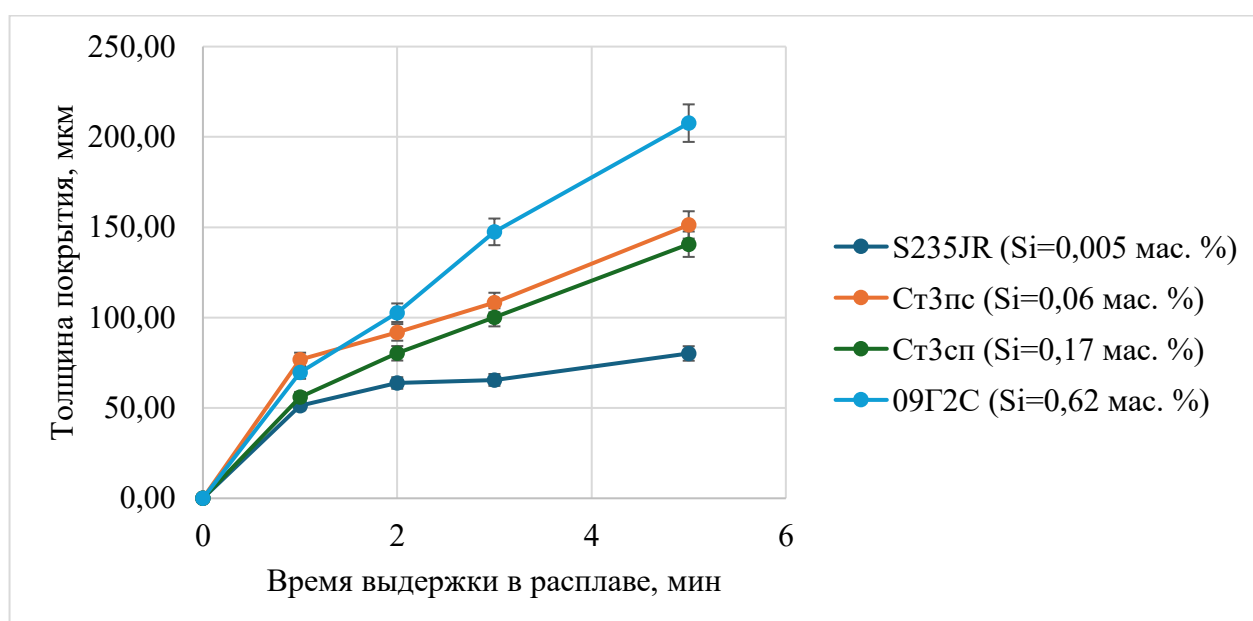


Рисунок 4.1 – Зависимость толщины покрытия от времени выдержки в расплаве Zn-0,03 масс. %Ni

Как уже отмечалось в главе 3.1 важным параметром является не только толщина покрытия, но и его разнотолщинность, то есть разность между максимальной и минимальной толщиной покрытия. В расплаве цинка без добавок наибольшая разнотолщинность покрытия наблюдалась на «реакционной» стали Ст3пс (Si=0,04 масс. %), на которой при времени выдержки в расплаве 5 минут максимальное значение абсолютной разнотолщинности соответствует значению 122 мкм (рисунок 3.3). При содержании в расплаве 0,03 масс. % никеля на стали

СтЗсп (Si=0,06 масс. %) максимальная разнотолщинность покрытия составила 80 мкм, на остальных сталях не превысила 30 мкм (рисунок 4.2).

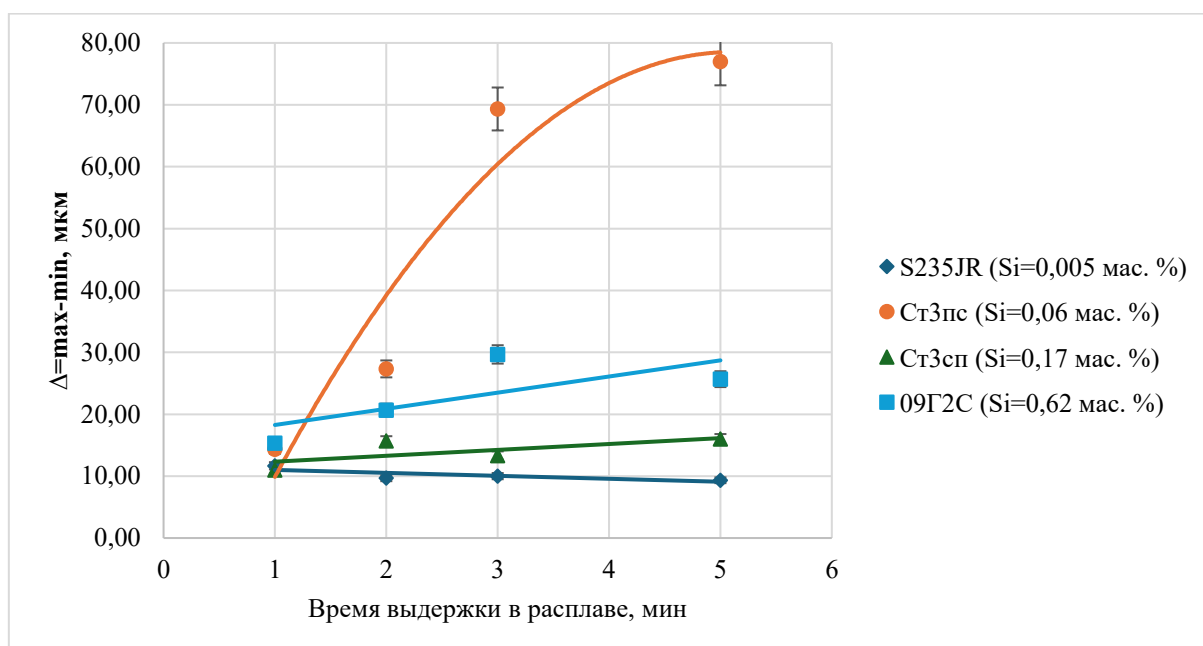


Рисунок 4.2 - Зависимость разнотолщинности покрытия от времени выдержки в расплаве Zn-0,03 масс. %Ni

Таблица 4.5 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали S235JR (0,005 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,04 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta = \delta_{max} - \delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	450-446,8	49,8	46,0	53,0		2,5	
1,00	450-446,2	49,6	46,0	52,0		2,6	
1,00	450,8-449	49,5	44,0	55,0		3,6	
среднее		49,6	45,3	53,3	8,0	2,9	2,2
2,00	450-448,8	57,7	52,0	63,0		4,1	
2,00	450,5-447,3	58,5	54,0	63,0		3,6	
2,00	450,3-447	57,0	53,0	61,0		2,9	
среднее		57,7	53,0	62,3	9,3	3,5	2,3
3,00	450,1-446,9	60,7	56,0	65,0		3,2	
3,00	449-446,7	60,5	56,0	66,0		3,3	
3,00	449-446,2	58,2	55,0	61,0		2,4	
среднее		59,8	55,6	64,0	8,3	3,0	1,9
5,00	448,6-446,5	72,1	66,0	79,0		4,2	
5,00	450-446,9	73,3	71,0	77,0		3,0	

5,00	450-445,5	80,1	71,0	89,0		6,6	
		75,2	69,3	81,6	12,3	4,6	2,3

Таблица 4.6 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали СтЗпс (0,06 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,04 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	ρ , %
1,00	450-446,8	70,5	57,0	86,0		12,9	
1,00	450-446,2	71,1	61,0	81,0		9,4	
1,00	450,8-449	68,2	60,0	74,0		4,5	
среднее		69,9	59,3	80,3	21,0	8,9	4,8
2,00	450-448,8	84,8	75,0	99,0		8,7	
2,00	450,5-447,3	83,1	75,0	96,0		7,9	
2,00	450,3-447	79,2	68,0	89,0		7,4	
среднее		82,4	72,6	94,6	22,0	8,0	3,6
3,00	450,1-446,9	106	95,0	122		7,9	
3,00	449-446,7	103	83,0	128		15,8	
3,00	449-446,2	109	96,0	123		10,8	
среднее		106	91,3	124	33,0	11,5	4,0
5,00	448,6-446,5	148	137,0	163		9,9	
5,00	450-446,9	155	122,0	200		33,3	
5,00	450-445,5	150	130,0	168		13,8	
		151	129,6	177	47,3	19,0	4,7

Таблица 4.7 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали СтЗсп (0,17 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,04 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	ρ , %
1,00	450-446,8	54,6	51,0	58,0		2,1	
1,00	450-446,2	56,6	53,0	62,0		3,3	
1,00	450,8-449	55,1	51,0	58,0		2,4	
среднее		55,4	51,6	59,3	7,6	2,6	1,8
2,00	450-448,8	76,0	71,0	81,0		4,4	
2,00	450,5-447,3	74,7	70,0	78,0		3,0	
2,00	450,3-447	76,6	71,0	82,0		3,7	
среднее		75,7	70,6	80,3	9,6	3,7	1,8
3,00	450,1-446,9	95,3	91,0	99,0		2,6	
3,00	449-446,7	97,0	94,0	100,0		2,1	
3,00	449-446,2	95,1	91,0	103,0		3,6	

среднее		95,8	92,0	100	8,6	2,8	1,1
5,00	448,6-446,5	137	128	146		7,2	
5,00	450-446,9	138	131	145		5,3	
5,00	450-445,5	131	129	137		2,6	
		135	129	142	13,3	5,0	1,4

Таблица 4.8 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,04 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	450-446,8	73,0	66,0	80,0		4,6	
1,00	450-446,2	72,2	68,0	79,0		3,7	
1,00	450,8-449	66,2	61,0	74,0		4,0	
среднее		70,5	65,0	77,6	12,6	4,1	2,2
2,00	450-448,8	100	91,0	111		8,7	
2,00	450,5-447,3	94,1	92,0	97,0		2,3	
2,00	450,3-447	100	88,0	115		10,4	
среднее		98,2	90,3	107	17,3	7,1	2,7
3,00	450,1-446,9	138	126	151		10,4	
3,00	449-446,7	128	125	133		2,9	
3,00	449-446,2	130	122	140		5,8	
среднее		132	124	141	17,0	6,3	1,8
5,00	448,6-446,5	204	198	214		5,6	
5,00	450-446,9	208	204	215		4,3	
5,00	450-445,5	201	194	206		4,3	
		204	198	211	13,0	4,7	0,8

Общая параболическая закономерность роста толщины покрытия с увеличением времени цинкования в легированном никелем цинковом расплаве сохраняется (рисунок 4.3).

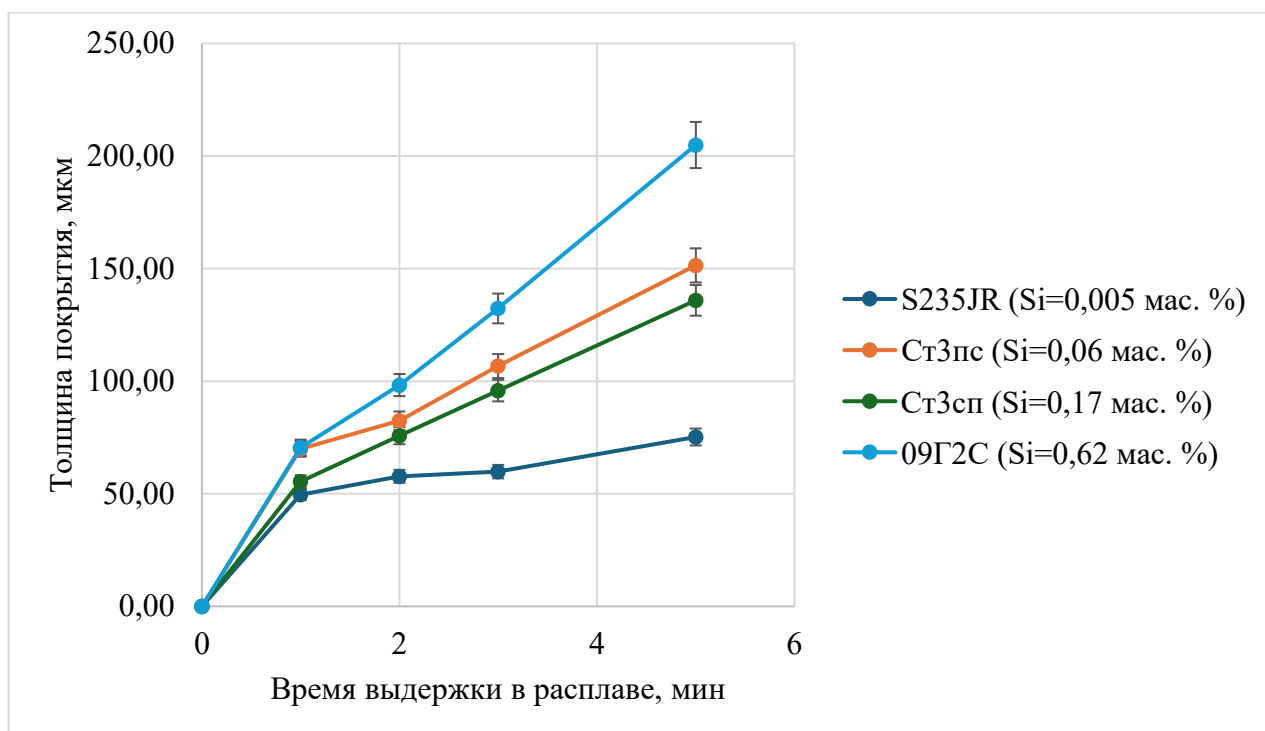


Рисунок 4.3 – Зависимость толщины покрытия от времени выдержки в расплаве Zn-0,04 масс. %Ni

Установлено, что для стали Ст3сп (содержание Si — 0,06 масс. %), проявляющей реакционную активность, максимальная величина разнотолщинности достигает 50 мкм. В то же время для всех остальных изученных сталей данный параметр не превышает 20 мкм (рисунок 4.4).

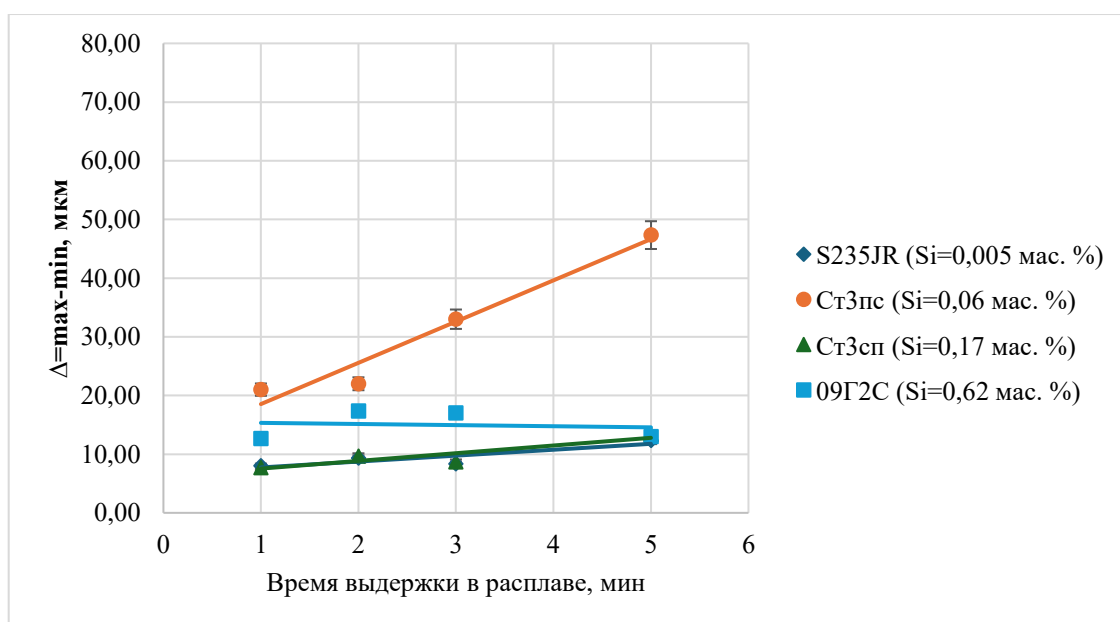


Рисунок 4.4 - Зависимость разнотолщинности покрытия от времени выдержки в расплаве Zn-0,04 масс. %Ni

Таблица 4.9 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали S235JR (0,005 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,05 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	449,6-447	46,7	42,0	50,0		3,1	
1,00	449,5-445,4	48,7	46,0	54,0		3,8	
1,00	447,8-443,8	45,6	41,0	52,0		3,3	
среднее		47,0	43,0	52,0	9,0	3,4	2,7
2,00	448,5-445,1	51,2	47,0	56,0		3,2	
2,00	449,2-444,8	51,0	45,0	55,0		3,2	
2,00	449,2-445,3	50,8	48,0	54,0		1,9	
среднее		51,0	46,6	55,0	8,3	2,8	2,0
3,00	449,4-446,3	57,8	55,0	61,0		2,1	
3,00	450,4-447,3	56,1	52,0	60,0		3,0	
3,00	451,7-449,1	58,1	53,0	61,0		2,7	
среднее		57,3	53,3	60,6	7,3	2,6	1,7
5,00	451,2-450,4	63,7	62,0	67,0		1,6	
5,00	452,4-451,6	65,7	63,0	69,0		1,9	
5,00	453,9-452,8	70,2	68,0	72,0		1,8	
среднее		66,5	64,3	69,3	5,0	1,8	1,0

Таблица 4.10 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали Ст3пс (0,06% Si) при легировании расплава Ni=0,05 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	449,6-447	67,1	62,0	74,0		4,7	
1,00	449,5-445,4	70,8	65,0	76,0		3,4	
1,00	447,8-443,8	66,1	61,0	71,0		4,2	
среднее		68,0	62,6	73,6	11,0	4,1	2,3
2,00	448,5-445,1	83,8	72,0	94,0		7,7	
2,00	449,2-444,8	78,2	71,0	88,0		5,9	
2,00	449,2-445,3	81,7	76,0	87,0		4,9	
среднее		81,2	73,0	89,6	16,6	6,2	2,8
3,00	449,4-446,3	96,8	89,0	108		7,0	
3,00	450,4-447,3	95,2	82,0	108		8,7	
3,00	451,7-449,1	90,0	74,0	101		8,8	
среднее		94,0	81,6	105	24,0	8,2	3,2
5,00	451,2-450,4	112	99,0	122		8,6	

5,00	452,4-451,6	105	97,0	117		7,2	
5,00	453,9-452,8	127	100,0	186		34,6	
среднее		114	98,6	141	43,0	16,8	5,5

Таблица 4.11 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали СтЗсп (0,17 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,05 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	449,6-447	52,6	49,0	58,0		2,8	
1,00	449,5-445,4	52,0	49,0	55,0		2,0	
1,00	447,8-443,8	51,3	45,0	59,0		3,9	
среднее		52,0	47,6	57,3	9,6	2,9	2,1
2,00	448,5-445,1	78,1	72,0	87,0		5,7	
2,00	449,2-444,8	78,2	72,0	89,0		6,8	
2,00	449,2-445,3	77,2	70,0	84,0		5,4	
среднее		77,8	71,3	86,6	15,3	6,0	2,9
3,00	449,4-446,3	97,5	93,0	104		4,0	
3,00	450,4-447,3	99,3	95,0	106		4,0	
3,00	451,7-449,1	100	97,0	107		4,5	
среднее		99,0	95,0	105	10,6	4,1	1,6
5,00	451,2-450,4	133	124	142		6,7	
5,00	452,4-451,6	135	125	149		8,9	
5,00	453,9-452,8	129	12	138		5,7	
среднее		132	124	143	19,0	7,1	2,0

Таблица 4.12 - Изменение во времени толщины цинкового покрытия на стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) при легировании расплава Ni=0,05 масс. %

Время, мин	T, °C	δ_i , мкм	δ_{min} , мкм	δ_{max} , мкм	$\Delta=\delta_{max}-\delta_{min}$, мкм	σ , мкм	p , %
1,00	449,6-447	72,6	62,0	74,0		8,9	
1,00	449,5-445,4	70,5	65,0	79,0		4,7	
1,00	447,8-443,8	73,6	65,0	79,0		4,5	
среднее		72,2	64,0	77,3	13,3	6,0	3,1
2,00	448,5-445,1	86,7	83,0	90,0		2,6	
2,00	449,2-444,8	92,2	84,0	100		6,1	
2,00	449,2-445,3	94,5	88,0	102		4,6	
среднее		91,1	85,0	97,3	12,3	4,4	1,8
3,00	449,4-446,3	122	114	129		4,5	
3,00	450,4-447,3	124	119	130		3,6	

3,00	451,7-449,1	124	115	132		6,1	
среднее		123	116	130	14,3	4,7	1,4
5,00	451,2-450,4	207	195	217		7,4	
5,00	452,4-451,6	219	210	229		6,4	
5,00	453,9-452,8	217	213	226		4,4	
среднее		214	206	224	18,0	6,1	1,1

Общая параболическая закономерность роста толщины покрытия с увеличением времени цинкования в легированном 0,05 масс. % никелем цинковом расплаве сохраняется (рисунок 4.5).

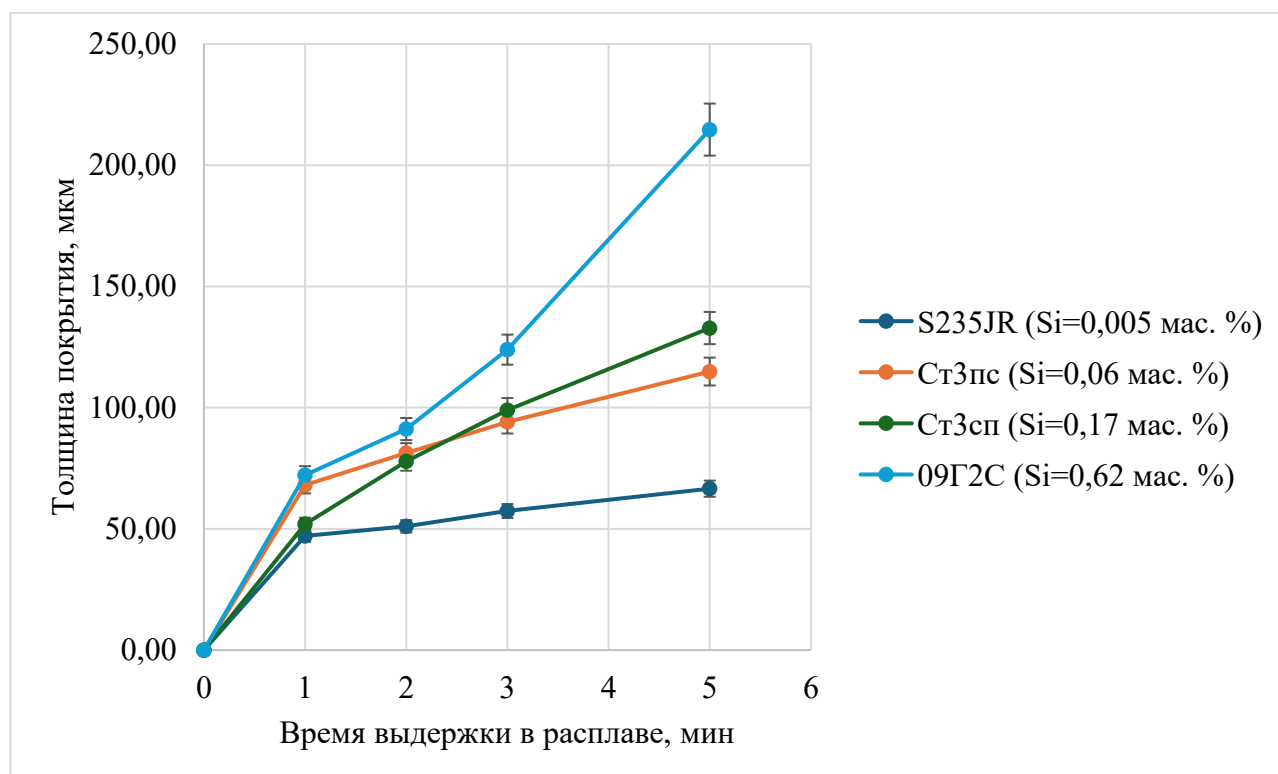


Рисунок 4.5 – Зависимость толщины покрытия от времени выдержки в расплаве Zn-0,05 масс. %Ni

Максимальная разнотолщинность покрытия на «реакционной» стали Ст3сп (Si=0,06 масс. %) составила 40 мкм, на остальных сталях не превысила 20 мкм, а на стали S235JR (0,005 масс. % Si) не превысила 10 мкм (рисунок 4.6).

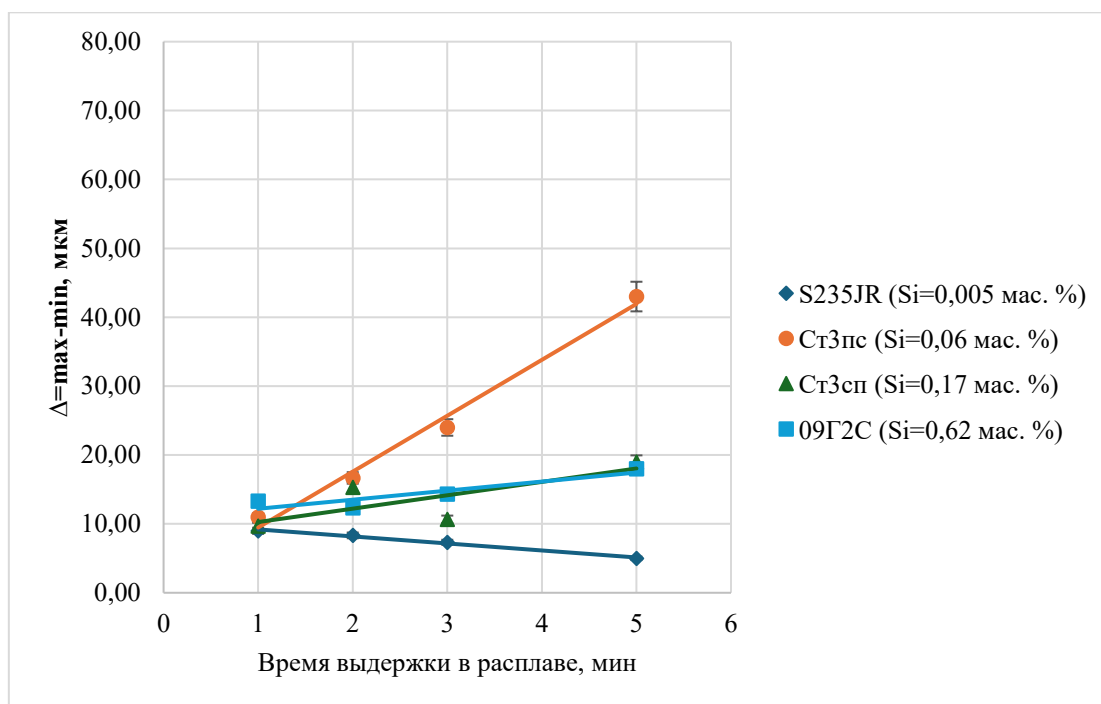


Рисунок 4.6 - Зависимость разнотолщинности покрытия от времени выдержки в расплаве Zn-0,05 масс. %Ni

Исследования показали, что с увеличением содержания никеля в расплаве от 0,03 до 0,05 масс. %, толщина покрытия на стали S235JR (0,005 масс. % Si) уменьшается и при Ni=0,04 масс. % сокращается примерно на 11–19%, а при Ni=0,05 масс. % на 21–25%. Данная закономерность сохраняется для всех рассматриваемых времен выдержки в расплаве (рисунок 4.7).

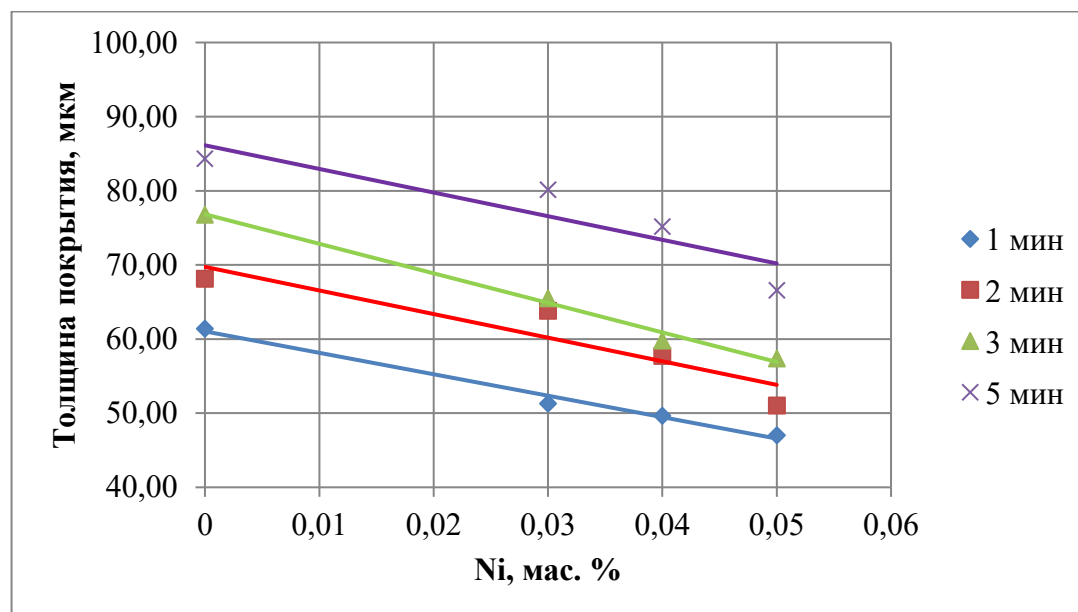


Рисунок 4.7 – Зависимость толщины покрытия на стали S235JR (0,005 масс. % Si) от содержания никеля в расплаве

Полученные данные свидетельствуют, что с ростом содержания никеля в ванне толщина покрытия на стали Ст3пс (0,06% Si) монотонно убывает. При $Ni = 0,05$ масс. % сокращение толщины составляет порядка 15% при выдержке 1–2 мин и достигает 25% при выдержке 3–5 мин (рисунок 4.8).

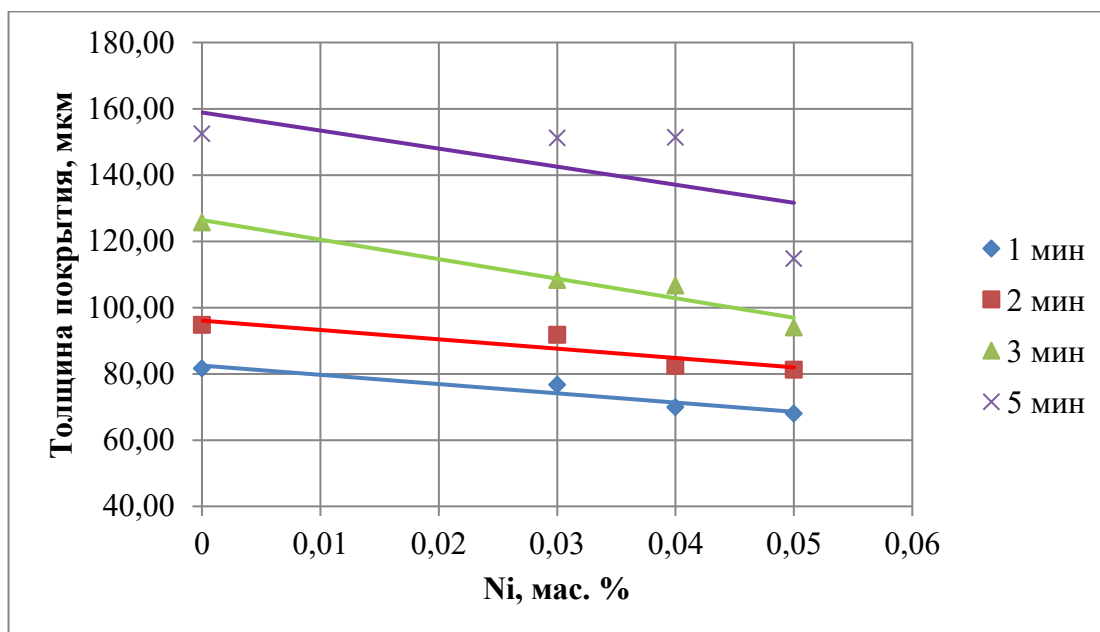


Рисунок 4.8– Зависимость толщины покрытия на стали Ст3пс (0,06 масс. % Si) от содержания никеля в расплаве

С увеличением содержания никеля в расплаве толщина покрытия на стали Ст3сп (0,17 масс. % Si) уменьшается незначительно, и при $Ni=0,05$ масс. % сокращается примерно на 3–9 % в зависимости от времени выдержки (рисунок 4.9).

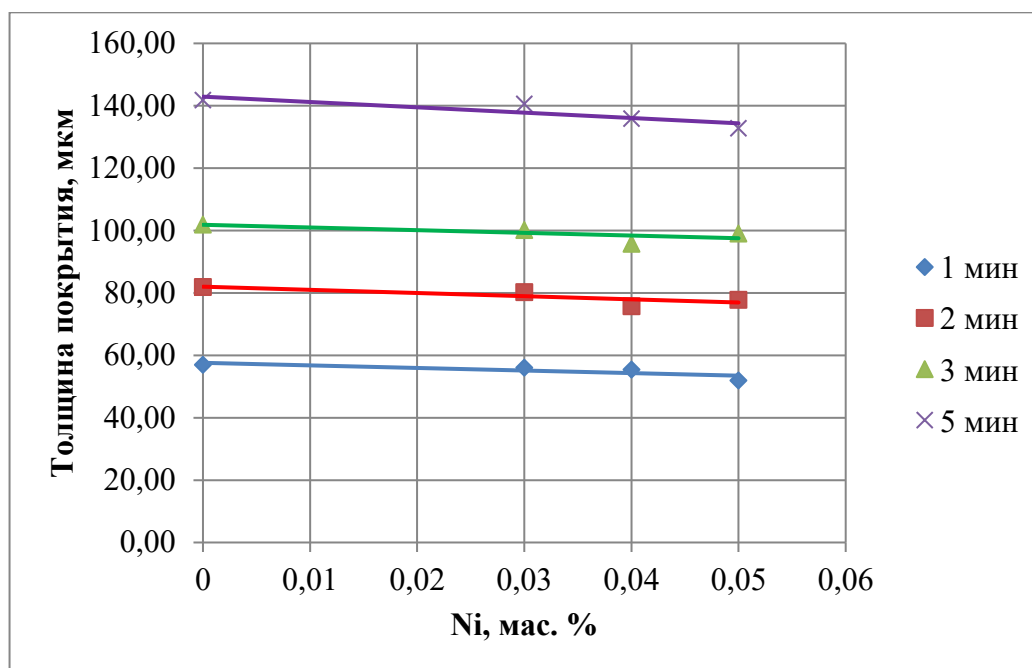


Рисунок 4.9– Зависимость толщины покрытия на стали СтЗсп (0,17 масс. % Si) от содержания никеля в расплаве

Исследования показали, что с увеличением содержания никеля в расплаве, толщина покрытия на стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) не изменяется при времени выдержки 1 минута и 5 минут. Однако, при времени выдержки 2 минуты толщина покрытия снижается на 12%, а при времени выдержки 3 минуты на 22,5% (рисунок 4.10).

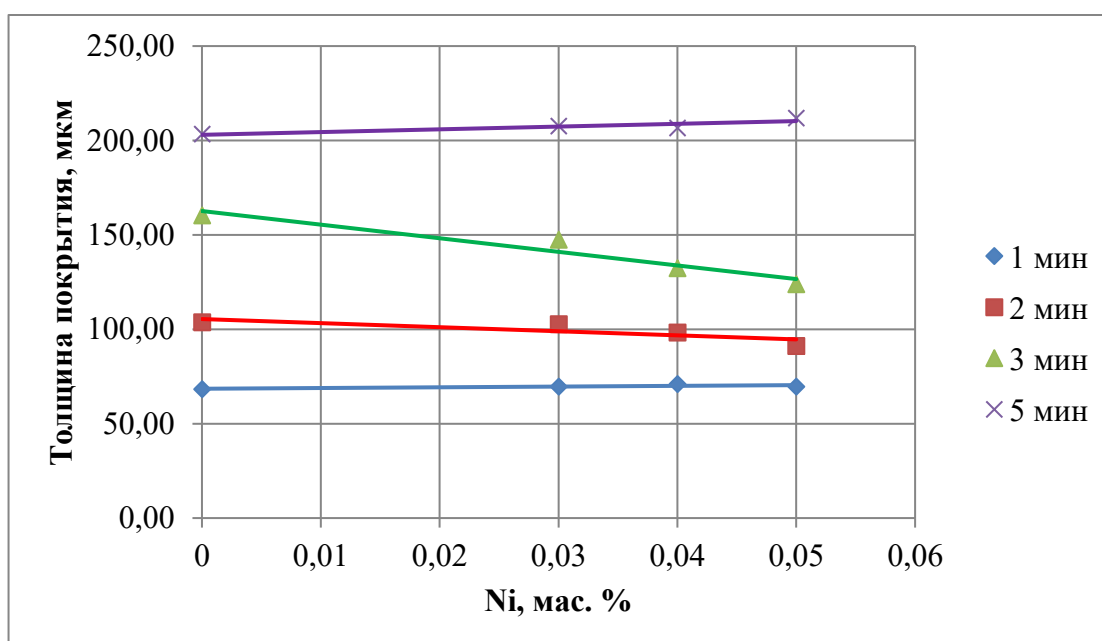


Рисунок 4.10 – Зависимость толщины покрытия на стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) от содержания никеля в расплаве

На рисунках 4.11- 4.14 показано влияние содержания никеля в расплаве на «пик Санделина» при различном времени цинкования.

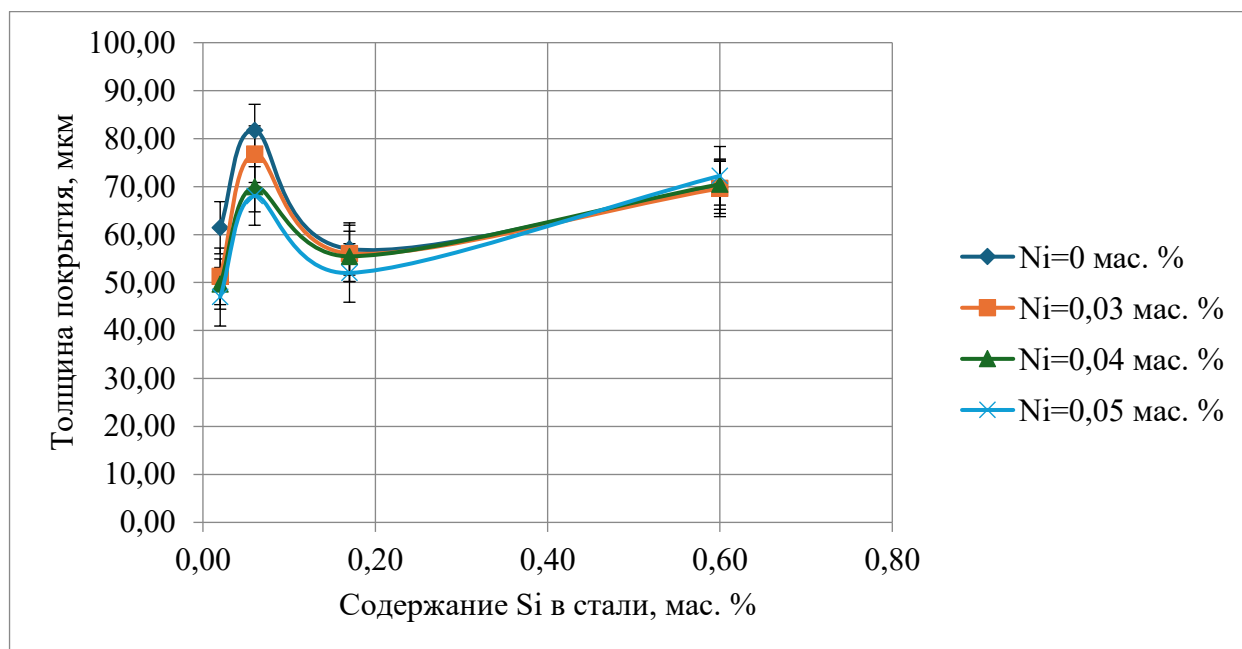


Рисунок 4.11 - Зависимость толщины покрытия от содержания кремния в сталях.

Время выдержки 1 минута

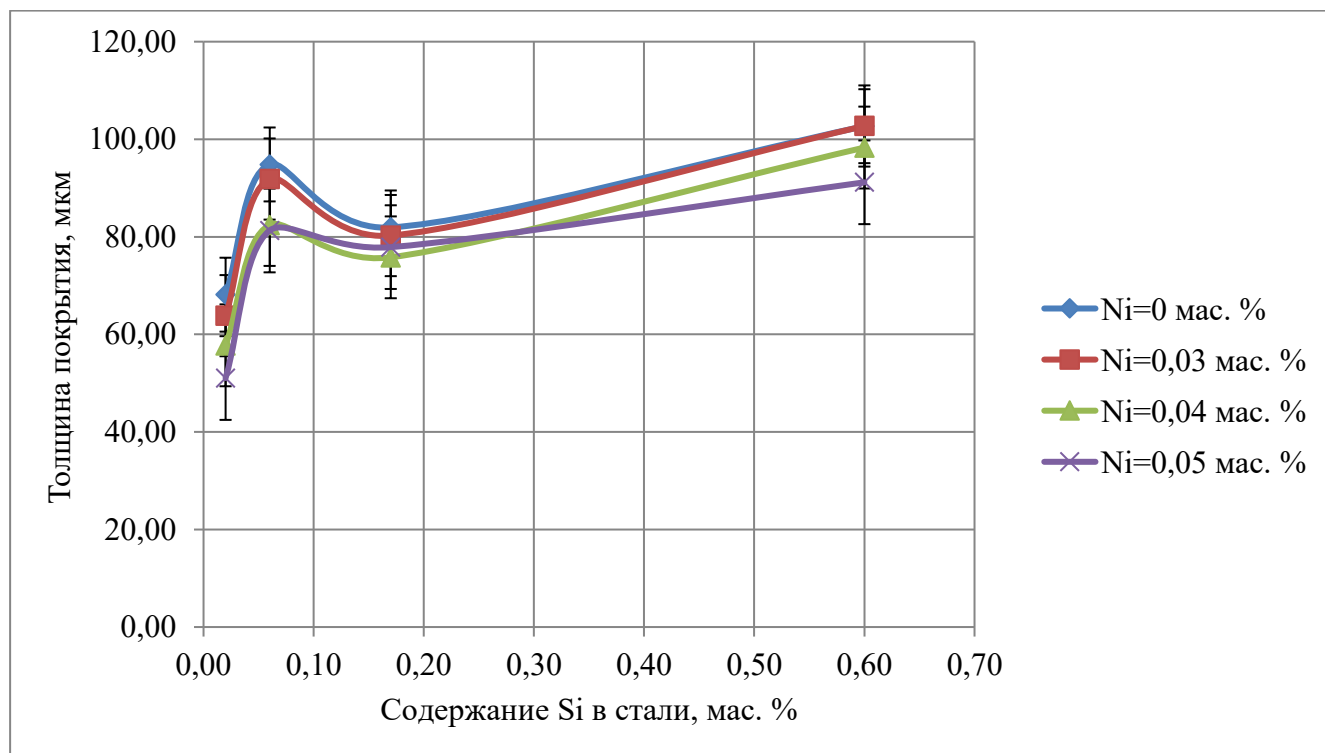


Рисунок 4.12 - Зависимость толщины покрытия от содержания кремния в сталях.

Время выдержки 2 минуты

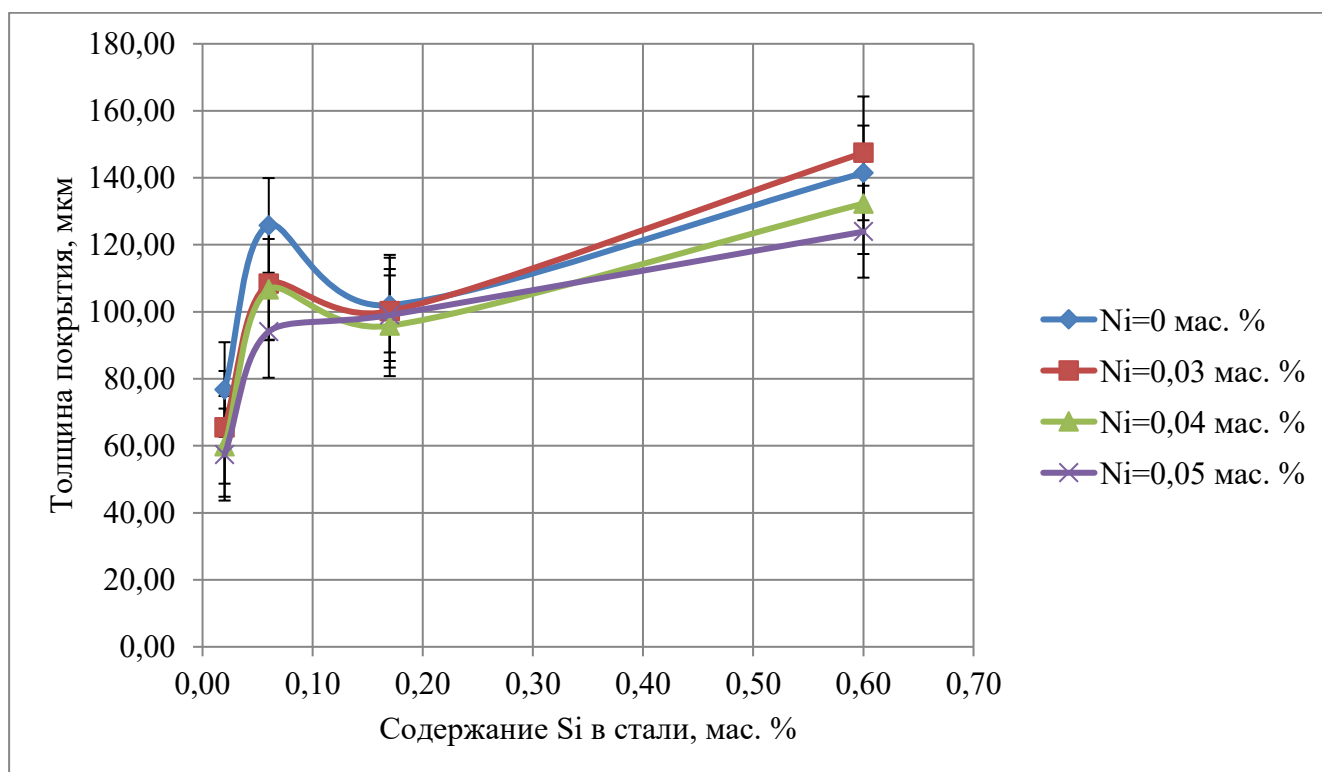


Рисунок 4.13 - Зависимость толщины покрытия от содержания кремния в сталях.

Время выдержки 3 минуты

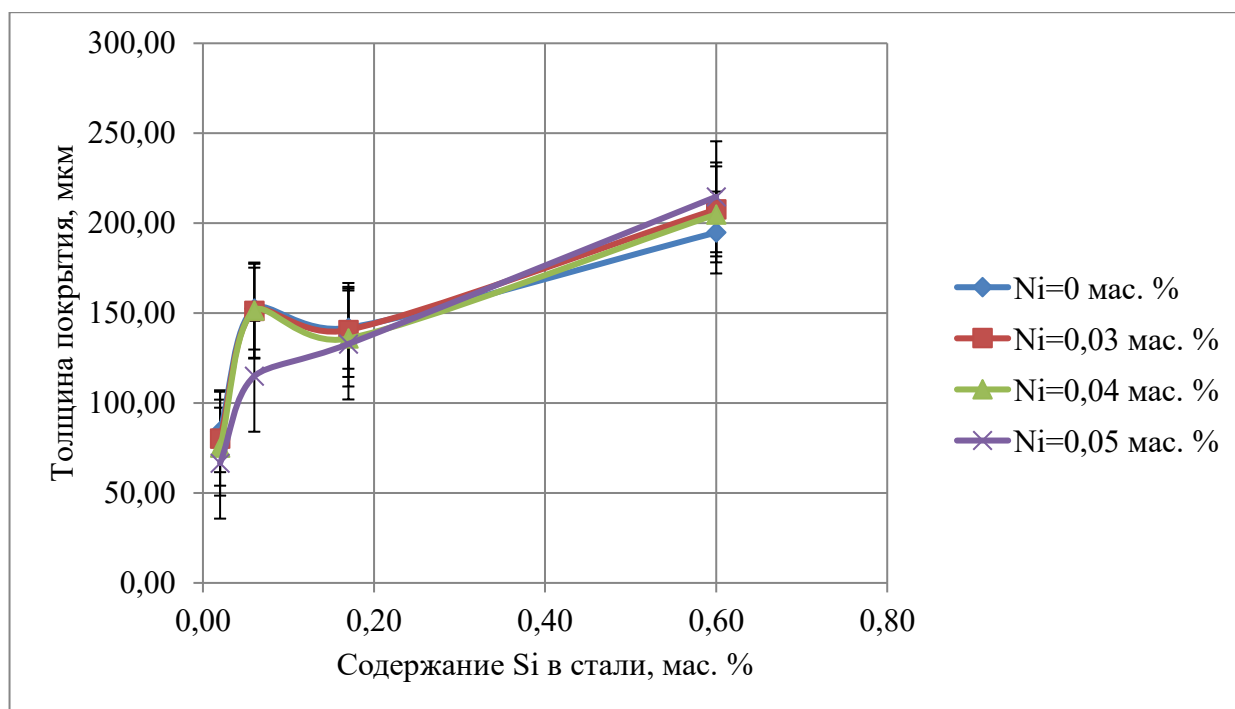


Рисунок 4.14 - Зависимость толщины покрытия от содержания кремния в сталях.

Время выдержки 5 минут

Обработка полученных экспериментальных данных позволила установить следующие закономерности. Наименьшая толщина слоя соответствует стали с содержанием кремния 0,005 масс. %, тогда как при концентрации $\text{Si} \approx 0,06$ масс. % фиксируется её максимальное значение, известное в литературе как «пик Санделина». Повышение содержания кремния до 0,17 масс. % не вызывает увеличения толщины — напротив, наблюдается её снижение. При дальнейшем росте концентрации Si толщина покрытия линейно растёт. Указанная тенденция сохраняется при всех исследованных длительностях выдержки в расплаве.

Введение никеля в состав ванны приводит к уменьшению максимальной толщины покрытия на реакционной стали, причём данный эффект усиливается по мере увеличения времени цинкования. При содержании $\text{Ni} = 0,05$ масс. % и выдержке 3–5 минут «пик Санделина» полностью нивелируется. Концентрация никеля на уровне 0,04 масс. % признана эффективной: она обеспечивает снижение толщины покрытия на сталях S235JR и Ст3сп при длительности окунания 1, 2, 3 и 5 минут; на реакционной стали Ст3пс — при 1–3 минутах; на стали 09Г2С — при 2–3 минутах [293].

4.2 Влияние добавки никеля 0,05 масс. % в цинковый расплав на коэффициент взаимной диффузии железа и цинка

Для объяснения механизма подавления диффузионного роста цинкового покрытия рассматривали влияние добавки никеля на эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ и кинетику роста ζ -фазы в покрытии на сталях с различным содержанием кремния.

Расчет эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы проводили по формуле (2.13). Результаты представлены в таблицах 4.13–4.16 и на рисунках 4.15–4.18.

Анализ полученных данных показал, что при цинковании малокремнистой стали S235JR ($\text{Si}=0,005$ масс. %) в чистом цинковом расплаве эффективный

коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы практически не зависит от времени цинкования и составляет в среднем 2,2 мкм²/с. При легировании цинкового расплава добавкой никеля 0,05% эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы снижается в 3 раза до 0,72 мкм²/с (таблица 4.13, рисунок 4.15).

Таблица 4.13 - Расчетные данные эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия на стали S235JR (Si=0,005 масс. %)

	Расплав с Ni=0 масс. %		Расплав с Ni=0,05 масс. %	
время, с	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм ² /с	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм ² /с
60	30	2,65	16	0,88
120	38	1,90	23	0,85
180	47	2,44	25	0,66
300	54	1,74	27	0,48

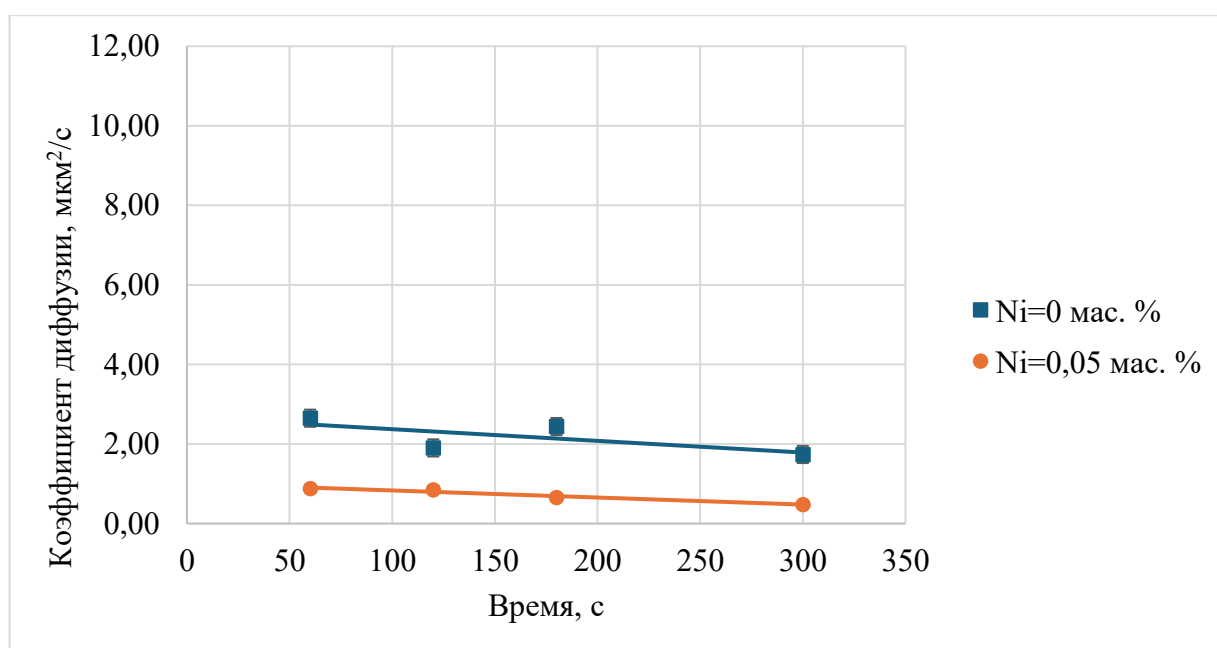


Рисунок 4.15 – Влияние времени цинкования на изменение эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия, полученного на стали S235JR (Si=0,005 масс. %) в чистом цинковом расплаве и с добавкой 0,05 масс. % никеля

Таким образом, наблюдается тормозящее действие никеля на процесс диффузии при образовании покрытия, то есть никель выступает в роли диффузионного барьера.

Присутствие в стали кремния изменяет характер диффузионного роста покрытия. Для реакционной стали СтЗпс ($\text{Si}=0,06$ масс. %) расчеты велись для наиболее широкой области ζ -фазы (таблица 4.14).

Таблица 4.14 - Расчетные данные эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия на стали СтЗпс ($\text{Si}=0,06$ масс. %)

время, с	Расплав с Ni=0 масс. %		Расплав с Ni=0,05 масс. %	
	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм ² /с	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм ² /с
60	90	21,0	49	19,9
120	133	20,6	67	12,6
180	180	25,2	115	6,96
300	258	31,1	184	6,94

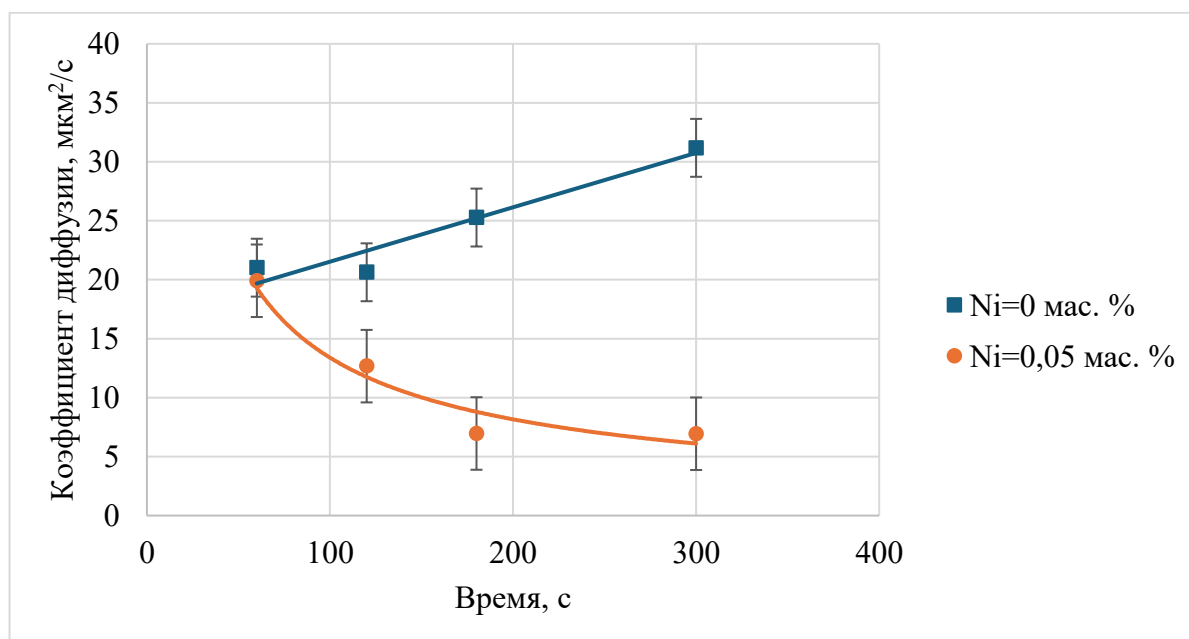


Рисунок 4.16 – Влияние времени цинкования на изменение эффективного коэффициента диффузии для ζ -фазы покрытия, полученного на стали СтЗпс ($\text{Si}=0,06$ масс. %) в чистом цинковом расплаве и с добавкой 0,05 масс. % никеля

Анализ полученных зависимостей показал, что эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия на реакционной стали в чистом цинковом расплаве имеет значения, характерные для диффузии в присутствии жидкой фазы – около 21 мкм²/с при времени выдержки 1 минута и увеличивается до 31 мкм²/с при времени выдержки 5 минут. В легированном 0,05 масс. % никеля расплаве эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия при времени цинкования 1 минута практически не изменяется и составляет около 20 мкм²/с, но с увеличением времени цинкования интенсивность диффузии уменьшается практически в 4,5 раза и эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ снижается до 7 мкм²/с. Следовательно, на реакционной стали наблюдается значительный тормозящий эффект влияния никеля (рисунок 4.16).

На стали диапазона «Себисти» СтЗсп (Si=0,17 масс. %) при формировании покрытия в чистом цинковом расплаве наблюдается рост эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия, но не такой интенсивный, как на реакционной стали с 2,8 мкм²/с при выдержке 1 минута до 8,6 мкм²/с при выдержке 5 минут (таблица 4.15).

Таблица 4.15 - Расчетные данные эффективного коэффициента диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия на стали СтЗсп (Si=0,17 масс. %)

время, с	Расплав с Ni=0 масс. %		Расплав с Ni=0,05 масс. %	
	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм ² /с	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм ² /с
60	28	2,83	27	2,48
120	57	5,31	51	4,58
180	77	6,47	70	5,14
300	117	8,62	114	7,12

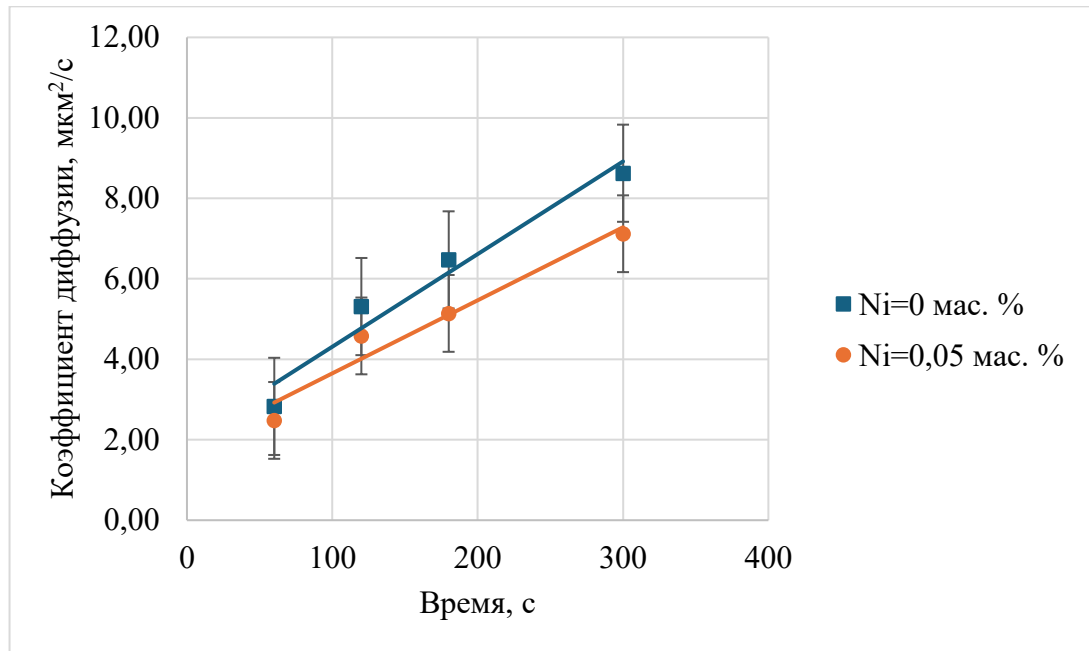


Рисунок 4.17 – Влияние времени цинкования на изменение эффективного коэффициента диффузии для ζ -фазы покрытия, полученного на стали СтЗсп ($\text{Si}=0,17$ масс. %) в чистом цинковом расплаве и с добавкой 0,05 масс. % никеля

В расплаве, легированном 0,05 масс. % никеля, характер изменения эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия не изменяется. Подавление роста покрытия незначительно (рисунок 4.17).

Для высококремнистой стали 09Г2С расчеты эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия приведены в таблице 4.16 и на рисунке 4.18.

Таблица 4.16 - Расчетные данные эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия на стали 09Г2С ($\text{Si}=0,62$ масс. %)

время, с	Расплав с Ni=0 масс. %		Расплав с Ni=0,05 масс. %	
	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм²/с	толщина ζ , мкм	$\tilde{D}$ мкм²/с
60	35	4,58	37	4,51
120	68	8,49	67	6,46
180	107	12,6	95	8,40
300	160	15,7	155	15,1

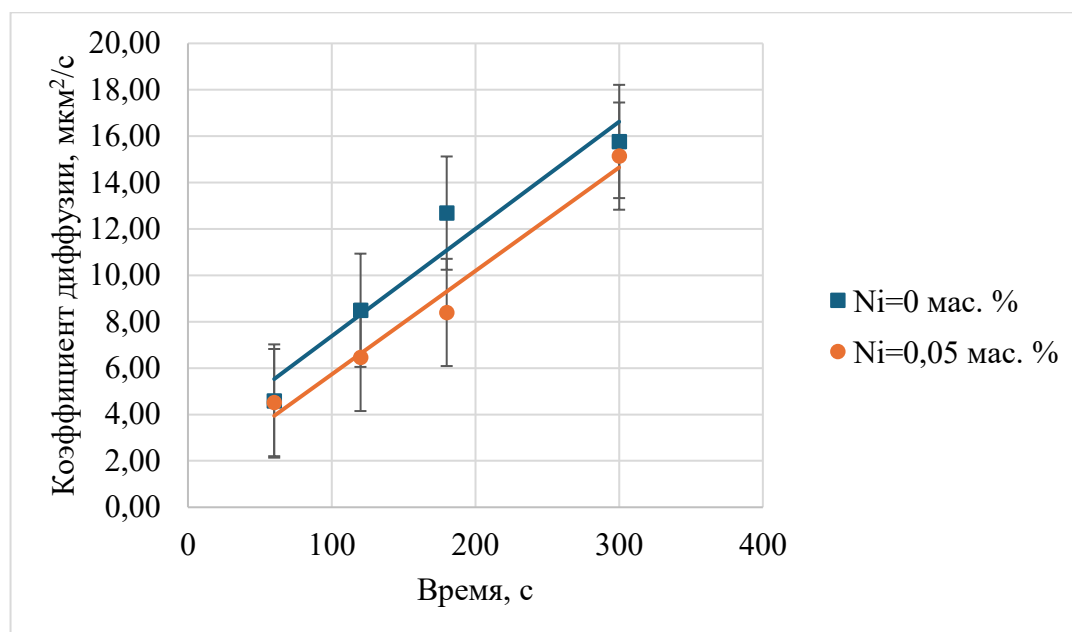
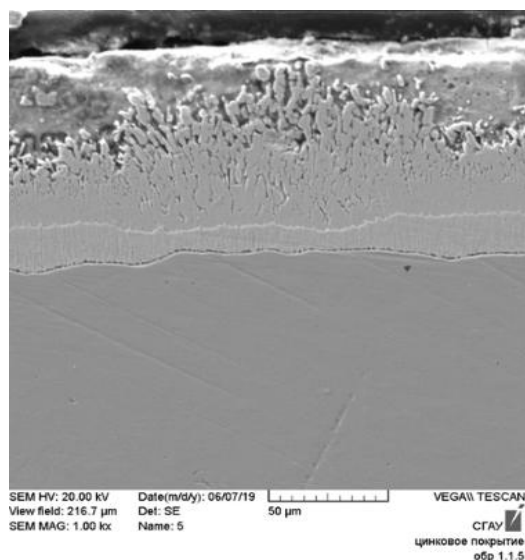


Рисунок 4.18 – Влияние времени цинкования на изменение эффективного коэффициента диффузии для ζ -фазы покрытия, полученного на стали 09Г2С (Si=0,62 масс. %) в чистом цинковом расплаве и с добавкой 0,05 масс. % никеля

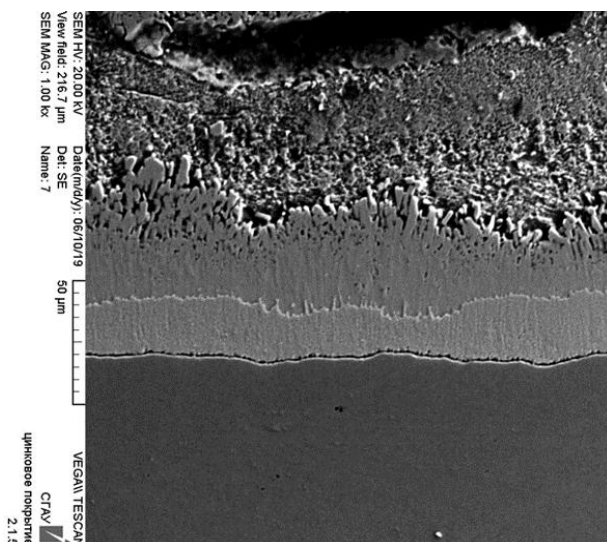
Исследования показали, что и в чистом расплаве, и в легированном добавкой никеля эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы покрытия возрастает с увеличением времени выдержки с одинаковой закономерностью. Подавление роста покрытия не наблюдается. Можно сделать вывод, что тормозящий эффект никеля наблюдается только на малокремнистых и реакционных сталях [294].

4.3 Влияние никеля на микроструктуру цинкового покрытия

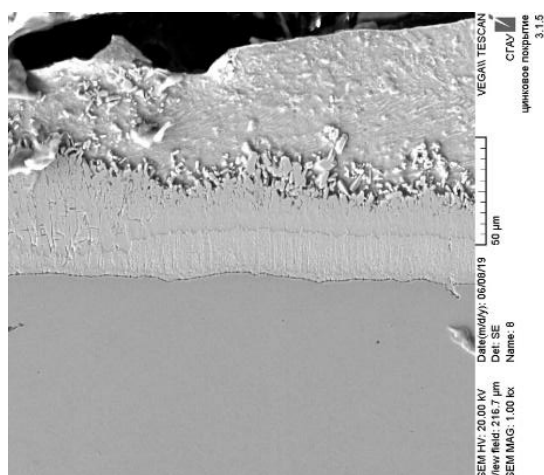
Микроструктуры покрытия на стали S235JR (Si=0,005 масс. %) при легировании разным содержанием никеля, полученные при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{ мин}$, представлены на рисунке 4.19.



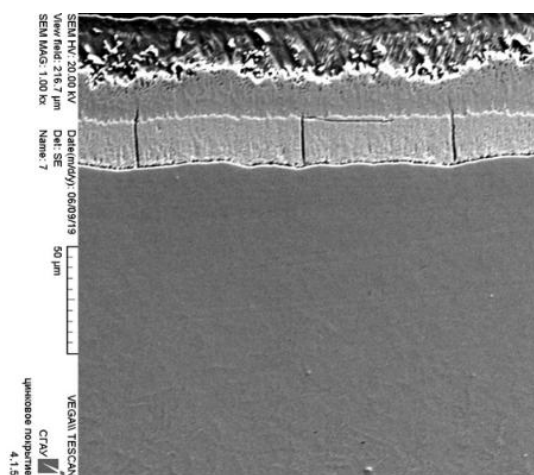
а)



б)



в)



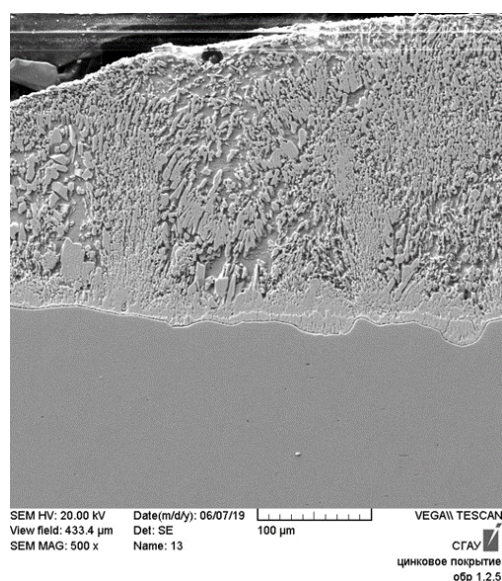
г)

Рисунок 4.19 – Микроструктура покрытия на стали S235JR ($\text{Si}=0,005$ масс. %), полученного при $T=450$ °C, $\tau=5$ мин, содержание никеля в цинковом расплаве:
а - 0,00 масс. %; б - 0,03 масс. %; в - 0,04 масс. %; г - 0,05 масс. %

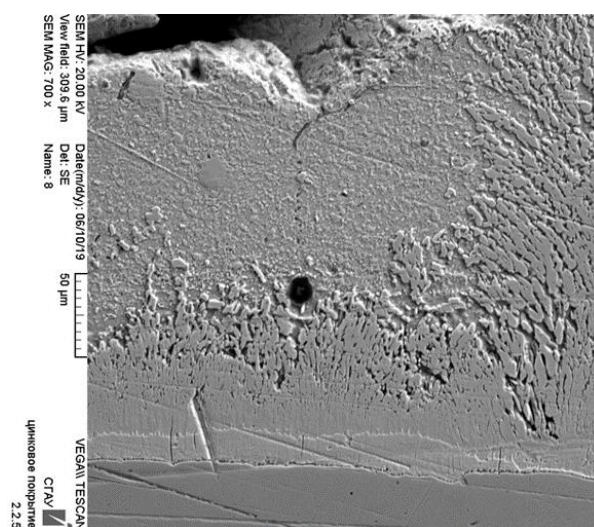
Микроструктурный анализ покрытий, сформированных на стали S235JR (содержание Si — 0,005 масс. %), выявил наличие трёх структурных составляющих на всех исследованных образцах: компактной (плотной) δ -фазы, дендритной ζ -фазы и наружного слоя η -фазы (чистого цинка). Дефектов в виде трещин или пор в покрытии не обнаружено. Установлена чёткая корреляция между концентрацией никеля в расплаве и геометрическими параметрами отдельных слоёв: с повышением содержания Ni толщина ζ - и η -фаз закономерно сокращается. При

достижении уровня легирования 0,05 масс. % Ni все три фазы присутствуют в покрытии приблизительно в равных объёмных долях (каждая занимает около одной трети общей толщины). Микроструктуры цинкового покрытия, полученного при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{ мин}$, на стали Ст3пс ($\text{Si}=0,06\text{ масс. \%}$) показаны на рисунке 4.20.

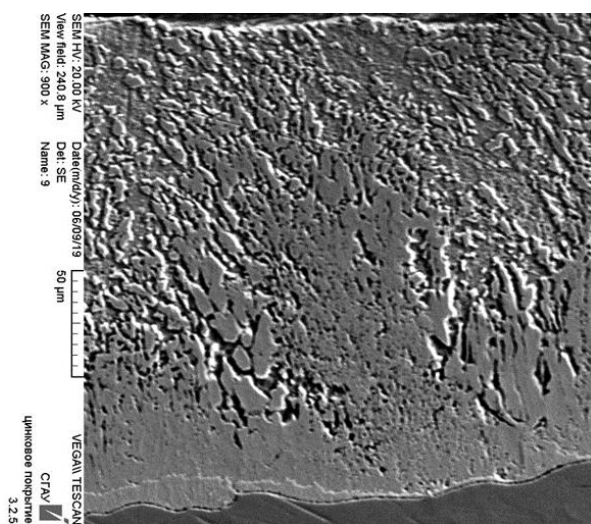
Микроструктура цинкового покрытия на «реакционной стали Ст3пс ($\text{Si}=0,06\text{ масс. \%}$)» также представлена основными фазами, однако их соотношение другое. Толщина δ -фазы в структуре покрытия является минимальной, тогда как η -фаза практически не обнаруживается. Преобладающей структурной составляющей выступает ζ -фаза, кристаллы которой характеризуются развитой разветвлённой морфологией и распространяются вплоть до внешней поверхности в виде дендритных образований. В зонах расположения таких дендритов фиксируется максимальная локальная толщина покрытия, тогда как междендритные промежутки соответствуют минимальным значениям. Именно указанная структурная неоднородность является первопричиной значительной разнотолщинности покрытия. Повышение концентрации никеля в расплаве хотя и не приводит к существенному уменьшению толщины самой ζ -фазы, однако заметно снижает степень её дендритной разветвлённости, что, в свою очередь, обуславливает уменьшение перепадов толщины по поверхности покрытия.



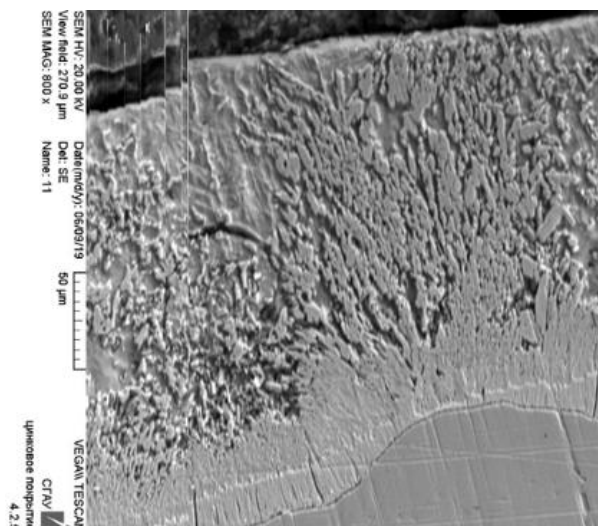
а)



б)



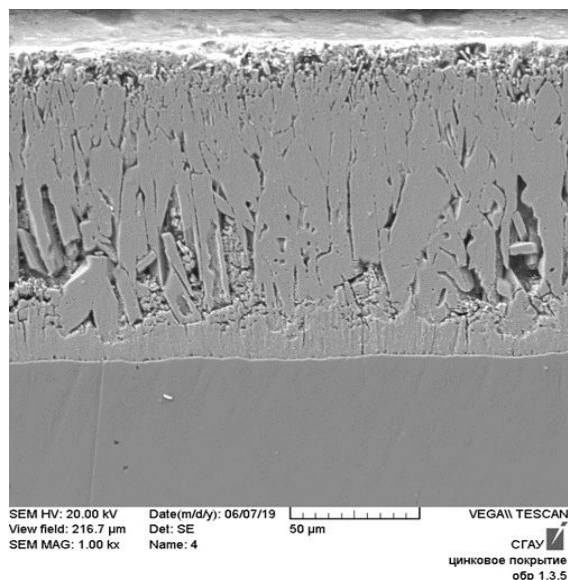
в)



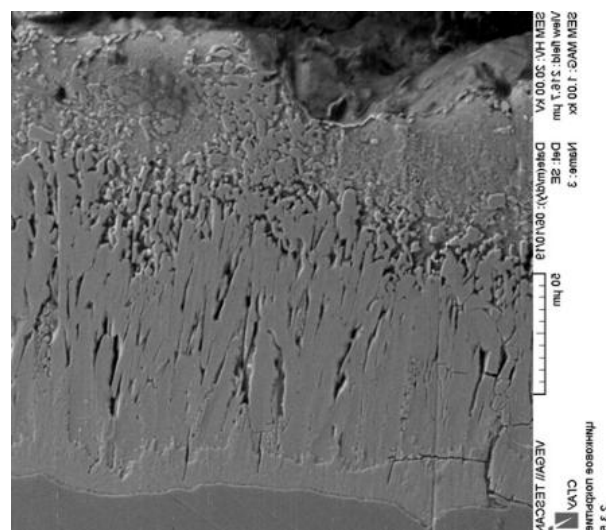
г)

Рисунок 4.20 – Микроструктура покрытия на стали Ст3пс ($\text{Si}=0,06$ масс. %), полученного при $T=450$ °С, $\tau=5$ мин, содержание никеля в цинковом расплаве: а - 0,00 масс. %; б - 0,03 масс. %; в - 0,04 масс. %; г - 0,05 масс. %

Микроструктуры цинкового покрытия, полученного при $T=450$ °С, $\tau=5$ мин, на стали Ст3сп ($\text{Si}=0,17$ масс. %) представлены на рисунке 4.21.



а)



б)

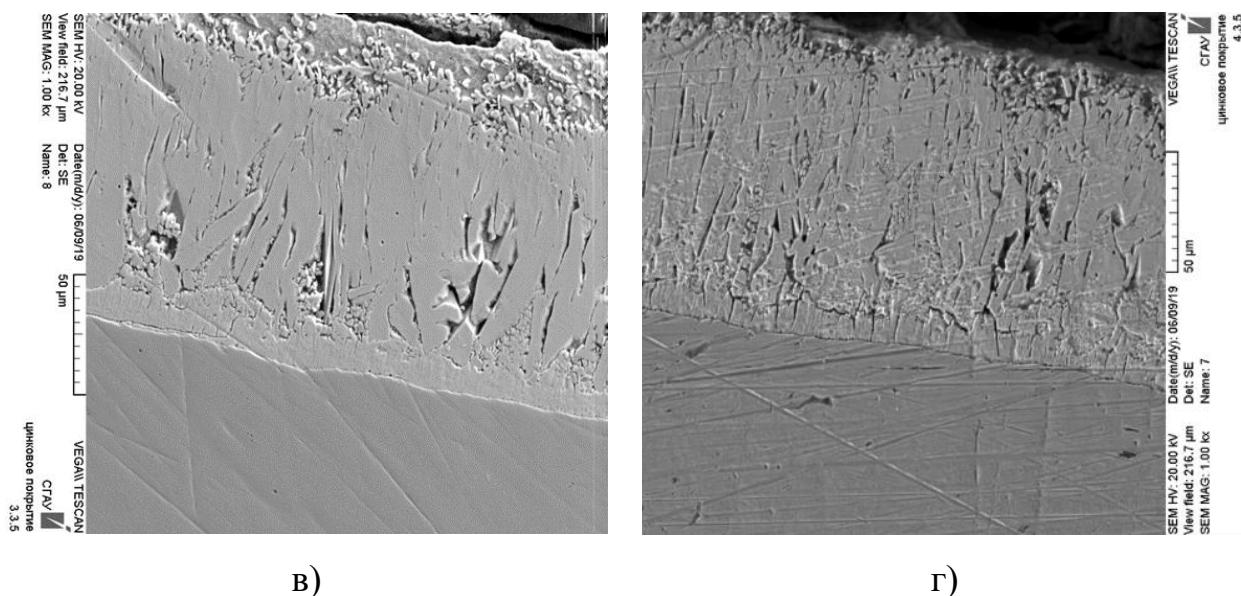
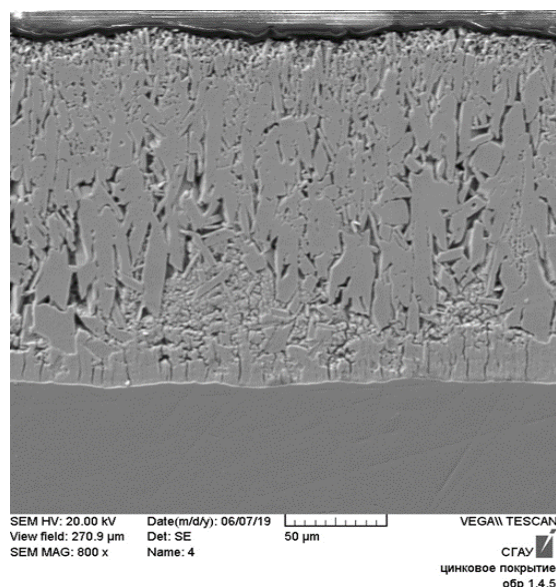
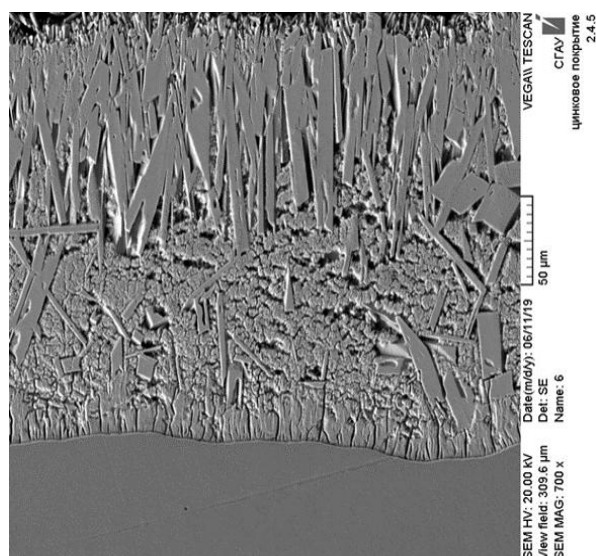


Рисунок 4.21 – Микроструктура покрытия на стали Ст3сп ($\text{Si}=0,17$ масс. %), полученного при $T=450$ °С, $\tau=5$ мин, содержание никеля в цинковом расплаве: а - 0,00 масс. %; б - 0,03 масс. %; в - 0,04 масс. %; г - 0,05 масс. %

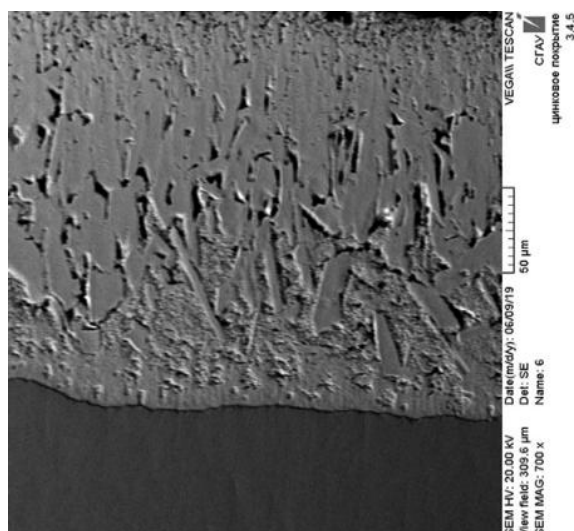
На стали Ст3сп ($\text{Si} = 0,17$ масс. %) морфология покрытия демонстрирует принципиальное отличие от ранее рассмотренных марок: ζ -фаза формируется в виде крупных равноосных кристаллов, а не дендритных образований. Распределение фаз в структуре составляет примерно 20 % – δ -фаза, 70 % – ζ -фаза и около 10 % – η -фаза. Введение никеля в расплав приводит к перераспределению объёмных долей фаз. При повышении содержания Ni до 0,03–0,04 масс. % наблюдается замедление скорости роста ζ -слоя, тогда как толщина η -фазы, напротив, возрастает.



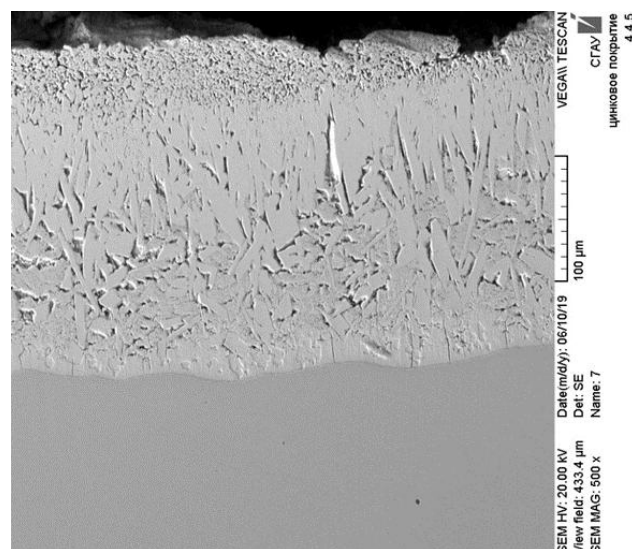
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.22 – Микроструктура покрытия на стали 09Г2С ($\text{Si}=0,62$ масс. %), полученного при $T=450$ °С, $\tau=5$ мин, содержание никеля в цинковом расплаве: а - 0,00 масс. %; б - 0,03 масс. %; в - 0,04 масс. %; г - 0,05 масс. %

При дальнейшем легировании до 0,05 масс. % покрытие на 20 % образовано плотной δ -фазой и на 80 % – крупнокристаллической ζ -фазой; при этом η -слой либо присутствует в виде крайне тонкого слоя, либо практически не выявляется. На рисунке 4.22 представлена микроструктура цинкового покрытия, полученного при $T=450$ °С, $\tau=5$ мин, на стали 09Г2С ($\text{Si}=0,62$ масс. %). Покрытие, формируемое на

высококремнистой стали 09Г2С ($\text{Si} = 0,62$ масс. %), характеризуется рядом структурных особенностей: η -фаза полностью отсутствует, а граница раздела между δ -фазой и ζ -фазой выражена слабо; при этом доля ζ -фазы достигает приблизительно 95% от общего объёма покрытия. В переходной области между крупными кристаллами ζ -фазы и столбчатой δ -фазой обнаруживается тонкодисперсная смесь обеих фаз. Повышение содержания никеля в расплаве не оказывает заметного ингибирующего эффекта на рост покрытия. Основной объём слоя по-прежнему составляют крупные кристаллиты ζ -фазы, между которыми фиксируются поры.

Таким образом, легирование ванны никелем для стали 09Г2С (0,62% Si) не обеспечивает ожидаемого снижения толщины, что свидетельствует о необходимости разработки альтернативных технологических подходов к регулированию толщины покрытия на сталях с высоким содержанием кремния.

4.4 Анализ фаз покрытия методом дифракции обратно рассеянных электронов

Энергодисперсионный микроанализ (ЭДС) фаз покрытия, полученного в расплаве с добавкой никеля, показал, что распределение никеля в фазовых слоях покрытия неравномерно на всех исследуемых сталях независимо от времени выдержки (рисунок 4.23). Выявлено, что концентрация никеля в ζ -фазе примерно на порядок превышает его содержание в δ - и η -фазах, где она сопоставима с уровнем легирования исходного расплава.

Идентификация фазовых составляющих осуществлялась методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). В соответствии с теорией формирования диффузионных слоёв, скачкообразное изменение концентрации элемента служит указанием на образование химического соединения (отдельной фазы). При этом результаты энергодисперсионного анализа сопоставляются с кристаллографическими данными, и система автоматически отбирает из базы

данных возможные фазы-кандидаты, удовлетворяющие одновременно обоим критериям.

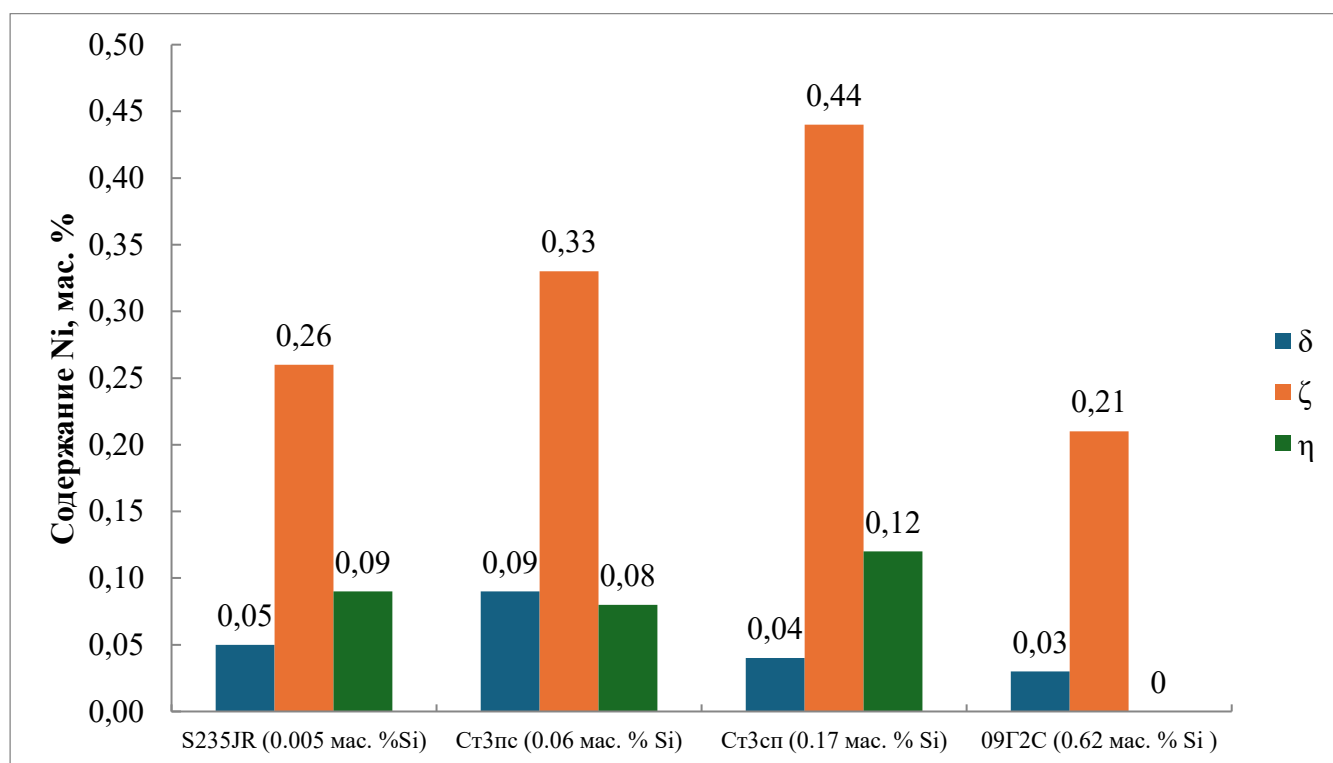


Рисунок 4.23 – Диаграмма распределения никеля в фазах покрытия, полученного в расплаве с 0,05 масс. % никеля на сталях с разным содержанием кремния

В бинарной системе Fe–Zn ζ-фаза соответствует интерметаллическому соединению FeZn_{13} . Легирование цинкового расплава никелем приводит к появлению новой трёхкомпонентной фазы. Совпадение дифракционных картин Кикучи (9 полос при среднем угловом отклонении $0,76^\circ$) свидетельствует о сохранении исходного структурного типа ζ-фазы, а именно моноклинной кристаллической решётки интерметаллида FeZn_{13} , в которую входит 0,26–0,44 масс. % никеля (рисунок 4.24).

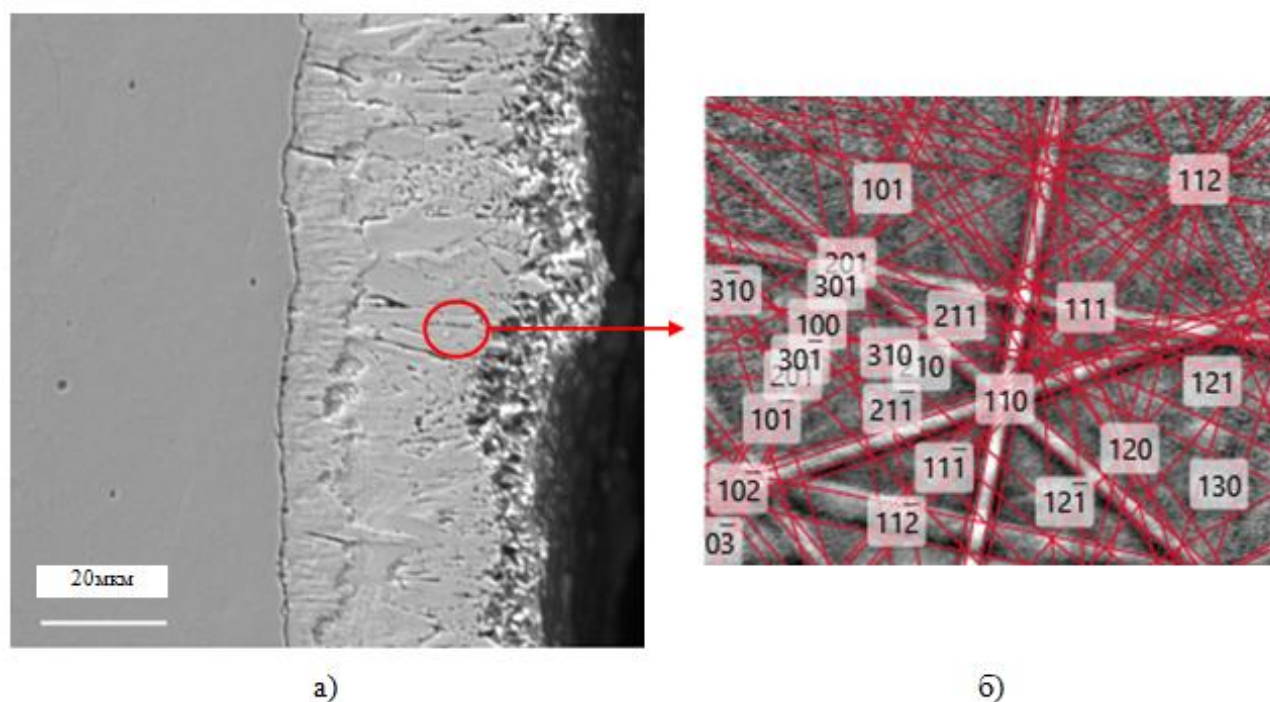


Рисунок 4.24 - РЭМ-изображение поперечного сечения на стали Ст3сп ($\text{Si}=0,20$ масс. %) с покрытием $\text{Zn}+0,05$ масс. % Ni (а), картины Кикучи с наложенными симуляциями решения с области ζ -фазы (б), обозначенной на (а).

Для идентификации состава мелкодисперсной смеси фаз на высококремнистой стали 09Г2С ($\text{Si}=0,67$ масс. %) был проведен ЭДС-анализ. Он показал повышенное содержание кремния (0,61 масс. %) и никеля (0,2 масс. %) в этих областях. Результаты ДОРЭ-анализа представлены на рисунке 4.25.

Для отдельных зерен из области смеси фаз получены картины Кикучи и проиндексированы в автоматическом режиме с использованием программного пакета AzTecHKL. Совпадение картин Кикучи и малые значения среднего углового отклонения говорят об обнаружении интерметаллидов δ (FeZn_{10}), ζ (FeZn_{13}), $\text{Ni}_2\text{Zn}_3\text{Si}$. В кубической фазе $\text{Ni}_2\text{Zn}_3\text{Si}$ параметр элементарной ячейки $a = 10,78 \text{ \AA}$, а в кубической фазе FeZn_{10} $a = 9.02 \text{ \AA}$. Индексирование картин Кикучи допускает присутствие тройного соединения типа $\text{Ni}_2\text{Zn}_3\text{Si}$, что требует подтверждения локальными структурными методами, т.к. локальный ЭДС-анализ даёт 0,2 масс. % Ni , тогда как стехиометрия $\text{Ni}_2\text{Zn}_3\text{Si}$ отвечает десяткам процентов никеля.

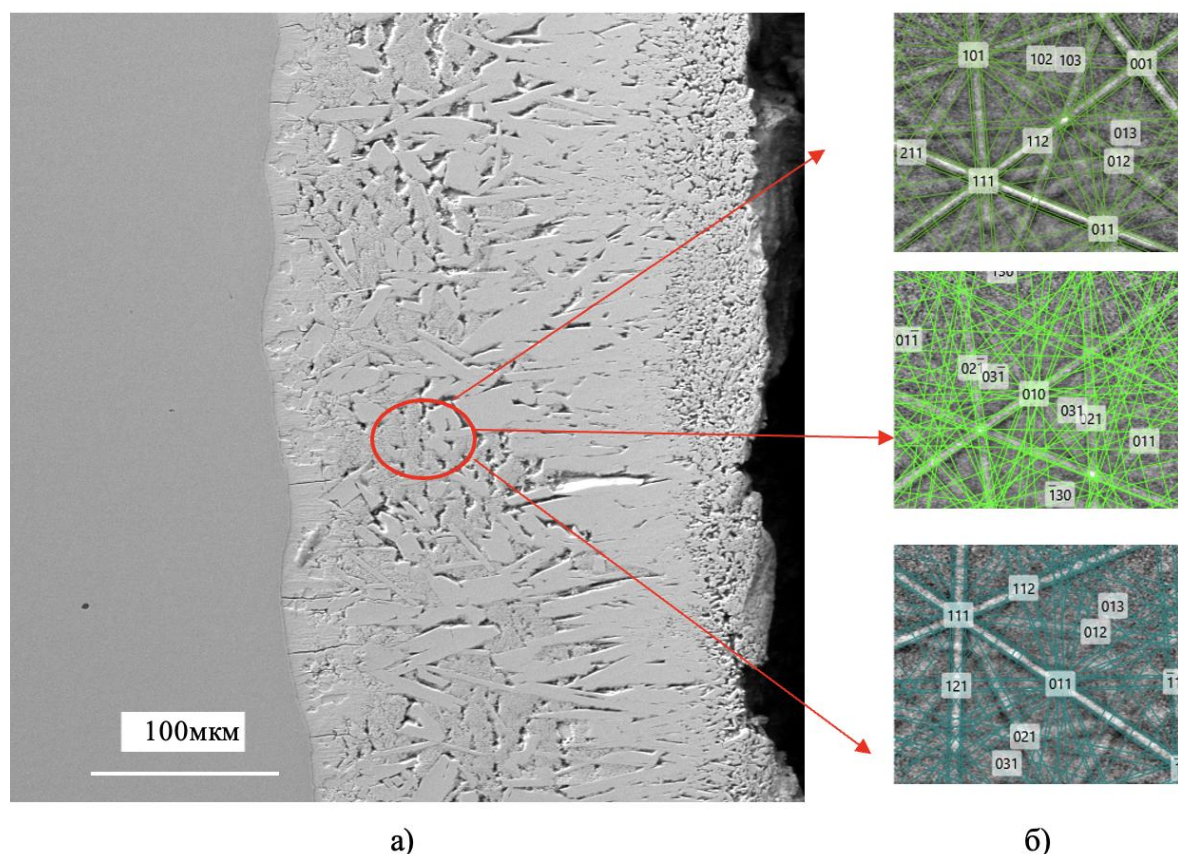


Рисунок 4.25 - РЭМ-изображение поперечного сечения на стали 09Г2С (Si=0,67 масс. %) с покрытием Zn+0,05 масс. % Ni (а), картины Кикучи с наложенными симуляциями решения с области смеси фаз (б), обозначенной на (а).

Таким образом, совместный анализ данных энергодисперсионной спектроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов показал, что ζ -фаза сохраняет структурный тип интерметаллида FeZn_{13} с моноклинной решёткой при содержании в ней 0,26–0,44 масс. % Ni, что согласуется с образованием твёрдого раствора замещения никеля в подрешётке железа и объясняет наблюдаемое уплотнение и снижение разветвлённости ζ -фазы [301].

4.5 Разработка программы для расчета расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего цинкования на создание покрытия и в отход

Из-за неравномерного распределения никеля в фазах цинкового покрытия происходит его неравномерный вынос из расплава в зависимости от номенклатуры

цинкуемых сталей. Это затрудняет расчет массы лигатуры, необходимой для восполнения никеля в ванне расплава. Для решения этой проблемы была разработана и зарегистрирована программа для расчета на ЭВМ [295].

При заполнении данных о содержании кремния в оцинковываемой стали программа производит расчет расхода никеля на выпадение в нижний дросс (гартцинк), на окисление и удаление вместе с изгарью и на вынос из ванны вместе с образующимся на изделиях покрытием. Расчет дает представление о расходовании легирующей добавки никеля при цинковании тонны стальной продукции (рисунки 4.26–4.30).

The screenshot shows the 'Dross' program window. It has a menu bar with 'файл' (File). Below the menu bar, there are four input fields with labels and percentage signs: 'Количество нижнего дросса' (15,00 %), 'Потери Ni в нижний дросс' (0,20 %), 'Количество золки' (15,00 %), and 'Содержание Si в стали' (0,05 %). To the right of these fields is a large button labeled 'Расчёт' (Calculate). Below the input fields is a label 'Результат расчёта:' followed by a large empty rectangular box for the output.

Рисунок 4.26 – Интерфейс рабочего окна программы с исходными данными

This screenshot shows the same 'Dross' program window as Figure 4.26, but with the calculation results displayed in the output box. The input fields and the 'Расчёт' button remain the same. The output text is as follows:

```

Потери Ni в дросс = 0,3 кг;
Вынос Ni с покрытием при содержании Si в стали от 0 до 0,06: 0,938 кг
Потери Ni в дросс + вынос Ni с покрытием: 1,238 кг
  
```

Рисунок 4.27 – Интерфейс рабочего окна программы с расчетом

The screenshot shows the 'Dross' program window. It has a menu bar with 'файл' and standard window controls. The main area contains four input fields with labels and percentage symbols, and a 'Расчёт' button. The input values are: 15,00 for 'Количество нижнего дресса', 0,20 for 'Потери Ni в нижний дресс', 15,00 for 'Количество золки', and 0,25 for 'Содержание Si в стали'. Below these is a 'Результат расчёта:' section with a text box containing the results.

Параметр	Значение	Единица
Количество нижнего дресса	15,00	%
Потери Ni в нижний дресс	0,20	%
Количество золки	15,00	%
Содержание Si в стали	0,25	%

Результат расчёта:

Потери Ni в дресс = 0,3 кг;
Вынос Ni с покрытием при содержании Si в стали от 0,12 до 0,3: 1,722 кг
Потери Ni в дресс + вынос Ni с покрытием: 2,022 кг

Рисунок 4.28 – Интерфейс рабочего окна программы с расчетом

This screenshot shows the same 'Dross' program window but with different input values. The 'Количество нижнего дресса' and 'Количество золки' remain at 15,00%, while 'Потери Ni в нижний дресс' is still 0,20%. The 'Содержание Si в стали' has been changed to 0,60%. The 'Результат расчёта:' section shows updated calculations based on these inputs.

Параметр	Значение	Единица
Количество нижнего дресса	15,00	%
Потери Ni в нижний дресс	0,20	%
Количество золки	15,00	%
Содержание Si в стали	0,60	%

Результат расчёта:

Потери Ni в дресс = 0,3 кг;
Вынос Ni с покрытием при содержании Si в стали от 0,3 до 1: 1,484 кг
Потери Ni в дресс + вынос Ni с покрытием: 1,784 кг

Рисунок 4.29 – Интерфейс рабочего окна программы с расчетом

формулы для расчета			
потери никеля в дросс, кг			
0,30			
вынос никеля с покрытием, кг			
если Si от 0 до 0,06; то		0,94	
если Si от 0,06 до 0,12; то		1,33	
если Si от 0,12 до 0,3; то		1,72	
если Si от 0,3 до 1; то		1,48	

Рисунок 4.30 – Формулы для расчета

Программа предназначена для технологов, работающих в сфере горячего цинкования стальных изделий. При заполнении данных о содержании кремния в оцинковываемой стали программа производит расчет расхода никеля на выпадение в нижний дросс (гартцинк), на окисление и удаление вместе с изгарью и на вынос из ванны вместе с образующимся на изделиях покрытием. Результаты расчета дают представление о расходовании легирующей добавки никеля при цинковании тонны стальной продукции и позволяют планировать объем и сроки загрузки легирующей добавки никеля в ванну.

4.6 Порошковая никелевая лигатура для горячего цинкования и способ ее приготовления

При легировании расплава никелем необходимо получить равномерную концентрацию 0,05 масс. % никеля, что эквивалентно 500 г никеля на тонну цинка. При использовании цинк-никелевых мастер-сплавов, содержащих 2 масс. % или 5 масс. % никеля, в расплав вносятся также цинк-никелевые интерметаллиды NiZn_8 . Температура плавления интерметаллидов выше температуры расплава 450 °С, а

предел растворимости никеля в цинке составляет только 0,05 масс. %, поэтому значительная часть никеля из мастер-сплава выносится в донный дросс. Существенным практическим ограничением при использовании цинк-никелевых лигатур в виде слитков является существенное превышение фактического расхода никеля над расчётным. В производственных условиях количество вводимого никеля обычно в 3–3,5 раза превосходит теоретически необходимые 500 г на тонну цинка, что эквивалентно внесению 1,5–1,8 кг/т.

Известен также альтернативный способ введения никеля в порошкообразной форме с применением специального роторного устройства-миксера (US4717540A) [163]. Данный механизм, представляющий собой полый цилиндр с открытым верхом и герметичным дном, снабжённый боковыми отверстиями для циркуляции расплава, подвешивается в ванне и создаёт при вращении вихревой поток, обеспечивающий диспергирование никелевого порошка. К недостаткам этого метода относятся дополнительные капитальные затраты на приобретение и обслуживание оборудования.

Широко известна также лигатура в форме таблеток для легирования расплава, содержащая никелевый порошок, частицы флюса и защитную оболочку из воска или полимера (RU2647066C1) [166]. В состав таблетки входит никелевый порошок с дисперсностью частиц от 5 до 300 мкм, а также флюс, выбранный из группы, включающей хлорид цинка, хлорид аммония, хлористоаммиачный цинк, хлорид калия либо их комбинации. Порошкообразная смесь никеля с флюсом запрессована в восковую или полимерную оболочку. При введении таблеток в расплав оболочка воспламеняется и выгорает, частицы никеля погружаются в объём ванны и постепенно растворяются. Флюсовая составляющая обеспечивает эффективное смачивание поверхности никелевых частиц расплавленным цинком. Полимерная или восковая оболочка выполняет защитную функцию, предохраняя смесь от увлажнения в период хранения и транспортировки, а также способствует снижению дымообразования при термическом разложении флюса.

Основной недостаток данной лигатуры связан с наличием органической оболочки. При контакте с высокотемпературной средой (450 °C) оболочка

воспламеняется, вызывая интенсивное дымовыделение и образование открытого пламени, что обуславливает дополнительные расходы на обеспечение норм промышленной безопасности и противопожарной защиты.

Учитывая перечисленные ограничения, была сформулирована задача разработки порошковой никелевой лигатуры, обладающей сохранностью формы и механической прочностью, достаточной для транспортировки и длительного хранения, с содержанием никелевого порошка 70% и флюса на основе смеси хлоридов с пониженной температурой плавления, при полном исключении органической оболочки (восковой или полимерной), являющейся источником дыма и пламени.

Для достижения поставленной цели в качестве связующего компонента предложено использовать расплав солей. Ключевыми критериями при выборе солей являлись температура плавления и гигроскопичность. Известно, что эвтектические смеси солей способны демонстрировать изменённые физико-химические характеристики. Перспективными для применения признаны хлориды натрия и калия, а также их многокомпонентные комбинации. Анализ диаграмм плавкости неорганических солевых систем показал, что тройная система ZnCl_2 – NaCl – KCl образует низкотемпературную эвтектику с температурой плавления 204 °C (рисунок 4.31) [296].

Для получения расплава солей использовали смесь кристаллических безводных солей: хлорида натрия (температура плавления 801 °C), хлорида калия (771 °C) и хлорида цинка (318 °C). Состав легкоплавкой эвтектической смеси указанных солей определяли по диаграмме состояния в мольных долях: NaCl – 13,4 %, KCl – 33,7 %, ZnCl_2 – 52,9 %. В массовых процентах указанное соотношение соответствует следующему составу: NaCl – 7,6 %, KCl – 23,8 %, ZnCl_2 – 68,6 % (таблица 4.17). При приготовлении смеси допускается отклонение от приведённых расчётных массовых долей в пределах ± 10 % от каждого компонента.

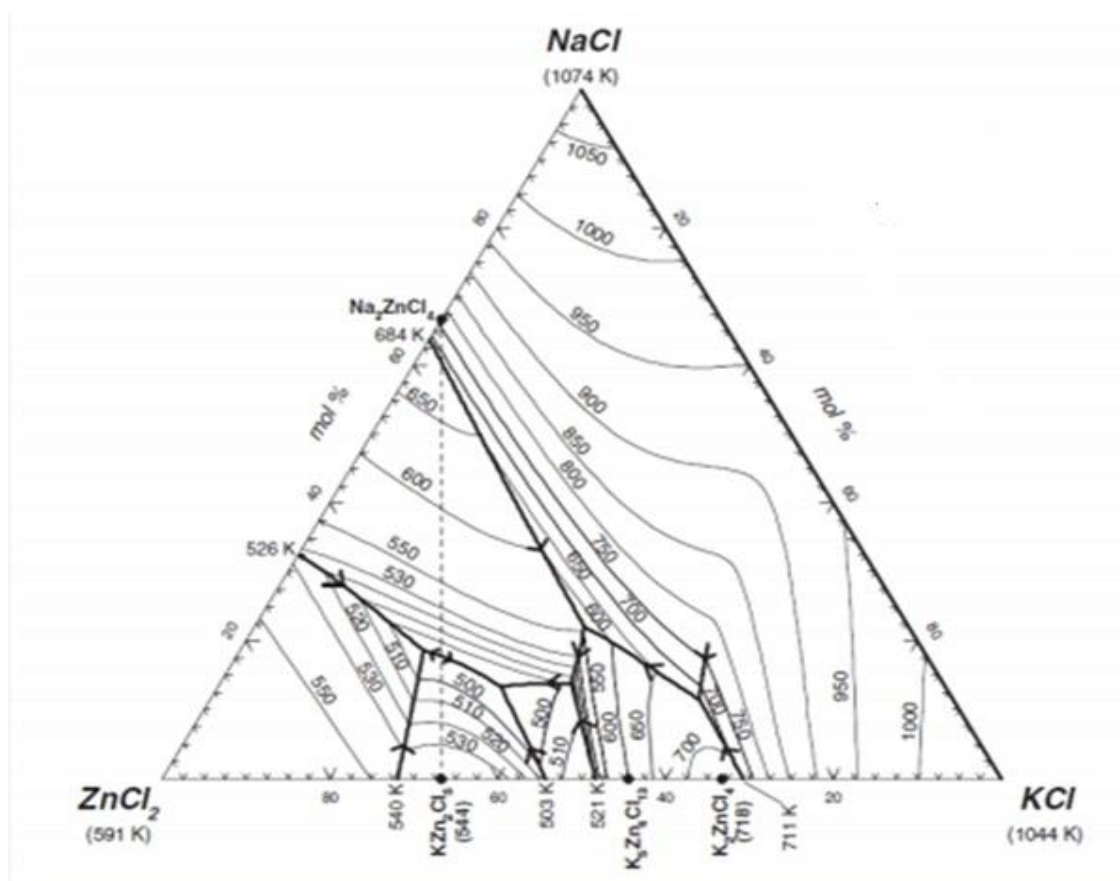
Рисунок 4.31 – Тройная диаграмма $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ [297]

Таблица 4.17 - Пересчет мольных долей в массовые

	NaCl	KCl	ZnCl_2
Мольные доли, %	13,4	33,7	52,9
Молярная масса, г/моль	58,5	74,5	136
Масса, г	7,84	25,1	71,9

Экспериментально установлено, что полученная смесь расплавилась при 200-210 °С. Такая температура плавления позволяет использовать низкотемпературные печи, силиконовые формы и снижает затраты на электроэнергию.

Введение смеси хлоридов в рассчитанном соотношении в состав лигатуры может осуществляться несколькими способами. Первый подход заключается в пропитке никелевого порошка расплавом солей. Второй способ предусматривает предварительную кристаллизацию солевого расплава, последующий помол,

смешение полученного порошка с никелевой фракцией и повторное плавление. Третий вариант — смешение исходных солей с никелевым порошком с последующим нагревом до температуры эвтектики. Все три схемы были подвергнуты экспериментальной проверке.

В первом варианте сухой никелевый порошок не пропитался расплавом, что свидетельствует о недостаточной смачиваемости. При реализации второго подхода сплав солей после измельчения смешивался с никелевым порошком в массовом соотношении 30:70, и полученная композиция нагревалась в форме до 210 °С. В результате была сформирована плотная лигатура, обладающая устойчивостью к механическим воздействиям.

Третий вариант заключался в смешивании исходных хлоридов цинка, натрия и калия с никелевым порошком с последующим нагревом. Полученная таким образом лигатура сохраняет геометрическую форму, однако её механическая прочность недостаточна для практического применения.

Предпочтительным признан второй метод, включающий предварительное сплавление солей, их размол и последующее смешение с никелевым порошком. Соотношение компонентов в лигатуре может варьироваться в пределах 60–80 % никеля и 40–20 % сплавленной соли.

Поскольку хлориды в той или иной степени обладают гигроскопичностью, влагопоглощение полученных лигатур было оценено по приросту их массы за время выдержки при комнатной температуре. Испытаниям подвергались образцы лигатур, приготовленные по двум схемам — с предварительным расплавлением солей и без него, а также с обработкой поверхности гидрофобизирующими составами на основе фторкарбоновой смолы и без таковой. Условия эксперимента: влажность воздуха в помещении — 36 %, температура — 25–26 °С. Часть образцов хранилась в открытом виде, другая часть — в полиэтиленовой упаковке. Анализ результатов показал, что минимальной гигроскопичностью обладает лигатура с предварительно сплавленными солями, поверхность которой обработана гидрофобизатором на основе силан-силоксановой эмульсии (рисунок 4.32).

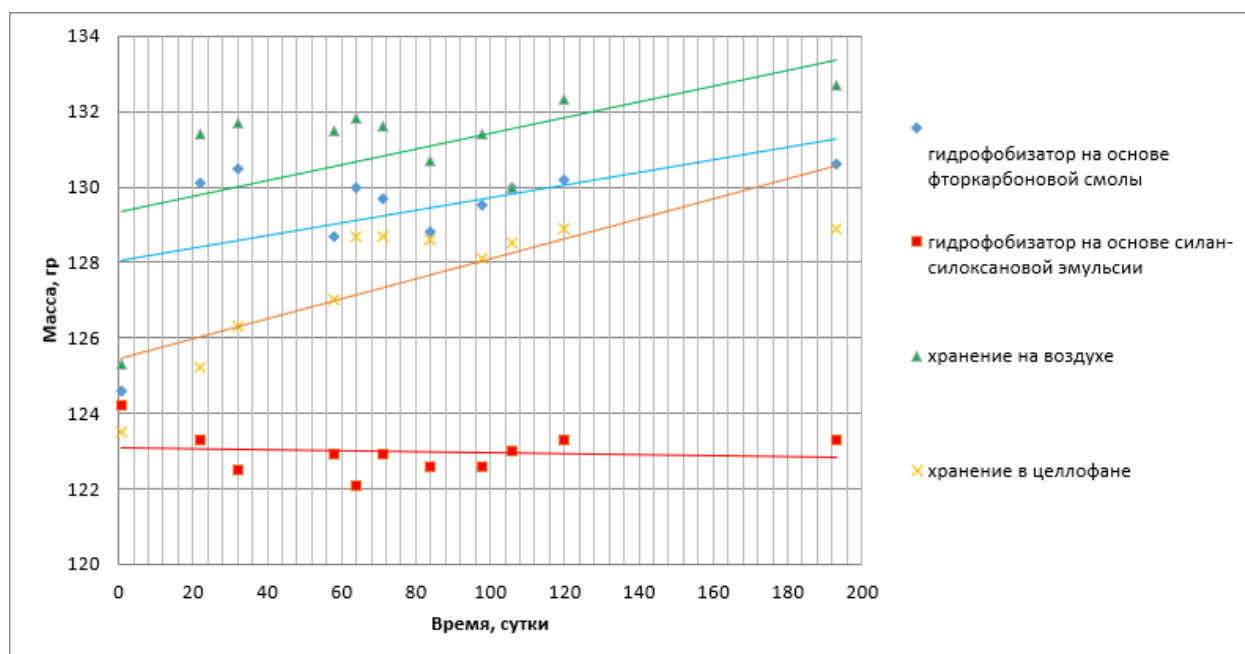


Рисунок 4.32 – Влагопоглощение лигатуры на основе сплавленной тройной соли с различной обработкой и условиями хранения

Лигатуры без предварительного сплавления с солью имеют большую скорость влагопоглощения не зависимо от условий хранения, по сравнению с лигатурой с предварительным сплавлением солей (рисунок 4.33).

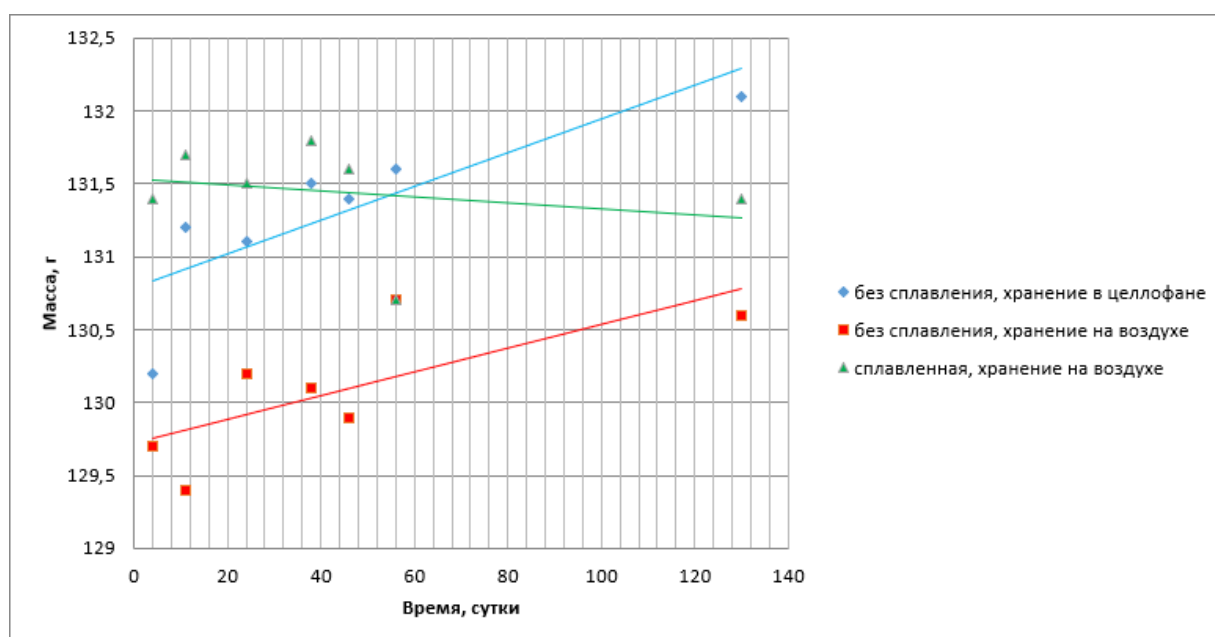


Рисунок 4.33 – Влагопоглощение лигатуры на основе сплавленной и не сплавленной тройной соли с различными условиями хранения

Таким образом, был разработан новый способ получения никелевой лигатуры без парафина, в котором в качестве связующего предложена предварительно сплавленная смесь хлоридов цинка, натрия и калия в эвтектическом соотношении. В лигатуре рекомендуется пропорция 20–40% тройной соли и 60–80% никелевого порошка. Проблема гигроскопичности хлоридов была решена при помощи обработки силан-силаксановым гидрофобизатором. На данную лигатуру получен патент [297].

4.7 Выводы по главе 4

1. Установлено, что добавка никеля в цинковый расплав влияет на эффективный коэффициент взаимной диффузии, толщину и морфологию цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния не одинаково. Так, при цинковании малокремнистой стали S235JR ($\text{Si}=0,005$ масс. %) в чистом цинковом расплаве эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы практически не зависит от времени цинкования и составляет в среднем $2,2 \text{ мкм}^2/\text{с}$. При легировании цинкового расплава добавкой никеля $0,05$ масс. % эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для ζ -фазы снижается в 3 раза до $0,72 \text{ мкм}^2/\text{с}$, при этом толщина цинкового покрытия сокращается примерно на 21–25%. Причем в покрытии наиболее заметно изменяется структура ζ -фазы, которая становится более плотной и равномерной по толщине.
2. Для стали Ст3пс ($\text{Si} = 0,06$ мас. %) в чистом цинке коэффициент $\tilde{D}$ ζ -фазы составляет около $21 \text{ мкм}^2/\text{с}$ при выдержке 1 мин и возрастает до $31 \text{ мкм}^2/\text{с}$ при 5 мин, что типично для диффузии через жидкую фазу. При добавлении $0,05$ мас. % Ni в расплав $\tilde{D}$ за 1 мин практически не меняется ($\sim 20 \text{ мкм}^2/\text{с}$), но при увеличении времени снижается в 4,5 раза — до $7 \text{ мкм}^2/\text{с}$. Толщина покрытия с ростом содержания никеля уменьшается: при $\text{Ni} = 0,05$ мас. % — на 15% для выдержки 1–2 мин и на 25% для 3–5 мин. Толщина и её разброс определяются строением ζ -фазы: под влиянием никеля дендриты уплотняются, их толщина

и ветвистость сокращаются. «Пик Санделина» полностью исчезает при времени 3–5 мин.

3. Для сталей из группы «Себисти» — СтЗсп (содержание Si — 0,17 масс. %) и высококремнистой 09Г2С (Si — 0,62 масс. %) — установлена однотипная зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ в ζ -слое покрытия, сформированного как в нелегированной цинковой ванне, так и с добавкой никеля. При этом увеличение доли Ni в расплаве практически не сказывается на итоговой толщине формируемого слоя. Следовательно, для сталей, содержащих 0,17 масс. % кремния и более, ингибирующее действие никеля не проявляется.
4. В покрытии на стали 09Г2С δ -фаза не имеет четкой границы с ζ -фазой, покровный цинк (η -фаза) полностью отсутствует при всех условиях процесса. С увеличением времени выдержки более двух минут наблюдается значительный рост ζ -фазы, а также в структуре покрытия появляется новая структурная составляющая — мелкодисперсная смесь фаз $\delta+\zeta$, расположенная между кристаллитами ζ -фазы.
5. Установлено, что концентрация никеля в ζ -фазе существенно выше, чем в фазах δ и η , для всех исследуемых марок стали. Согласно положениям теории формирования диффузионных слоёв, резкий перепад содержания элемента является признаком возникновения химического соединения (фазы). Данные энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) показали, ζ -фаза сохраняет структурный тип интерметаллида FeZn_{13} с моноклинной решёткой при содержании в ней 0,26–0,44 масс. % Ni, что согласуется с образованием твёрдого раствора замещения никеля в подрешётке железа и объясняет наблюдаемое уплотнение и снижение разветвлённости ζ -фазы.
6. Разработана программа для расчета выноса никеля из ванны цинкования. При заполнении данных о содержании кремния в оцинковываемой стали программа производит расчет расхода никеля на выпадение в нижний дросс

(гартцинк), на окисление и удаление вместе с изгарью и на вынос из ванны вместе с образующимся на изделиях покрытием. Результаты расчета дают представление о расходе легирующей добавки никеля при цинковании тонны стальной продукции и позволяют планировать объем и сроки загрузки легирующей добавки никеля в ванну. На программу получено свидетельство о регистрации.

7. Предложен новый способ получения никелевой лигатуры без парафина. В основе лигатуры лежит смешивание хлоридов цинка, натрия и калия в определенной пропорции, их последующее расплавление и размол, затем добавление порошка никеля. Полученная смесь спекается и обрабатывается гидрофобизатором на основе силан-силаксановой эмульсии. На данную лигатуру получен патент.

5 ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЛЮМИНИЯ (5÷7) МАСС. % В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

5.1 Влияние добавки алюминия в цинковом расплаве на смачиваемость стали

Как уже говорилось в 1 главе, расплав «Гальфан» на основе цинка, содержащий 5 масс. % алюминия и 0,05 масс. % мишметаллов нашел широкое применение в непрерывном цинковании листа, так как данное покрытие имеет ряд преимуществ по сравнению с чистым цинковым покрытием, например, более высокую пластичность и коррозионную стойкость при меньшей толщине. Однако, это покрытие не нашло широкого распространения в периодическом погружном цинковании из-за проблем со смачиванием стали расплавом.

Исследования показали, что традиционный флюс на основе двойной соли $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ не обеспечивает удовлетворительную смачиваемость образца расплавом [298]. Покрытие образуется несплошное и неравномерное по толщине (рисунок 5.1).

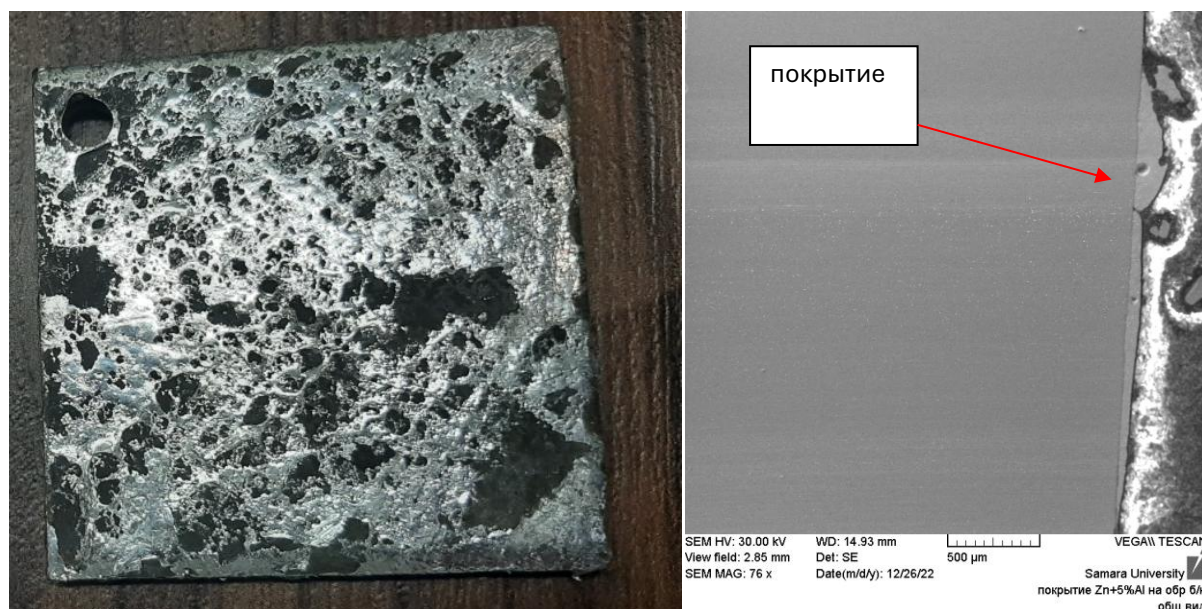
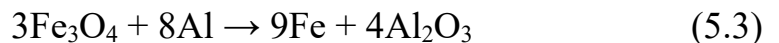
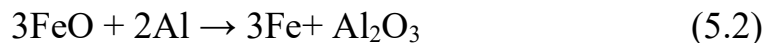
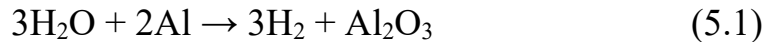


Рисунок 5.1 – Покрытие Zn+5 масс. % Al, полученное после флюсования с традиционным флюсом $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$: а- поверхность, б- поперечное сечение

Авторы [299] отмечают, что присутствие алюминия в цинковом расплаве создает три основные технологические проблемы, которые усложняют процесс цинкования.

Во-первых, влага или оксиды железа на поверхности стали реагируют с расплавленным алюминием и образуют оксиды алюминия, которые не смачиваются расплавленным цинком, согласно следующим реакциям:



Во-вторых, на поверхности расплава образуется тонкий слой оксидов цинка и алюминия, которые контактируют со сталью в момент погружения и ухудшают ее смачивание расплавом.

В-третьих, алюминий реагирует с флюсом и снижает его эффективность в соответствии с реакциями:



Образование AlCl_3 обедняет флюс, кроме того AlCl_3 включается в слой покрытия и способствует образованию непокрытых участков покрытия, что схематично показано на рисунке 5.2 [300].

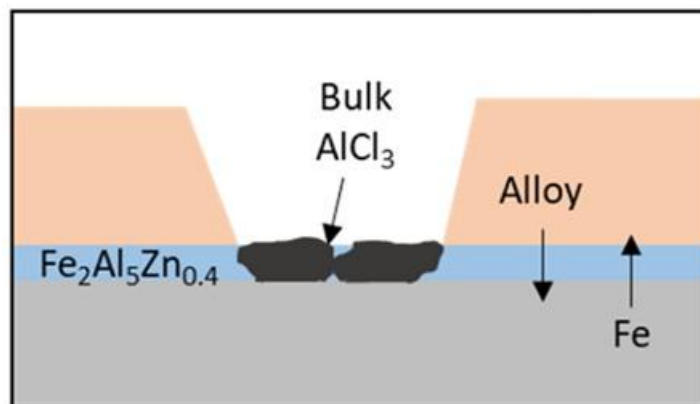


Рисунок 5.2 – Схематичное изображение влияния AlCl_3 на образование дефекта покрытия [300]

Таким образом, традиционный флюс на основе двойной соли $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ не позволяет эффективно удалять окисные пленки при погружении стали в расплав.

Известны такие новые технологические решения для успешного нанесения покрытий из сплавов цинка с содержанием более 0,25 масс. % алюминия, как процесс двойного погружения сначала в расплав цинка, затем в расплав цинк-алюминия (патент CN106521386A); процесс электрофлюсования перед погружением в расплав, которое заключается в нанесении предварительного химического покрытия в виде тонкого слоя никеля, меди, кобальта или олова (EP1109627A1); и процесс, при котором стальная поверхность перед нанесением цинк-алюминиевого покрытия восстанавливается в печи с контролируемой атмосферой (патент CN104060209A).

Однако стандартная технология с использованием операции флюсования в растворе солей технологически легче для реализации.

В связи с этим были поставлены задачи:

- 1 Разработать состав флюса для периодического погружного цинкования стальных изделий в расплаве цинк-(5÷7) масс. % алюминия.
- 2 Исследовать влияние температуры расплава, времени погружения на толщину покрытия на разных марках сталей с различным содержанием кремния.
- 3 Отработать технологию получения данного покрытия на крепеже. Исследовать свойства покрытия на крепежных изделиях.

5.2 Разработка флюса для периодического погружного цинкования в цинк-алюминиевых расплавах

На этапе, предшествующем разработке нового флюсующего состава, был проведён анализ существующей патентной документации, а ряд описанных в ней решений подвергнут экспериментальной проверке.

В патенте US3806356 (1972) [301] предложен предварительный флюс, включающий различные сочетания кремнефтористоводородной кислоты, плавиковой кислоты, соляной кислоты, хлорида цинка и фторида калия. Согласно патенту US4496612 (1983) [302], флюс готовится на водной основе и содержит хлорид цинка, хлорид аммония и фторид-ионы в концентрации от 0,6 до 3,0 %. В японской патентной заявке JPH0394050A (1989) [303] раскрыт состав с концентрационными интервалами: 150–300 г/л ZnCl_2 , 20–40 г/л NaCl и 3–50 г/л NaF или KF . Патент CN103741084B (2014) [304] описывает флюс следующего состава: ZnCl_2 — 240–300 г, NaCl — 10–24 г, CaCl_2 — 5–12 г, SnCl_2 — 20–60 г, K_2ZrF_6 — 16–60 г, остальное — вода. В патенте CN105154804A (2015) [305] предложен состав в весовых частях: 100–200 частей ZnCl_2 , 20–40 частей KCl , 5–10 частей NaF , 5–30 частей SnCl_2 , 10–30 частей этилового спирта, до 10 частей поверхностно-активного вещества (алкиларилсульфонат и/или алкансульфонат). Концентрация хлорида цинка в растворе составляет 100–200 г/л, а значение pH находится в интервале 3–5. В патенте CN108118277B (2017) [306] состав включает: ZnCl_2 — 10–20 %, SnCl_2 — 2–4 %, 38%-я соляная кислота — 1–3 %, KF — 1–3 %, NaBr — 1–2 %, BiOCl — 0,5–1 %, вода — остальное. В патенте CN108300954A (2017) [307] приведён многокомпонентный состав (г/л): ZnCl_2 — 70–180, AlCl_3 — 10–40, YCl_3 — 5–18, CaCl_2 — 5–16, KF — 18–50, SnCl_2 — 7–20, этиловый спирт — 15–50, алканилированный эфир полиэтиленгликоля — 0,1–8, перфторированный октилсульфониламид — 0,1–6, пероксид водорода — 1,8, вода — до 1 л. Согласно патенту CN108624831B (2018) [308], флюс содержит: ZnCl_2 — 100–150 г/л, ZnBr_2 — 50–100 г/л, SnCl_2 — 10–20 г/л, KF — 8–12 г/л, BiCl_3 — 0–0,5 г/л, NaBH_4 — 0,5–2 г/л, соляную кислоту — 0,1–0,3 М, активный хлорид щелочного металла — 5–15 г/л, остальное — вода.

Общим недостатком перечисленных выше составов является присутствие высокотоксичных фторид-ионов, что создаёт риски для здоровья персонала и оказывает негативное воздействие на окружающую среду.

Среди бесфторидных решений следует отметить патент US4802932A (1987) [309], согласно которому флюс содержит 80–90 % ZnCl_2 , 0–20 % NH_4Cl , а также (в

расчёте на сумму $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$) 0,01–5 % смачивателя, 0–5 % пенообразователя и 0–5 % растворимой соли редкоземельных металлов. В патенте CN105220099B (2015) [310] предложен состав на литр раствора: ZnCl_2 — 80–180 г, хлорид щелочного металла — 10–30 г, BiCl_3 и/или SnCl_2 — 10–30 г, хлорид переходного металла — 2–10 г, CaCl_2 — 5–25 г, как минимум один из хлоридов лантана или церия — 1–10 г, техническая соляная кислота — 15–25 мл, вода — остальное. Основным недостатком данных композиций является сложность приобретения солей редкоземельных элементов, что ограничивает их промышленное применение.

В патенте DE60213131T2 (2002) [311] описывается раствор флюса с использованием растворимого соединения висмута (оксид, хлорид или гидроксихлорид), содержащий 0,3–2 масс. % висмута, не менее 7 масс. % NH_4Cl и 15–35 масс. % ZnCl_2 (предпочтительное содержание NH_4Cl — 8–12 масс. %). В патенте CN104372280A (2014) [312] представлен состав в массовых частях: ZnCl_2 — 25–40, NH_4Cl — 5–10, KCl — 5–10, BiCl_3 — 0,1–1, при концентрации хлорида цинка в растворе 250–400 г/л. К недостаткам этих составов следует отнести ограниченную доступность соединений висмута.

В европейском патенте EP 0488423 (1990) [313] предложена водная композиция, содержащая 10–50 масс. % ZnCl_2 и/или SnCl_2 ; 1–20 масс. % по меньшей мере одного хлорида щелочного или щелочноземельного металла; и 0,1–30 масс. % по меньшей мере одной алкилчетвертичной аммониевой соли с длиной алкильной цепи от 1 до 18 атомов углерода. В патенте WO2007071039A1 (2006) [314] заявлен состав с 15–40 масс. % ZnCl_2 , 1–10 масс. % NH_4Cl , 1–6 масс. % хлорида щелочного металла, 0,02–0,1 масс. % неионогенного ПАВ (полиоксиэтиленированные спирты с прямой цепью, ГЛБ < 11) и кислотным компонентом для обеспечения $\text{pH} \leq 1,5$.

Составы флюсов, приведённые в патентах EP 0488423 и WO2007071039A1, были подвергнуты экспериментальной проверке при оцинковании в расплаве Zn с добавлением 4–10 масс. % Al. Однако ни один из них не продемонстрировал

удовлетворительных результатов: на полученных покрытиях наблюдались поры и участки, не покрытые цинковым слоем.

Исследований смачиваемости жидкого сплава во время горячего погружения относительно немного, и большинство из них касаются температуры и легирующих элементов в жидком металле, которые влияют на смачиваемость цинковой ванны на стальной подложке. Исследования о влиянии составов флюса на смачиваемость как флюса, так и расплава не очень тщательны. В большинстве исследований описываются наблюдаемые явления без предоставления надежных теоретических данных и механизмов образования.

Известно, что образование интерметаллических соединений, по-видимому, сильно улучшает смачивание твердого металла жидким [315]. Миньши Хэ и другие исследователи [316] обнаружили, что поверхностно-активное вещество во флюсе может избирательно адсорбироваться на поверхности жидкости и уменьшать поверхностное натяжение. Чжунбао Лопес [317] обнаружил, что добавка фторида натрия во флюс облегчает растворение оксида на поверхности цинк-алюминиевого расплава, что снижает поверхностное натяжение жидкого цинка и улучшает смачиваемость заготовки расплавленным цинком. Для предотвращения образования соединений $AlCl_3$ в покрытиях из алюминиевых сплавов предлагается вводить во флюсы хлориды лития, натрия или калия и щелочноземельных металлов для образования более устойчивых хлоридов [318].

Также есть исследования по улучшению свойств покрытий из сплавов Zn–Al и Zn–Al–Mg за счет введения в состав флюса хлоридов таких металлов как Co, Pb, Ni, K, Bi и Sn [301, 319].

В статье [320] с помощью модифицированного метода лежащей капли изучалось влияние добавок NaF, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $SnCl_2$, $CeCl_2$, $BiCl_3$, KF на смачиваемость расплавленного сплава Galfan и стальной матрицы с целью предоставления теоретической основы для выбора флюса. Наилучшую смачиваемость показали флюсы, содержащие комбинации $NH_4Cl/BiCl_3$ и $NH_4Cl/SnCl_2/KF$. Также есть данные об успешном нанесении Zn–Al–Mg покрытия при добавлении во флюс NaF и $SnCl_2$ [302].

За основу данной разработки был взят флюс (RU2277606C2 2006г) [321], содержащий 60-80 масс. % ZnCl_2 , 7–20 масс. % NH_4Cl , 2–20 масс. % соли щелочного или щелочноземельного металла, от 0,1 до 5 масс. % по меньшей мере одного из таких соединений, как CoCl_2 , NiCl_2 или MnCl_3 , и от 0,1 до 1,5 масс. % по меньшей мере одного из таких соединений, как SnCl_2 , SbCl_2 , PbCl_2 или BiCl_2 . Для приготовления флюса смесь солей растворяют в воде. Основным недостатком данного прототипа является очень большое количество компонентов, что требует дополнительных финансовых затрат.

Поэтому при создании флюсов в качестве активных хлоридов было решено использовать BiCl_3 и SnCl_2 .

Основные технологические параметры нанесения покрытия различались только по составу флюса. Все образцы обезжировали и травили по стандартной технологии, затем погружали в раствор флюса, сушили 4 мин. при 170 °С, погружали в расплав $\text{Zn}+5$ масс. % Al при температуре 420 °С на 2 минуты.

За основу был взят следующий состав флюса: 20% ZnCl_2 , 8% KCl , 8% NH_4Cl , 0,5% BiCl_3 , 1% HCl , 62.5% H_2O .

Исследования показали, что после флюсования нескольких образцов в растворе флюса выпадает черный осадок (рисунок 5.3). Также поверхность образцов становится черной (рисунок 5.4).

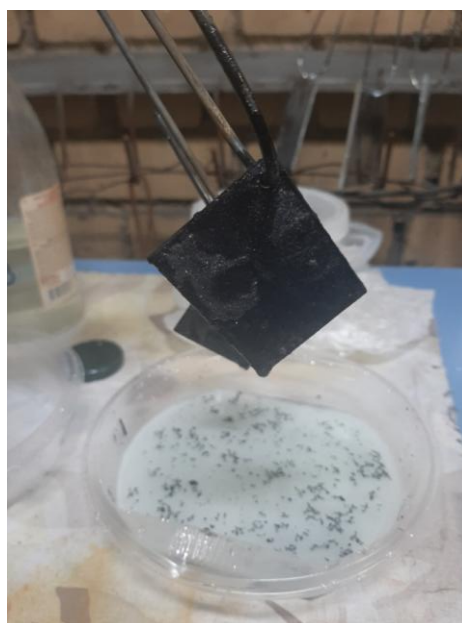


Рисунок 5.3 – Внешний вид осадка во флюсе

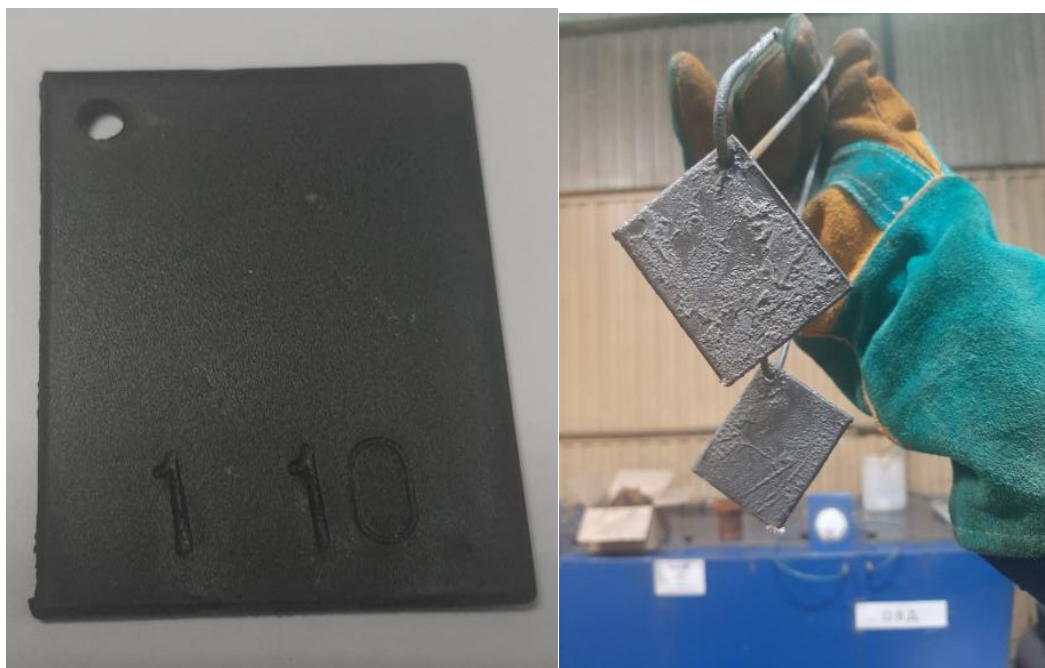


Рисунок 5.4 – Внешний вид флюсового осадка на поверхности образца

Исследование элементного состава осадка позволило установить, что на поверхности восстанавливается металлический висмут, что соответствует реакции 5.9 (таблицы 5.1, 5.2).

Таблица 5.1 - Элементный состав частиц осадка в растворе флюса, масс. %

Спектр	O	Al	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Bi	Итог
Спектр 1	4.28	1.35	13.56	2.32	0.49	0.46	8.14	69.40	100.00
Спектр 2	4.95	0.70	16.04	2.94	0.47	0.23	8.91	65.74	100.00
Среднее	4.62	1.03	14.80	2.63	0.48	0.35	8.52	67.57	100.00

Таблица 5.2 - Элементный состав поверхности образца с осадком, масс. %

Спектр	O	Cl	K	Zn	Bi	Итог	Место анализа
Спектр 1	19.25	45.28	9.64	23.83	2.00	100.00	область без осадка
Спектр 2	38.81	29.39	2.52	12.29	10.69	100.00	область с черным осадком

Картирование элементов на поверхности стали после флюсования и сушки показало, что распределение хлорида цинка по поверхности неравномерно, а распределение висмута равномерно (рисунок 5.5)

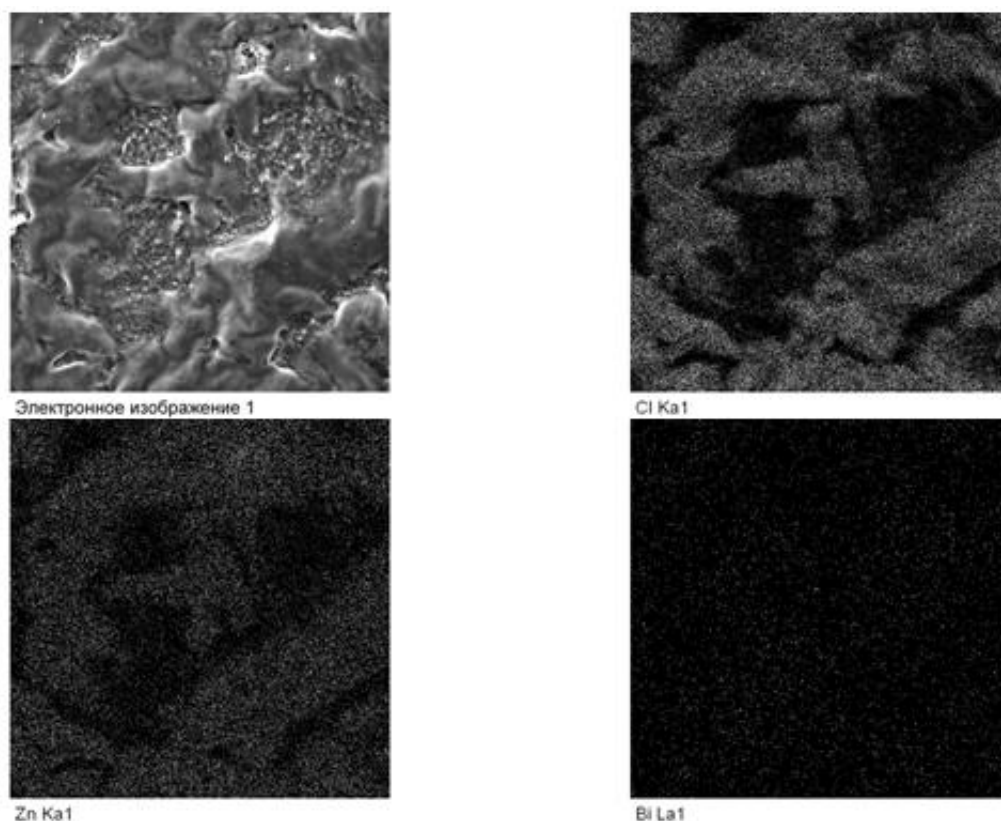
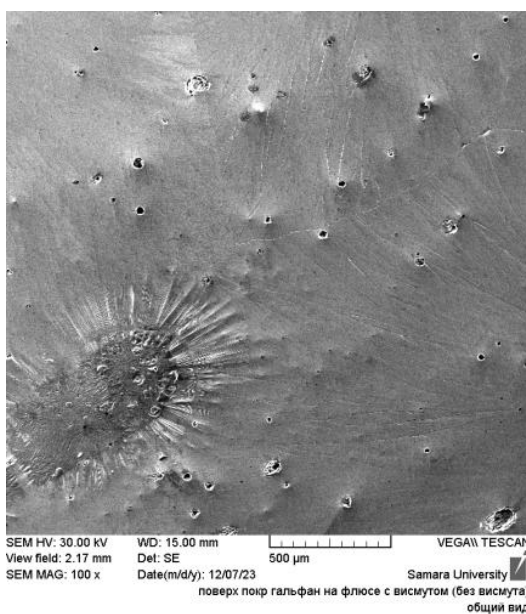


Рисунок 5.5 - Карты распределения элементов флюса по поверхности образца

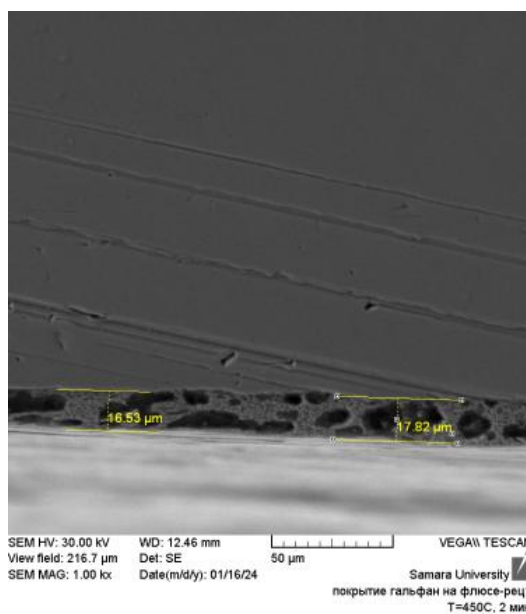
После флюсования на поверхность стали было нанесено цинк-алюминиевое покрытие. Как видно на рисунке 5.6а покрытие сплошное, но пористое. При увеличении 500 крат на поверхности хорошо различимы поры (рисунок 5.6б), которые также обнаруживаются в поперечном сечении покрытия (рисунок 5.6в).



а)



б)



в)

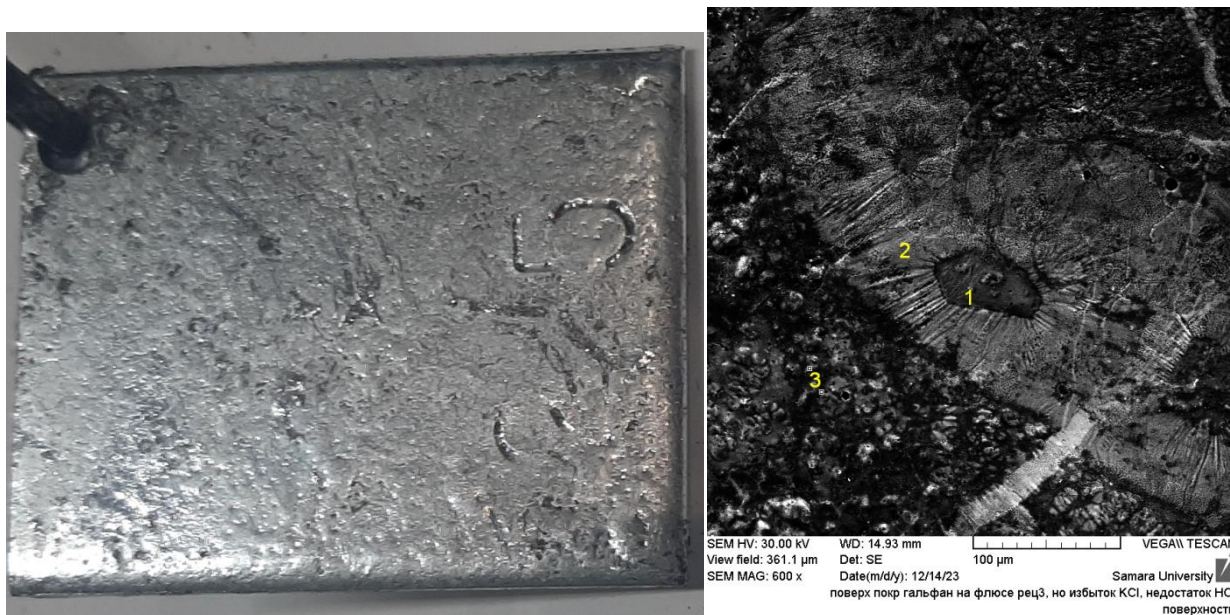
Рисунок 5.6 – Цинк-алюминиевое покрытие:

а) внешний вид; б) микроструктура поверхности, $\times 100$; в) микроструктура поперечного сечения, $\times 1000$

Следующим этапом разработки состава флюса была замена 0,5 масс. % BiCl_3 на 0,5 масс. % SnCl_2 . Остальные компоненты остались в прежних пропорциях: 20

масс. % ZnCl_2 , 8 масс. % KCl , 8 масс. % NH_4Cl , 0,5 масс. % SnCl_2 , 1 масс. % HCl , 62,5 масс. % H_2O .

Исследования показали, что смачивание расплавом стали неудовлетворительное (рисунок 5.7).



а)

б)

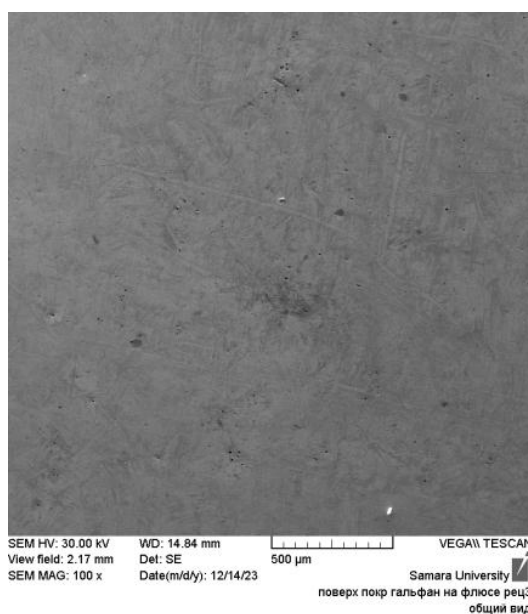
Рисунок 5.7 – Цинк-алюминиевое покрытие: а) внешний вид образца; б) микроструктура поверхности, $\times 600$

На следующем этапе было принято решение увеличить количество SnCl_2 до 5 масс. %, остальные компоненты в том же количестве: 20 масс. % ZnCl_2 , 8 масс. % KCl , 8 масс. % NH_4Cl , 5 масс. % SnCl_2 , 1 масс. % HCl , остальное H_2O .

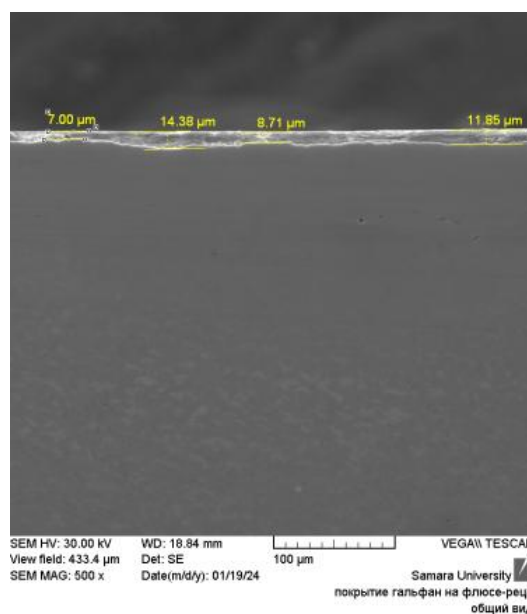
Исследования показали, что флюс данного состава обеспечивает гладкое беспористое покрытие как на поверхности, так и в поперечном сечении (рисунок 5.8). Таким образом, этот состав флюса был признан удачным.



а)



б)



в)

Рисунок 5.8 – Цинк-алюминиевое покрытие:

а) внешний вид; б) микроструктура поверхности, $\times 100$; в) микроструктура поперечного сечения, $\times 500$

Были проведены исследования структуры сухой пленки флюса, содержащего 5 масс. % SnCl_2 , (рисунок 5.9) и ее элементного состава (таблица 5.3).



Рисунок 5.9 - Внешний вид сухой пленки флюса, содержащего 5 масс. % SnCl_2 , на поверхности стали

Таблица 5.3 - Элементный состав флюсовой пленки флюса, содержащего 5 масс. % SnCl_2 , масс. %

Спектр	Cl	K	Ca	Zn	Sn	Итог
Спектр 1	57.68	12.06	0.17	24.59	5.50	100.00
Спектр 2	56.56	11.67	0.02	24.81	6.95	100.00
Спектр 3	57.17	11.38	0.07	25.05	6.33	100.00
Среднее	57.14	11.70	0.09	24.82	6.26	100.00

Картирование элементов, входящих во флюс, показало равномерное распределение основных активных компонентов по поверхности стали (рисунок 5.10).

Таким образом, для расплава Zn -(5÷7) масс. % Al подобран удачный флюс следующего рецепта: 20 масс. % ZnCl_2 , 8 масс. % KCl , 8 масс. % NH_4Cl , 5 масс. % SnCl_2 , 1 масс. % HCl , 58 масс. % H_2O . Содержание в предлагаемом флюсе 20 масс. % ZnCl_2 обеспечивает хорошее качество покрытия и надежно защищает изделие от окисления во время его сушки до цинкования. Наличие во флюсе 8 масс. % NH_4Cl обеспечивает эффективное травление поверхности стали в процессе ее погружения в расплав и позволяет удалить с поверхности остатки ржавчины, образовавшиеся

из-за недостаточного травления, и избежать появления на готовом изделии пятен без покрытия. Присутствие KCl изменяет активность расплавленных солей. Наличие во флюсе 5 масс. % SnCl_2 способствует смачиванию стали расплавом цинка с алюминием.

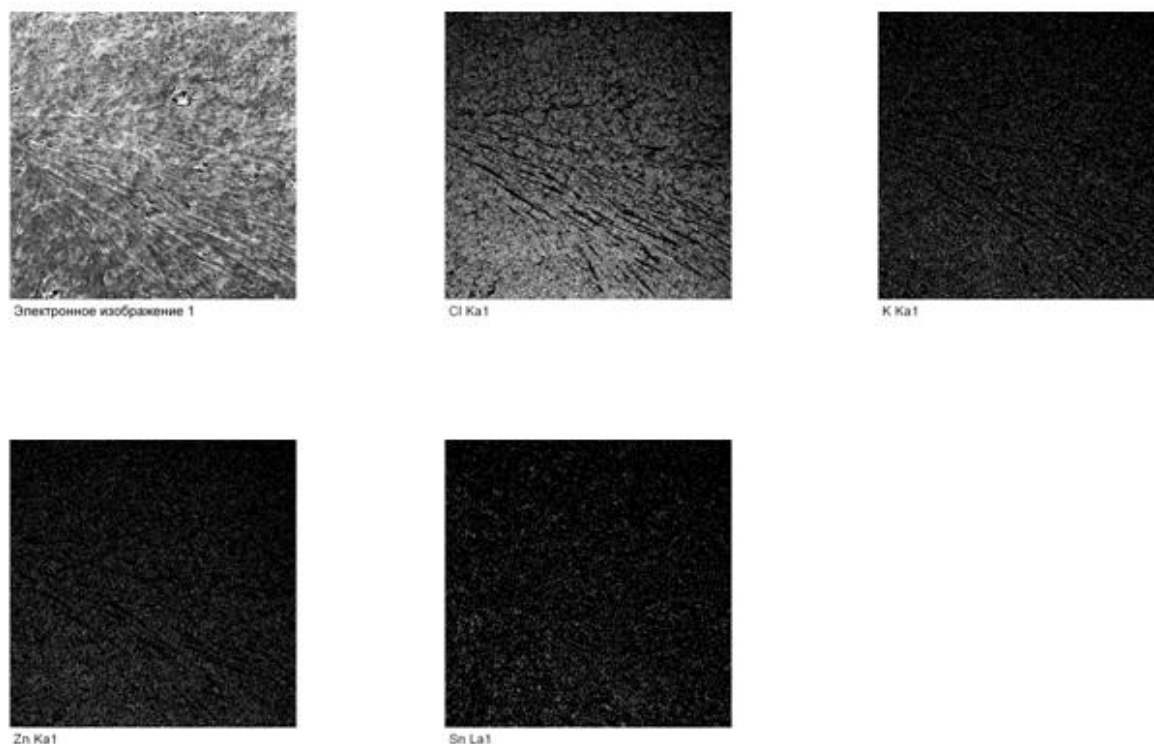


Рисунок 5.10 – Карта распределения элементов сухой пленки флюса, содержащего 5 масс. % SnCl_2

При этом температура раствора флюса должна лежать в интервале от 20 до 90 °С и предпочтительно составлять 50 °С. В растворе флюса также содержаться 0,01–2 масс. % неионогенного ПАВ. На новый флюс получен патент на изобретение № 2851458 [322].

5.3 Зависимость толщины и микроструктуры цинк-алюминиевого покрытия от марки стали, времени выдержки и температуры расплава

Исследования показали, что толщина изучаемых цинк-алюминиевых покрытий практически не зависит от марки стали, среднее отклонение по толщине составило 8% (рисунок 5.11).

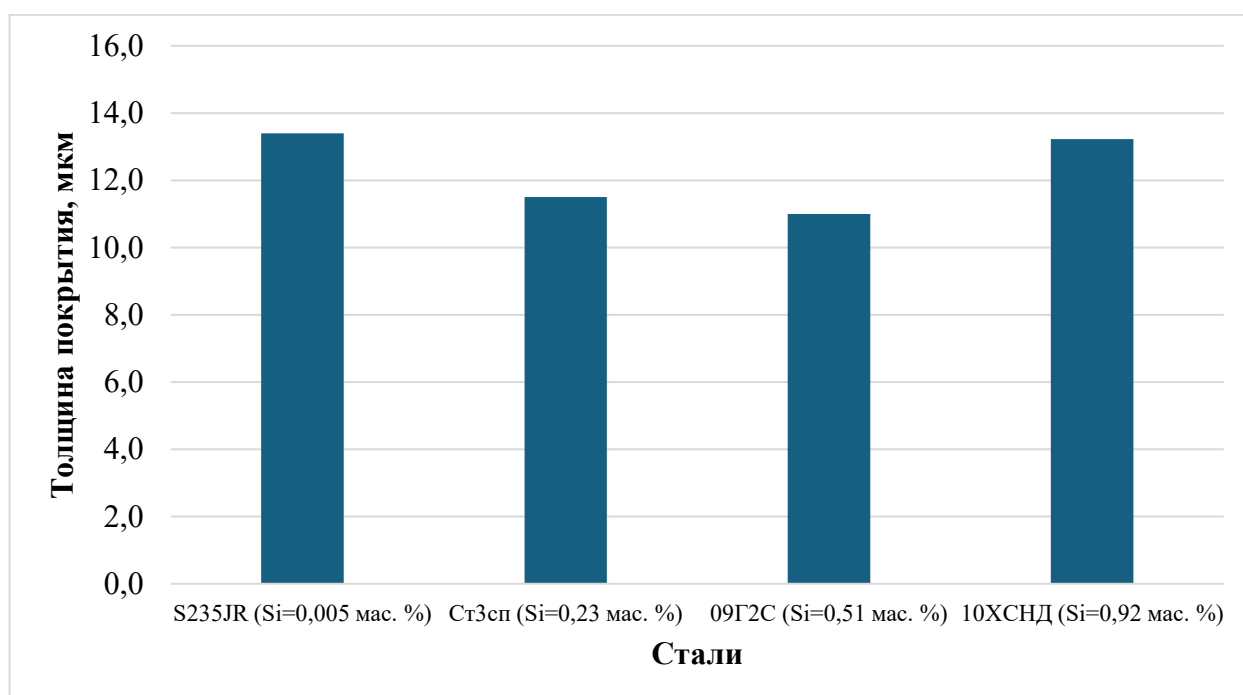


Рисунок 5.11 –Зависимость толщины Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия от марки стали и содержания в ней кремния

Это можно объяснить тем, что добавка алюминия 5 масс. % в расплаве цинка нейтрализует реакционное влияние кремния, содержащегося в сталях.

При изменении времени выдержки изделий в расплаве от 1 до 8 минут толщина покрытия изменяется незначительно, среднее отклонение толщины покрытий составило 11%, то есть 1,3 мкм (рисунок 5.12).

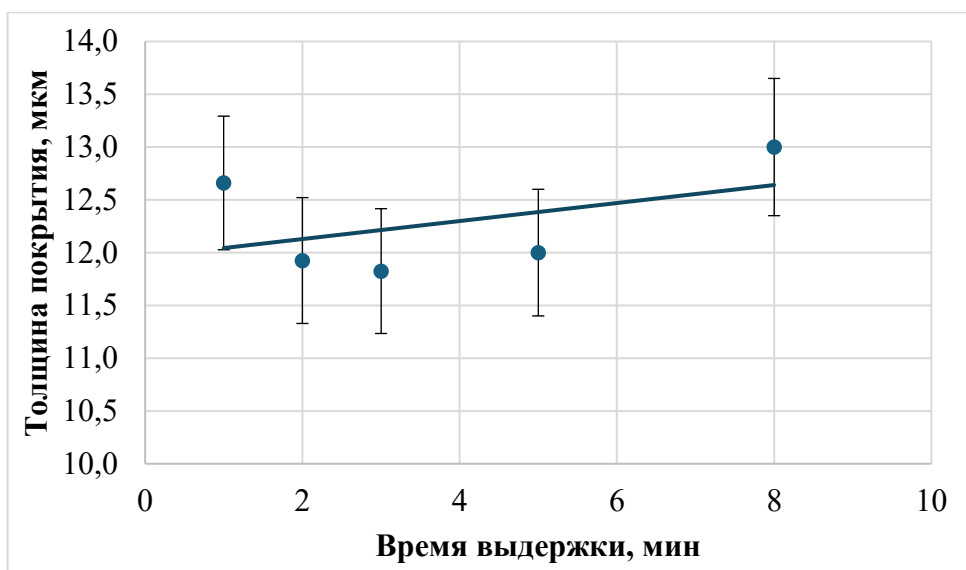


Рисунок 5.12 – Влияние времени выдержки на толщину Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на сталях всех исследуемых марок

Исследования показали, что средняя толщина Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на всех исследуемых сталях в диапазоне температур от 390 °С до 450 °С составляет около $10 \pm 2,2$ мкм, однако при температуре расплава 480 °С, толщина покрытия интенсивно растет и при температуре 520 °С составляет примерно 300 мкм (рисунок 5.13).

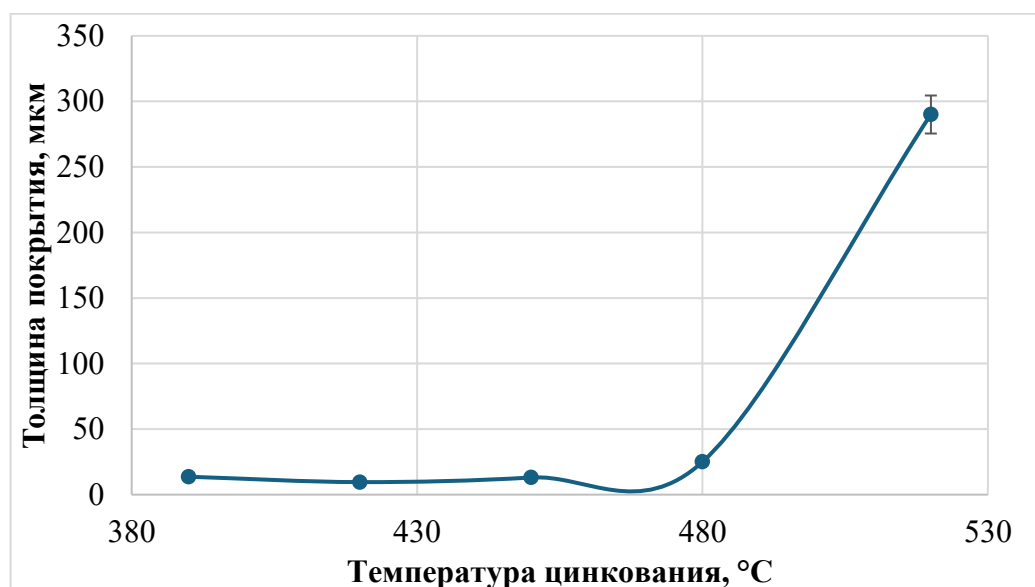


Рисунок 5.13 – Влияние температуры цинкования на толщину Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на сталях всех исследуемых марок

Для анализа причин роста толщины Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия с ростом температуры расплава были проведены микроструктурные исследования покрытий, полученных при различных температурах цинкования.

Поверхности покрытия, полученного при температурах от 390 °C до 450 °C, имеют незначительные различия (рисунок 5.14). Однако микроструктуры Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий, полученных в данном температурном диапазоне идентичны (рисунок 5.15).

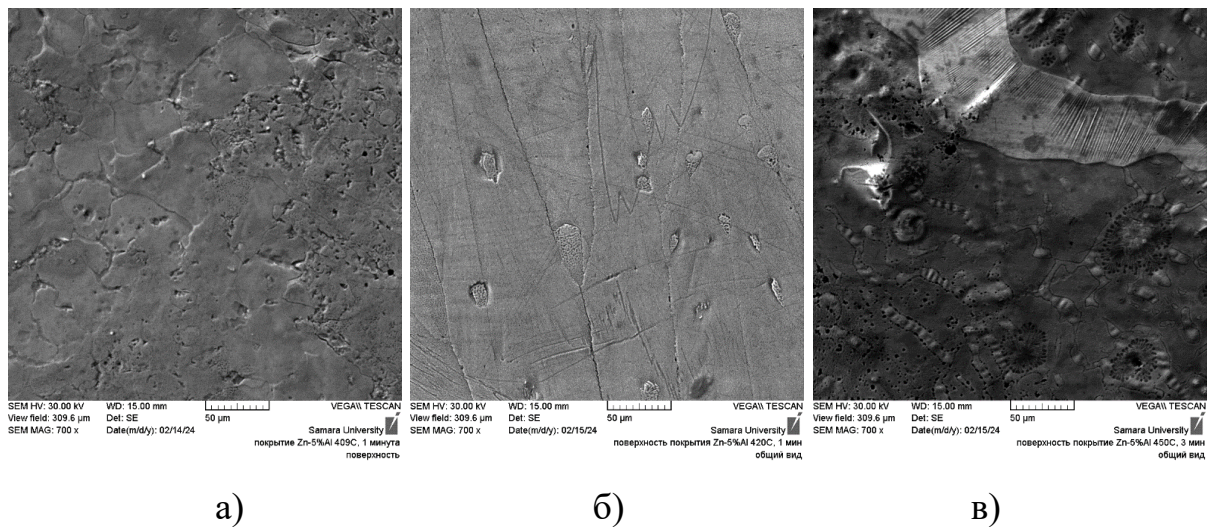


Рисунок 5.14 – Поверхность Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий на стали при:
а) 409 °C, б) 420 °C, в) 450 °C, x700

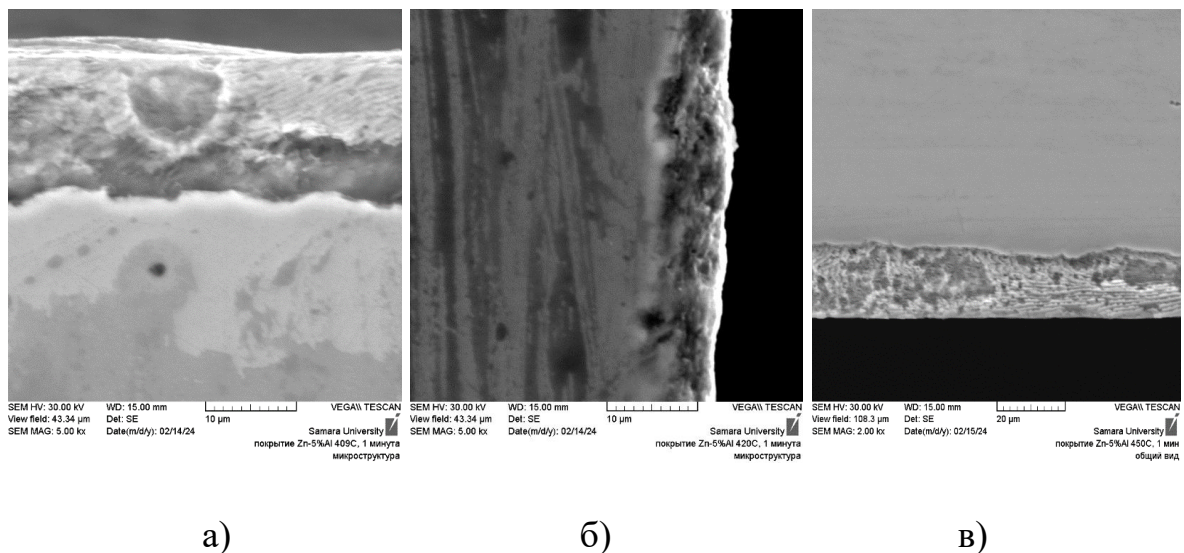


Рисунок 5.15 – Структуры Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий на стали при:
а) 409 °C, x5000, б) 420 °C, x5000, в) 450 °C, x2000

Исследования показали, что поверхность стальной основы имеет неровности травления, которые сглаживаются покрытием, за счет чего наблюдается разнотолщинность покрытия от 15 до 20 мкм (рисунок 5.16).

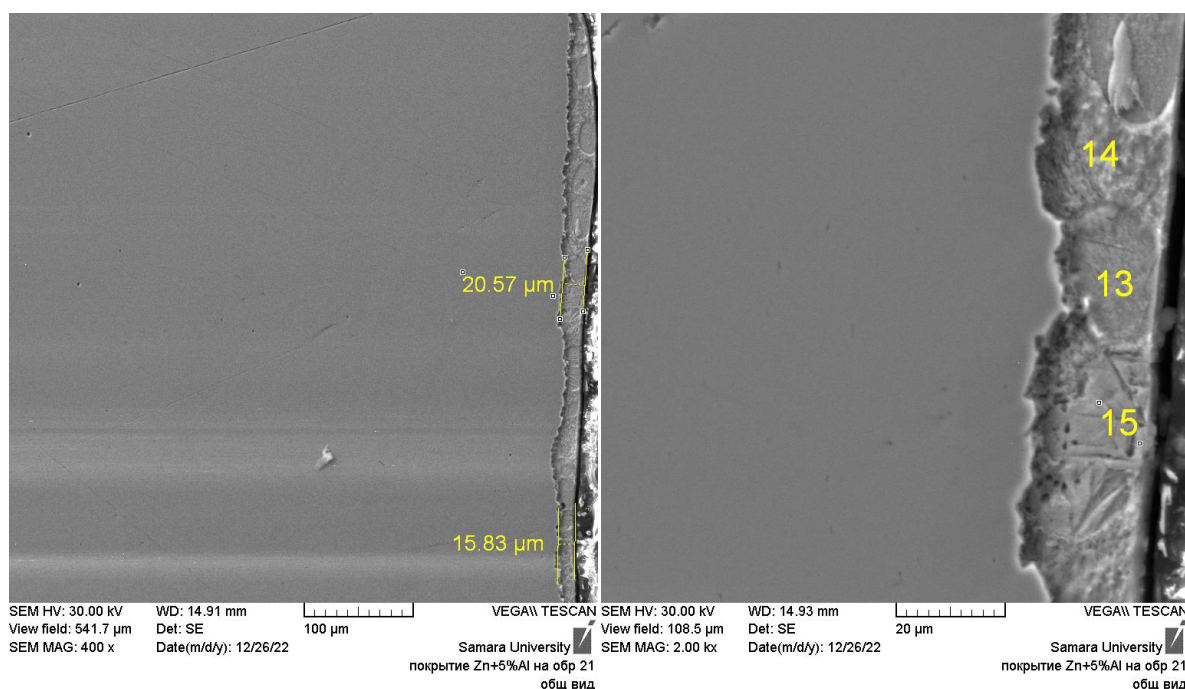


Рисунок 5.16 – Микроструктура Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий на стали:
а) x400; б) x2000

При увеличении 2000 крат в покрытии хорошо различимы отдельные зерна, их элементный состав представлен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Элементный состав Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий на стали, масс. %

Спектр	Al	Fe	Zn	Итог
Спектр 13	2.43	1.92	95.65	100.00
Спектр 14	26.07	1.43	72.50	100.00
Спектр 15	2.21	1.88	95.91	100.00

Исследования показали, что элементный состав покрытия неоднородный, содержание алюминия в разных точках составляет от 2 до 26%. Покрытие состоит из отдельных зерен, содержание алюминия в которых отличается на порядок (спектры 13, 14, 15).

Анализ диаграммы Zn-Al (рисунок 5.17) позволяет предположить, что покрытие в основном представлено пластинчатой эвтектикой Zn/Al и зерен твердого раствора на основе цинка, которые содержат 26 масс. % алюминия.

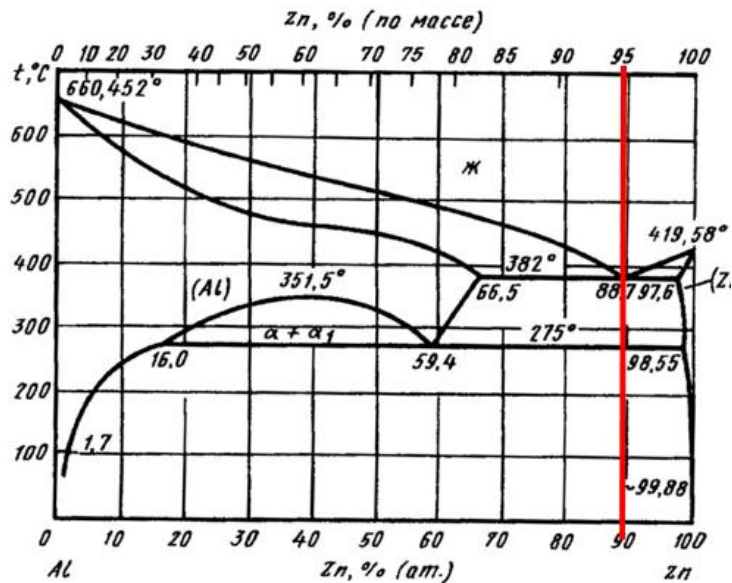
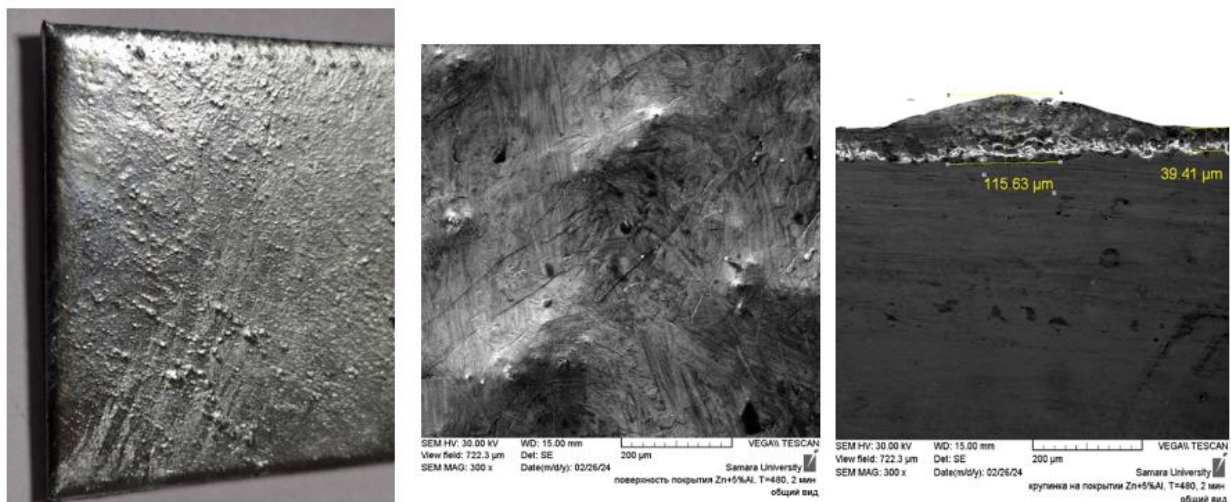


Рисунок 5.17 - Диаграмма состояния Zn-Al [26]

При увеличении температуры расплава до 480°C на поверхности покрытия образуются локальные утолщения толщиной около 100 мкм при средней толщине покрытия около 25 мкм (рисунок 5.18).



а)

б)

в)

Рисунок 5.18 – Локальные утолщения Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий на стали:

а) на поверхности, б) под микроскопом, $\times 300$, в) в поперечном сечении, $\times 300$

Металлографические исследования локального утолщения покрытия показали, что его структура неоднородна (рисунок 5.19).

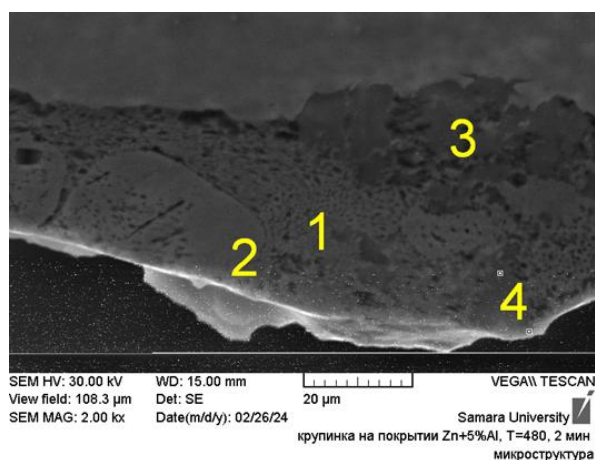


Рисунок 5.19 - Структура локального утолщения покрытия, полученного при 480 °С

Картирование локального утолщения покрытия показало, что оно представляет собой интерметаллид, который преимущественно состоит из цинка с включениями алюминия и железа (рисунок 5.20).

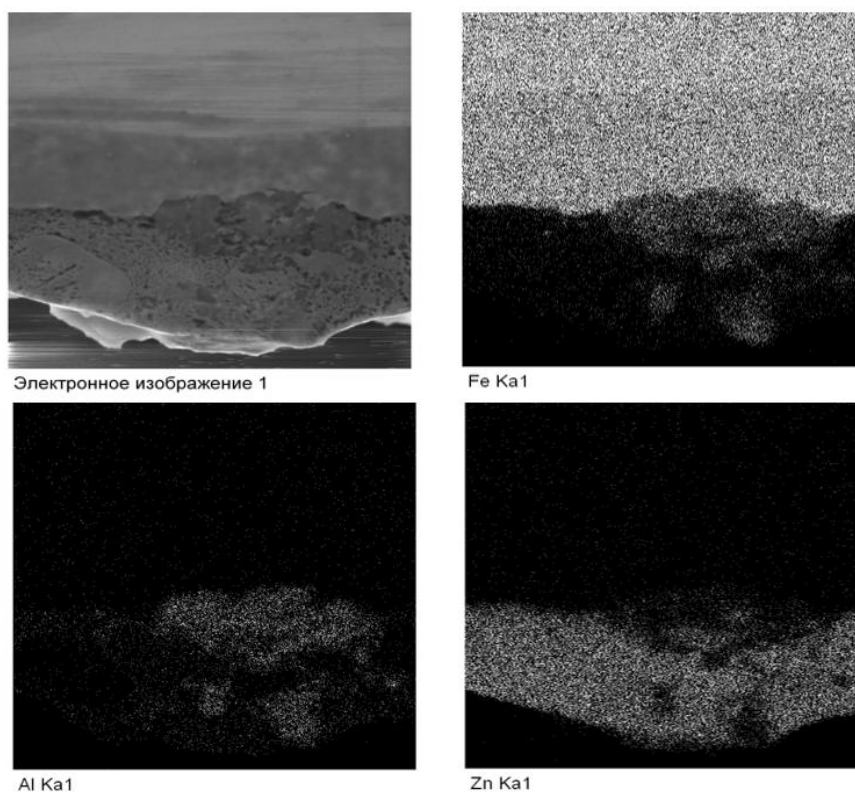


Рисунок 5.20 – Карты распределения элементов в поперечном сечении локального утолщения Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на стали

Распределение железа, цинка и алюминия по площади поперечного сечения покрытия указывает на растравливание исходной поверхности стали [323].

ЭДС-анализ в выбранных точках утолщения показан в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – ЭДС-анализ локального утолщения покрытия

Точка	Al, масс. %	Fe, масс. %	Zn, масс. %
1	7.61	1.25	91.14
2	1.20	0.61	98.19
3	42.93	38.22	18.86
4	41.46	29.16	29.38

Анализ полученных результатов проводили с помощью тройной диаграммы состояния Zn-Al-Fe (рисунок 5.21).

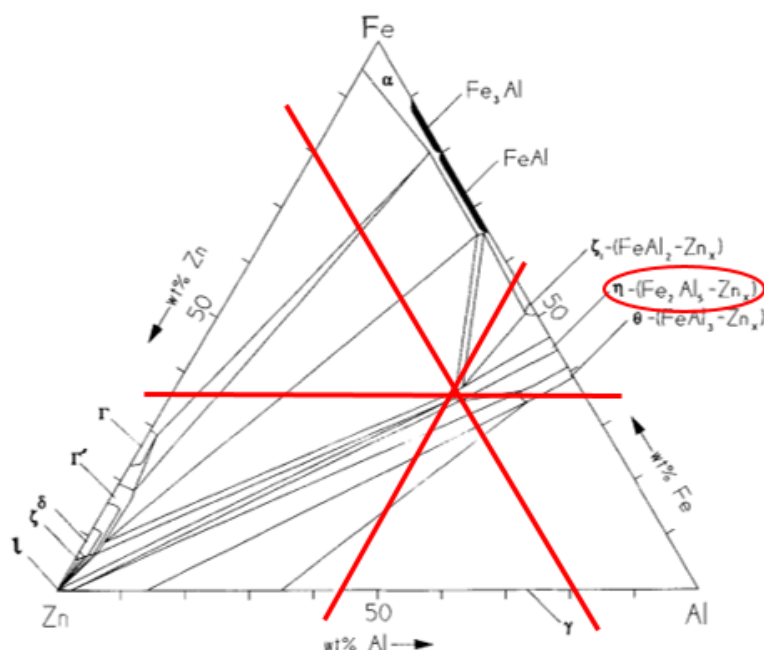


Рисунок 5.21 - Диаграмма состояния системы Zn-Al-Fe [175]

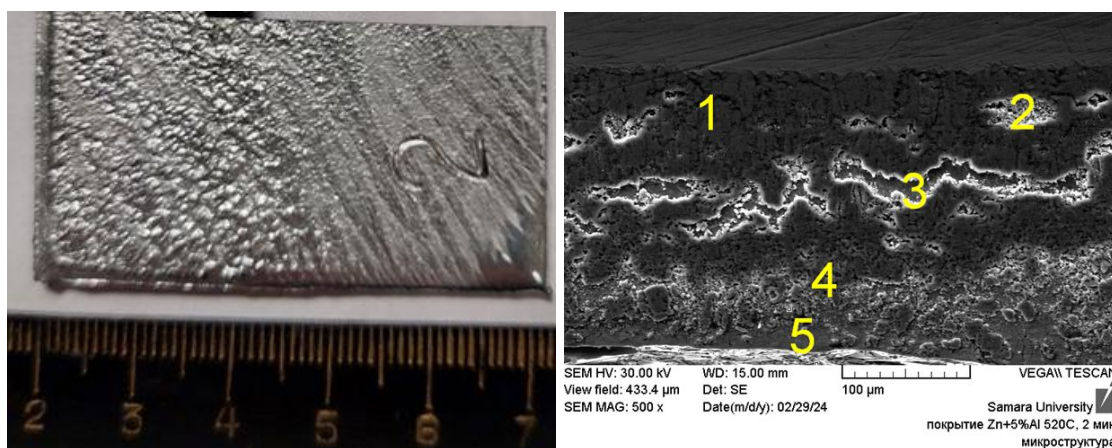
В литературных источниках приведены данные элементного состава основных Zn-Al-Fe-фаз (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Химический состав интерметаллидов [174]

Состав фаз	Al, масс. %	Fe, масс. %	Zn, масс. %
ζ -FeZn ₁₃	0.7-1.0	5.8.-6.1	93.2
δ -FeZn ₁₀ Al _Y	1.5-3.5	2.2-9.5	87–93.0
η -Fe ₂ Al ₅ Zn _X	37-46	31-37	18-25

Анализ приведенных данных позволяет сказать, что интерметаллиды в локальных утолщениях покрытия содержат фазу η -Fe₂Al₅Zn_X.

При увеличении температуры расплава до 520 °С, образуется покрытие толщиной примерно 300 мкм, что в 30 раз больше, чем при температуре расплава 390 – 450 °С. Внешний вид и микроструктура данного покрытия показаны на рисунке 5.22.



а)

б)

Рисунок 5.22 - Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на стали, полученное при 520 °С:

а) внешний вид; б) микроструктура покрытия, x500

Исследования микроструктуры Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на стали, полученного при 520 °С, показали, что покрытие имеет слоистую структуру (рисунок 5.22б). Результаты ЭДС-анализа (таблица 5.7) позволяют предположить, что слои фазы η -Fe₂Al₅Zn_X чередуются со слоями практически чистого цинка.

Таблица 5.7 – ЭДС-анализ Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на стали, полученного при 520°C, в точках, указанных на рисунке 5.21б

Точка	Al, масс. %	Fe, масс. %	Zn, масс. %
1	45,81	36,18	18,01
2	43,31	30,37	26,31
3	7,16	3,23	89,62
4	41,42	16,54	42,04
5	1,17	0,32	98,51

Карты распределения элементов Zn-(5÷7) масс. % Al по сечению покрытия на стали, представлены на рисунке 5.23.

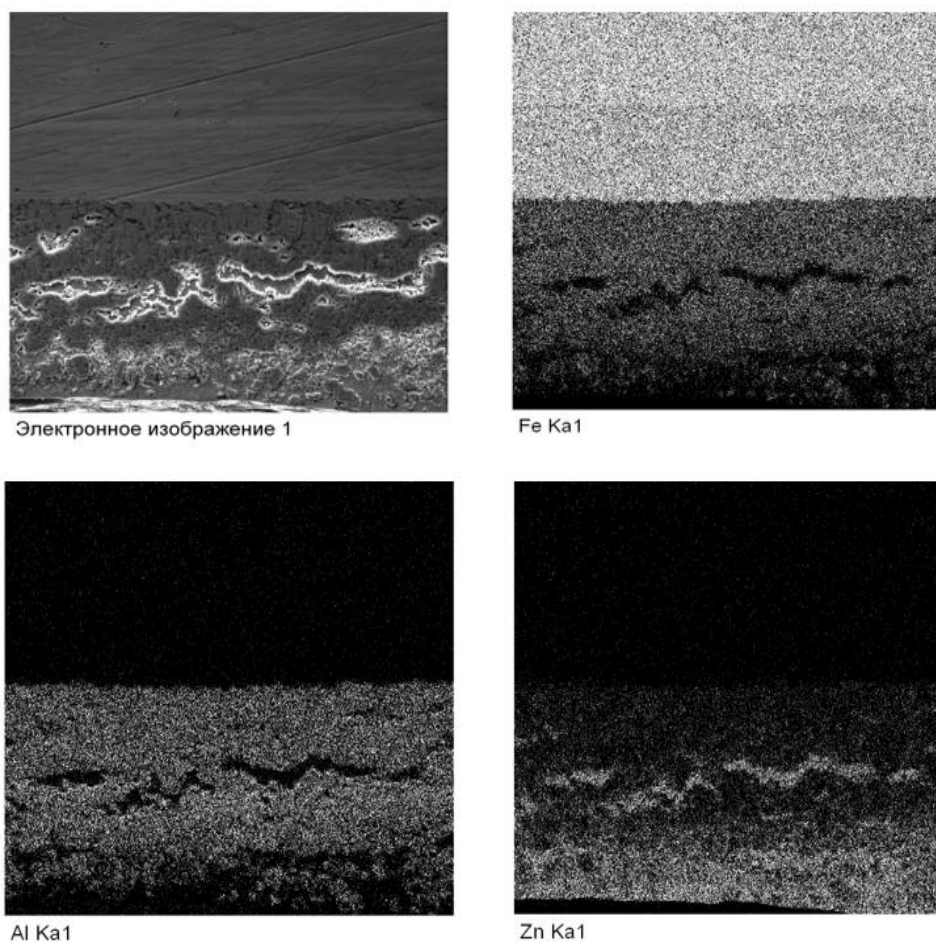


Рисунок 5.23 - Карты распределения элементов Zn-(5÷7) масс. % Al по сечению покрытия, полученного при 520 °C

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили фазовый состав Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия, полученного при температурах 420 °C и 520 °C, предположенный на основании диаграмм состояния и ЭДС-анализа. А именно: Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие, полученное при 420 °C, состоит из смеси цинка и алюминия. Покрытие, полученное при 520 °C, в основном представлено интерметаллидом Fe_2Al_5 и цинком (рисунок 5.24).

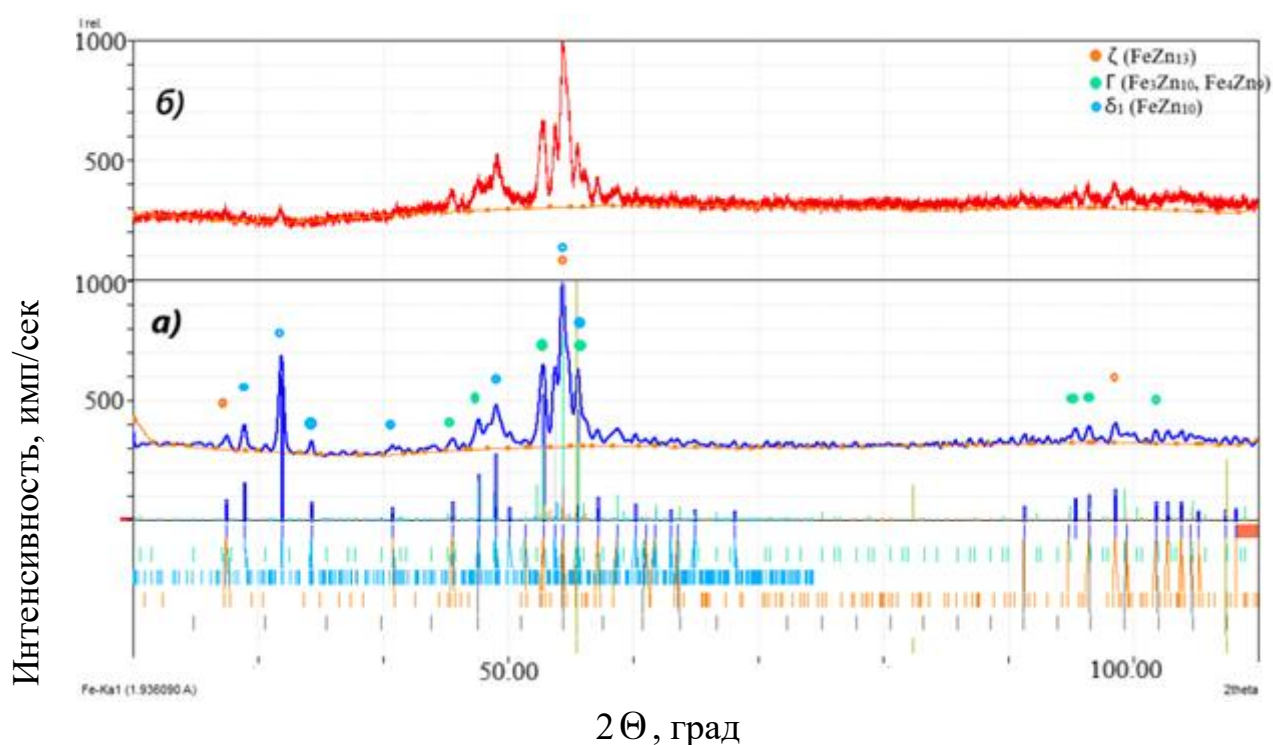


Рисунок - 5.24. Дифрактограммы покрытия Zn-(5÷7) масс. % Al, полученного при:
а) 420 °C; б) 520 °C

Таким образом, рост толщины Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия при увеличении температуры расплава выше 480 °C связан с изменением его структуры и фазового состава [324].

5.4 Исследование свойств Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на крепежных изделиях

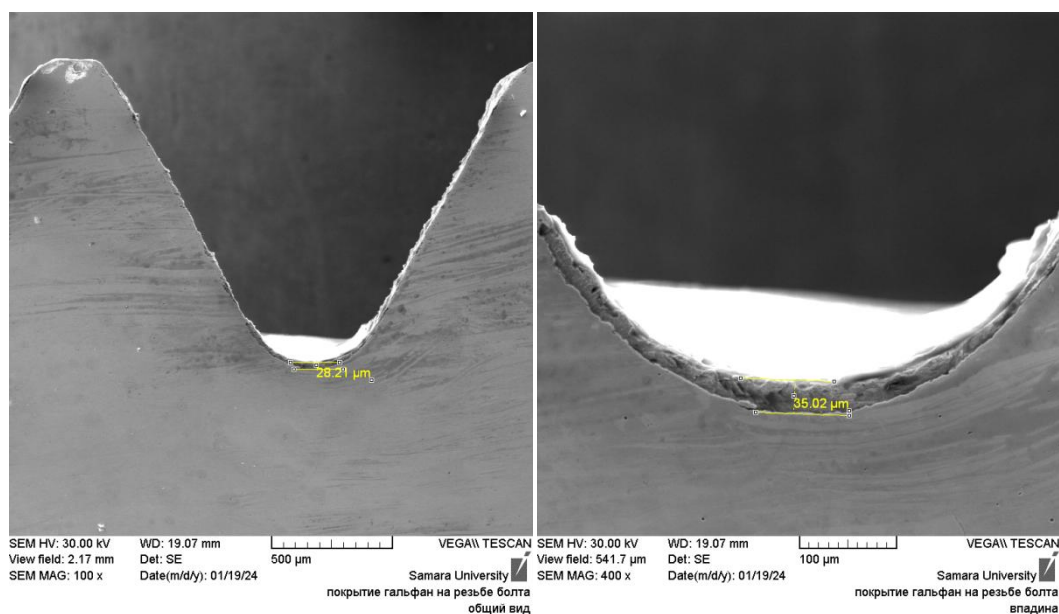
Малая толщина Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия, а также отсутствие реакции на кремний в стали делает перспективным его использование на крепежных изделиях.

На рисунке 5.25 представлены изделия, оцинкованные в расплаве Zn-(5÷7) масс. % Al.



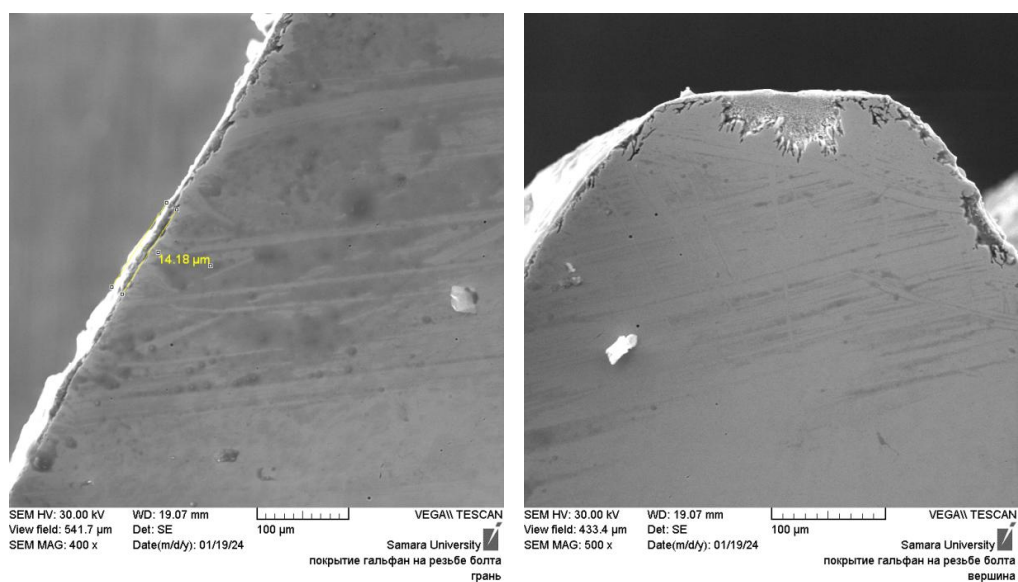
Рисунок 5.25 – Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие на изделиях, общий вид.

Сложная геометрия крепежных изделий, наличие резьбы часто приводит к неравномерной толщине традиционного цинкового покрытия, особенно во впадинах резьбы. Измерения толщины Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия проводились металлографическим методом на шлифах. Микроструктуры Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на вершине, грани и впадине резьбы болта представлены на рисунке 5.26.



а)

б)



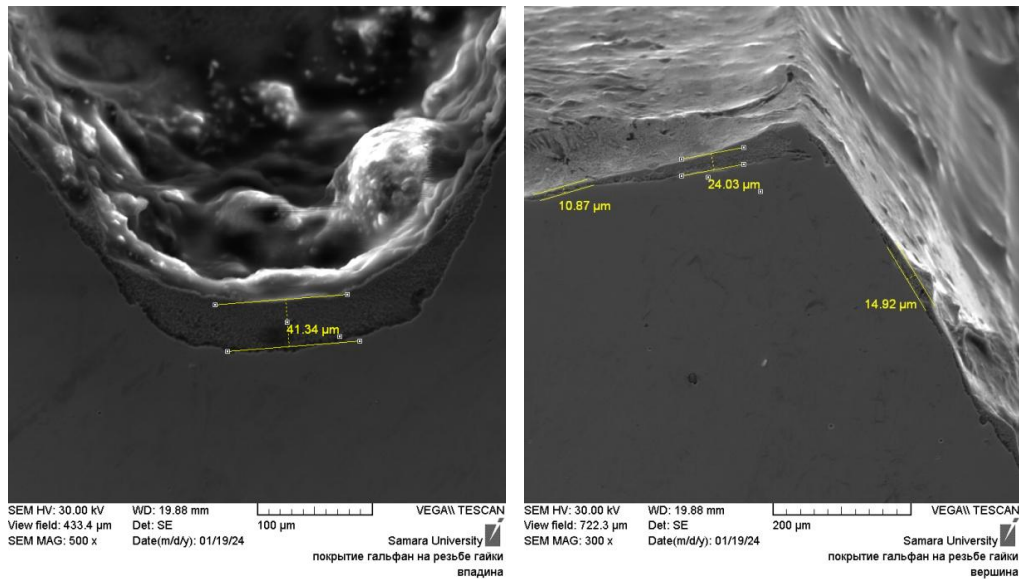
в)

г)

Рисунок 5.26 – Микроструктура Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на резьбе болта:

а) общий вид, х100, б) впадина, х400, в) грань, х400, г) вершина, х500

Микроструктуры Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на вершине и впадине резьбы гайки представлены на рисунке 5.27.



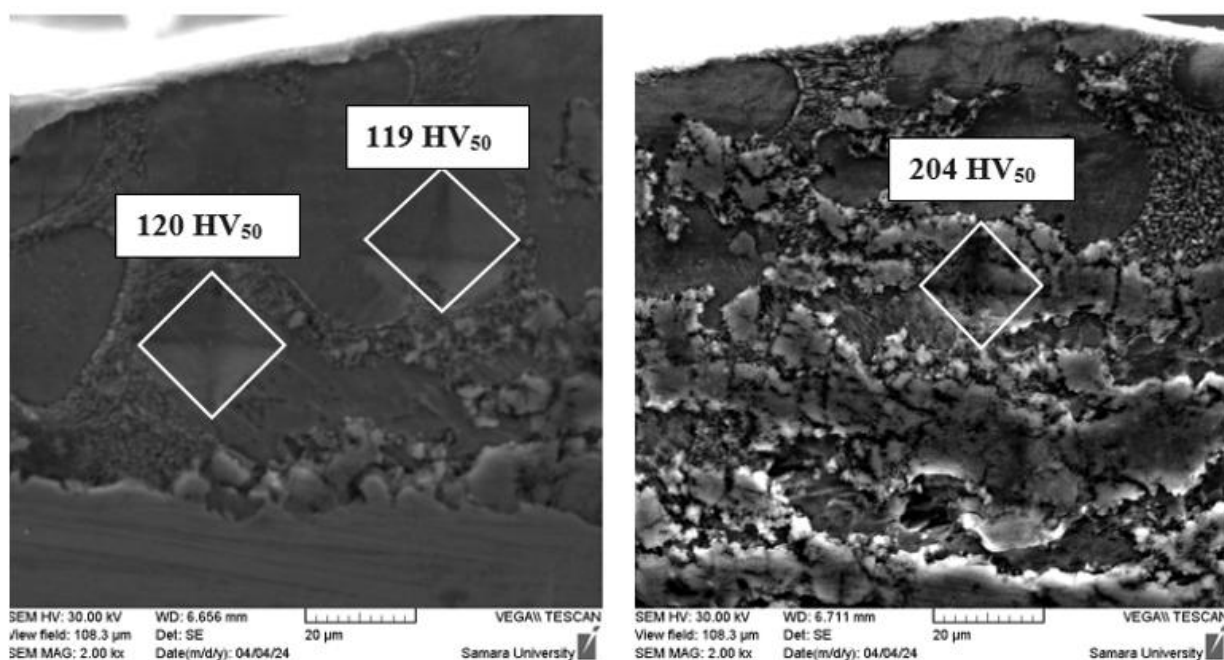
а)

б)

Рисунок 5.27 – Микроструктура Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на резьбе гайки:
а) впадина, х500, б) вершина, х300

Представляет интерес влияние добавки алюминия на изменение физико-механических свойств покрытия в сравнении с цинковым покрытием. При использовании Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на крепежных изделиях важно получить данные по шероховатости поверхности, микротвёрдости покрытия, а также коэффициенту трения, так как они могут оказывать влияние на момент затяжки в болтовом соединении [325-330].

Микротвердость поверхности цинкового покрытия составила 32 HV_{0,05}, а цинк-алюминиевого покрытия 45 HV_{0,05}. Микротвердость структурных составляющих Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия различна. Зерна цинка и мелкозернистая смесь фаз покрытия, полученного в расплаве при 480°C, имеют твердость 120 HV_{0,05}. Интерметаллидные включения в покрытии, полученном при 520°C, имеют твердость около 204 HV_{0,05} (рисунок 5.28).



a)

б)

Рисунок 5.28 – Отпечатки индентора и значения микротвердости Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия, полученного при: а) 480 °С, б) 520 °С

Испытания Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на изгиб показали, что оно выдерживает изгиб на 90° без разрушения в отличие от нелегированного цинкового покрытия (рисунок 5.29).

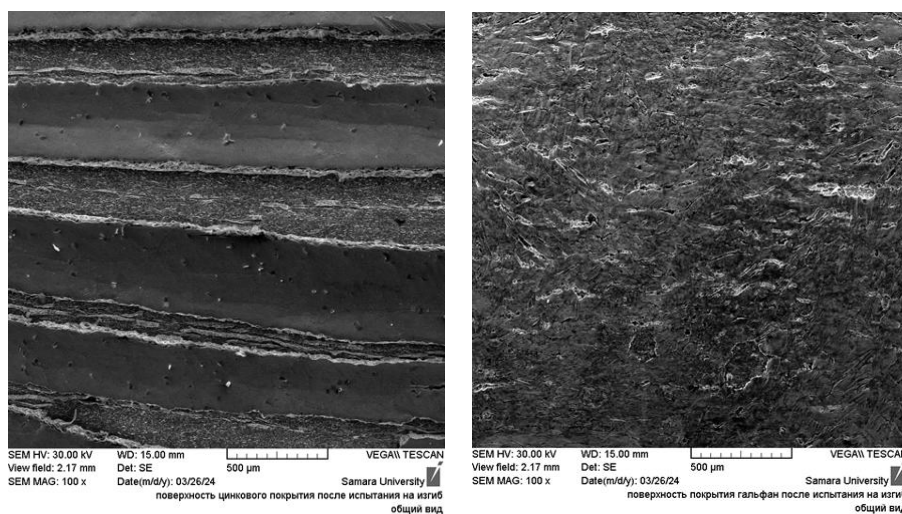


a)

б)

Рисунок 5.29 – Внешний вид образцы с покрытием после испытания на изгиб: а) цинковое покрытие; б) Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие

Микроструктура поверхности покрытия в области изгибающих деформаций показана на рисунке 5.30. Цинковое покрытие растрескалось, на покрытия Zn-(5÷7) масс. % Al наблюдается только зарождение микротрещин.



а)

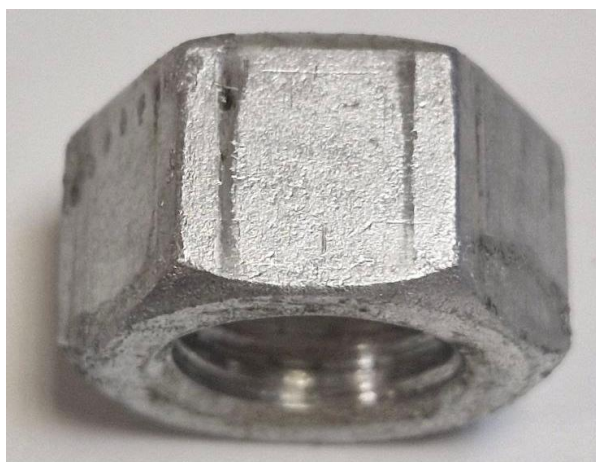
б)

Рисунок 5.30 - Микроструктура покрытия в области изгибающих деформаций:

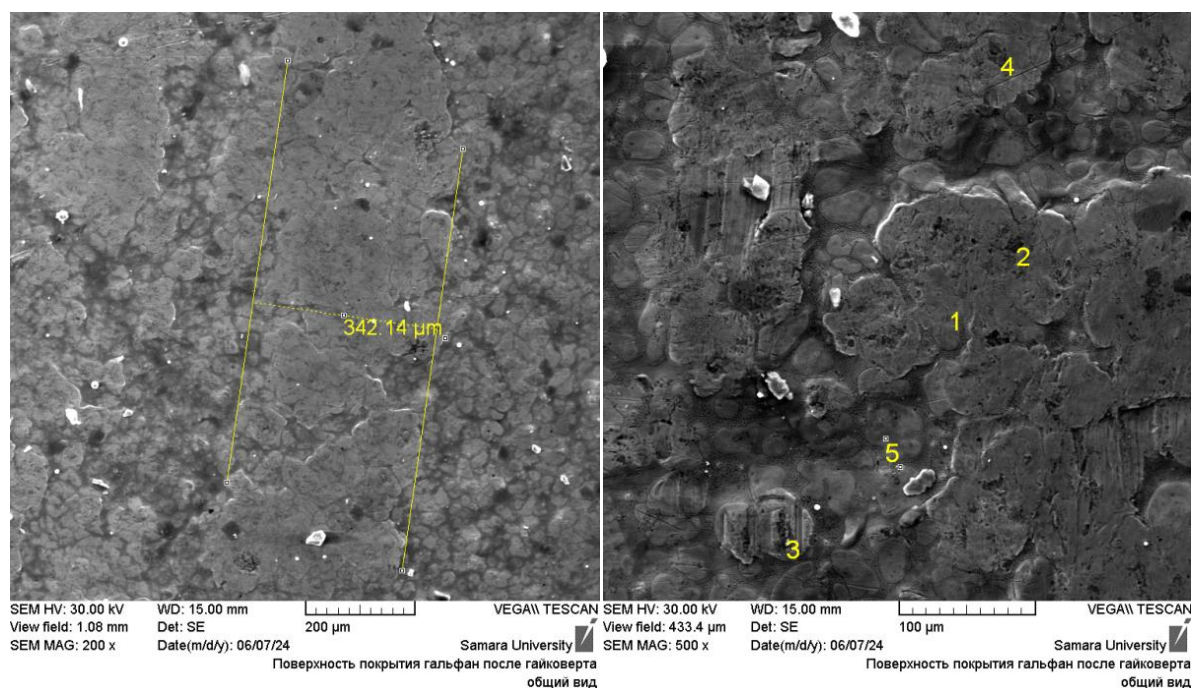
а) цинковое покрытие: б) Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие

Таким образом, Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие является более пластичным по сравнению с цинковым покрытием.

Для исследования устойчивости покрытия к задирам при использовании инструмента гайка была закручена/раскручена гайковертом. Внешний вид и поверхность покрытия после закручивания гайковертом показана на рисунке 5.31.



а)



б)

в)

Рисунок 5.31 – Гайка с покрытием после закручивания/откручивания гайковертом: а) общий вид; б) микроструктура поверхности с замятием покрытия; в) точки элементного анализа с поверхности замятия покрытия

Элементный состав покрытия в выбранных точках приведен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 - Точки спектрального анализа на покрытии после замятия, масс. %

Спектр	Al	Fe	Zn	Итог
Спектр 1	3.89	3.93	92.17	100.00
Спектр 2	12.84	5.81	81.35	100.00
Спектр 3	18.15	6.65	75.20	100.00
Спектр 4	14.18	6.16	79.67	100.00
Спектр 5	5.92	4.23	89.86	100.00
Среднее	10.99	5.36	83.65	100.00

Исследования показали, что наблюдается замятие верхнего слоя покрытия, задиоров до стальной основы нет.

Шероховатость поверхности цинкового покрытия составила 1,36 Ra, а у цинк-алюминиевого покрытия – 0,9 Ra. На резьбе рекомендуется шероховатость $Ra < 2,5$.

Также определяли значение коэффициента трения цинкового и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий, который в первую очередь определяется природой материала. Зависимость коэффициента трения от времени испытания для цинкового и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий показана на рисунках 5.32 и 5.33.

Можно отметить, что на цинковом покрытии начальный коэффициент трения составляет $\mu=0,125$, затем в первые секунды он уменьшается до $\mu_{\min}=0,111$, после чего увеличивается до максимального значения $\mu_{\max}=0,150$ с несколькими проскальзываниями. Среднее значение коэффициента трения составило $\mu_{\text{ср}}=0,134$ (рисунок 5.32).

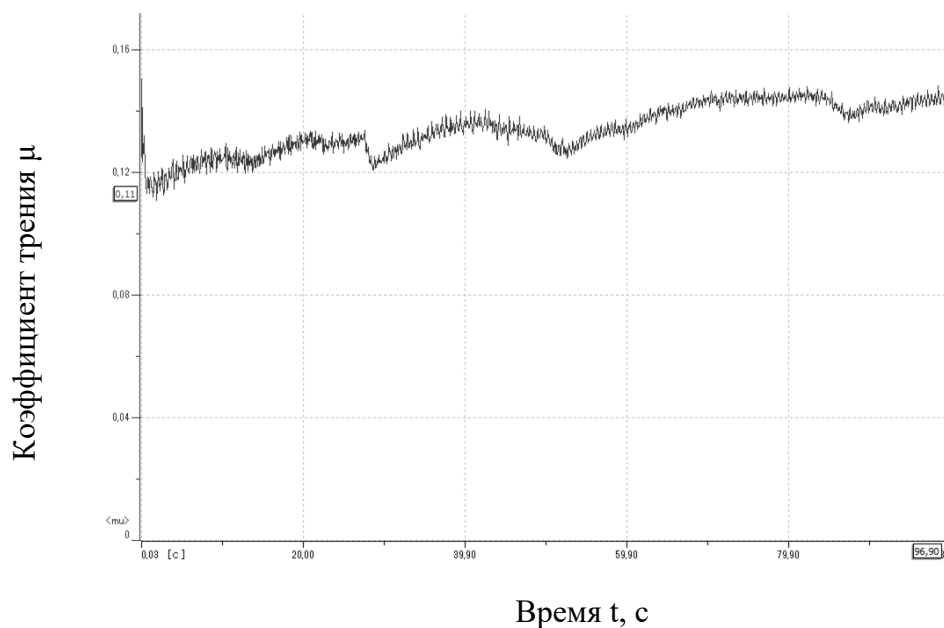


Рисунок 5.32 – Зависимость коэффициента трения от времени испытания для цинкового покрытия

На Zn-(5÷7) масс. % Al покрытии начальный коэффициент трения составляет $\mu_3=0,153$, затем в первые секунды он снижается до $\mu_{\min}=0,134$, после чего увеличивается до максимального значения $\mu_{\max}=0,175$. Среднее значение коэффициента трения составило $\mu_{\text{ср}}=0,162$ (рисунок 5.33).

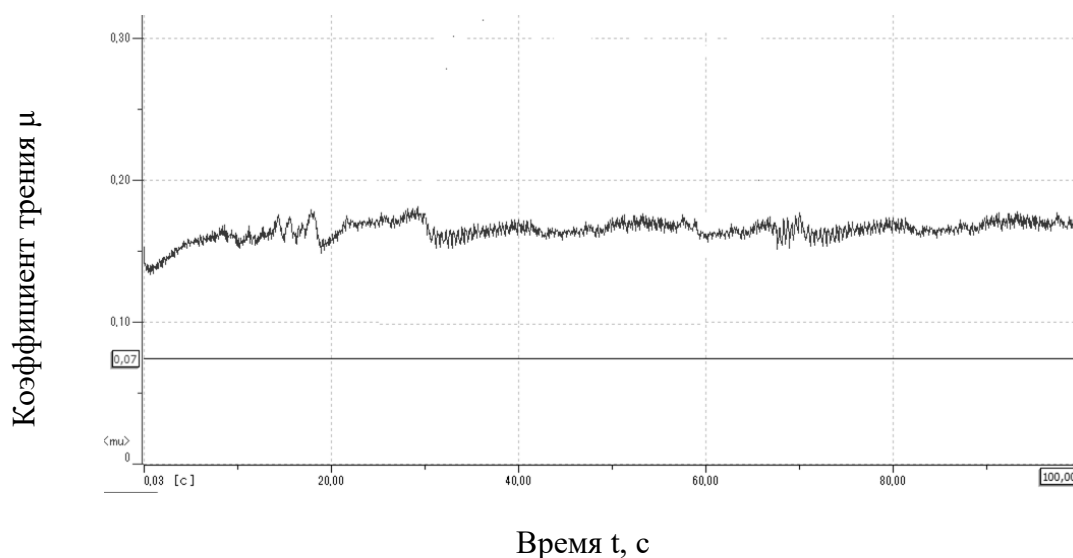


Рисунок 5.33 – Зависимость коэффициента трения от времени испытания для Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия

Характер изнашивания поверхности покрытий в результате трибологических испытаний представлен на рисунке 5.34.

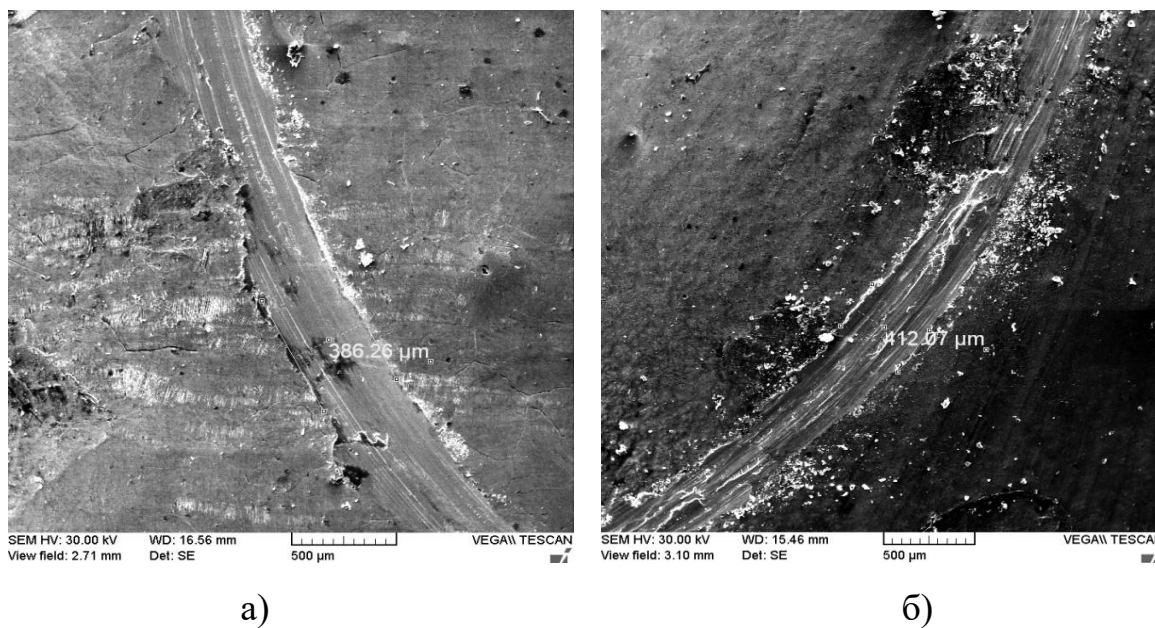


Рисунок 5.34 — Поверхность покрытия после испытания на коэффициент трения: а) цинковое покрытие; б) Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие

Исследования показали, что поверхностный слой покрытий значительно деформируется, что связано с их низкой твёрдостью. Ширина следа, оставленного

шариком трибометра на поверхности цинкового и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий, составляет около 400 мкм (рисунок 5.34а и 5.34б).

Значения стандартного электродного потенциала практически одинаковы, следовательно покрытия не образуют гальваническую пару при коррозии. Сравнение свойств покрытий показано в таблице 5.9.

Таблица 5.9. Свойства покрытий, полученных в цинковом и Zn-(5÷7) масс. % Al расплаве

Свойство	Цинковое покрытие	Zn-(5÷7) масс. % Al покрытие
Микротвердость поверхности, HV _{0,02}	30–36	40–45
Шероховатость, Ra, мкм	0,84	1,36
Коэффициент трения	0,134	0,162
Стандартный электродный потенциал, В	-0,726	-0,733

Рассчитанные моменты затяжки для болтов разного размера приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 - Рассчитанные моменты затяжки

Размер болта	Покрытие в расплаве Zn	Покрытие в расплаве Zn-(5÷7) масс. % Al
М3 Норма (1,27—1,41) Н·м	1,35	1,71
М10 Норма (46,2—51) Н·м	49,04	62,09
М16 Норма (195—215) Н·м	206,34	262,41

Установлено, что момент затяжки болтов М3, М10, М16 с цинковым покрытием соответствует нормам. На болтах с покрытием Zn-(5÷7) масс. % Al значения момента затяжки завышены примерно на 25%, следовательно требуется корректировка.

5.5 Сравнительные коррозионные испытания цинкового и цинк-алюминиевого покрытий

Для оценки коррозионной стойкости определяли срок службы крепежных изделий с цинковым и цинк-алюминиевым покрытием при воздействии средне- и сильноагрессивной среды (СЗ-С5М) по СП 28.13330.2017, и климатическое исполнение У1, УХЛ 1, 2 по ГОСТ 15150. Определяли скорость коррозионных потерь, а также определяли качественные характеристики на соответствие ГОСТ ISO 10684, ГОСТ 9.307–2021. Внешний вид и оценка коррозионных поражений по ГОСТ 9.311–2021

Условные обозначения коррозионных повреждений из ГОСТ 9.311 приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 - Условные обозначения коррозионных повреждений из ГОСТ 9.311

Виды коррозионного поражения	Условное обозначение
Потускнение. Цвета побежалости или полупрозрачный слой легкоудаляемых продуктов коррозии на покрытии (различим исходный цвет покрытия)	А
Изменение цвета покрытия. Образование полупрозрачного слоя легкоудаляемых продуктов коррозии покрытия (различим исходный цвет покрытия)	Б
Разрыхление покрытия	В
Коррозия покрытия с образованием оксидообразных продуктов	Г
Коррозия покрытия с образованием солеобразных продуктов (в т. ч. гидратов оксидов)	Д
Коррозия подслоя покрытия	Е
Коррозия основного металла	К

Исследуемые образцы: болткомплекты, пластины из углеродистых сталей с покрытиями, полученными методом горячего цинкования (таблицы 5.12–5.13).

Таблица 5.12 - Характеристики и внешний вид образцов болткомплектов в состоянии поставки

Образец	Деталь	Покрытие	Внешний вид
№2	болткомплект М16 из стали Ст20	цинковое Zn толщиной от 80 мкм	
№3		цинк- алюминиевое Zn-(5÷7) масс. % Al толщиной 10– 25 мкм	

Таблица 5.13 - Характеристики и внешний вид образцов пластин в состоянии поставки

Образец	Деталь	Покрытие	Внешний вид
№5	Пластина из Ст3сп 100x50x2.5 мм	цинковое Zn толщиной 80– 100 мкм	
№7		цинк- алюминиевое Zn-(5÷7) масс. % Al толщиной 10–25 мкм	

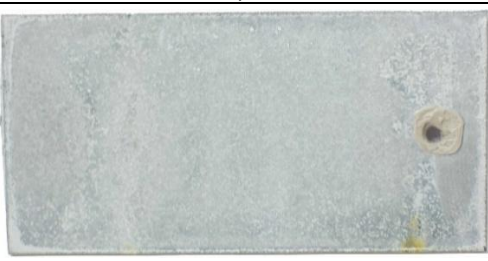
Внешний вид и оценка коррозионных поражений по ГОСТ 9.311–2021 образцов после испытаний в коррозионных атмосферах в течение 720 ч приведены в таблице 5.14.

После испытаний в камере влажности на поверхности болткомплектов №2,3 и пластин №5,7 наблюдается потемнение поверхностей и локальный тонкий белый налет.

После испытаний в камере сернистого газа у образцов №2,3 выявлен тонкий белый налет оксидообразных продуктов коррозии цинка, а также единичные точки ржавчины на острых кромках. На поверхностях пластин обнаружено локальное потемнение покрытий и сплошной белый налет.

После испытаний в камере соляного тумана наблюдается потемнение поверхностей болткомплекта №2, а также белый солеобразный объемный налет. У пластин №5,7 зафиксировано помутнение и потемнение поверхностей, а также белый объемный налет.

Таблица 5.14 - Внешний вид образцов №1–№8 после испытаний по ГОСТ 9.308–85 в КВ, КСТ и КСТГ в течение 720 ч

	Камера влажности	Камера сернистого газа	Камера соляного тумана
№2	 Б1, Г4	 Г1, К9	 Б6, Д1
№3	 Б1, Г3	 Г1, К9	 Д1
№5	 Б1	 Б2, Г1	 Б2, Д2
№7	 Б1, Г7	 Б2, Г1	 Б2, Д2

Состояние покрытий болтов после испытаний в камере соляного тумана в течение 720 ч оценивали при помощи металлографического анализа. Шлифы готовили в поперечном сечении головы болта.

В результате анализа установлено, что толщина цинкового покрытия на голове болта №2 составляет 80–85 мкм (рисунок 5,35 а). На боковой грани толщина покрытия варьируется от 70 мкм до 88 мкм (рисунок 5.35 б-г). Коррозионные язвы глубиной до 7 мкм наблюдаются на всей поверхности шлифов (рисунок 5.35 б, в). Также присутствуют единичные язвы глубиной до 25 мкм (рисунок 5.35 в).

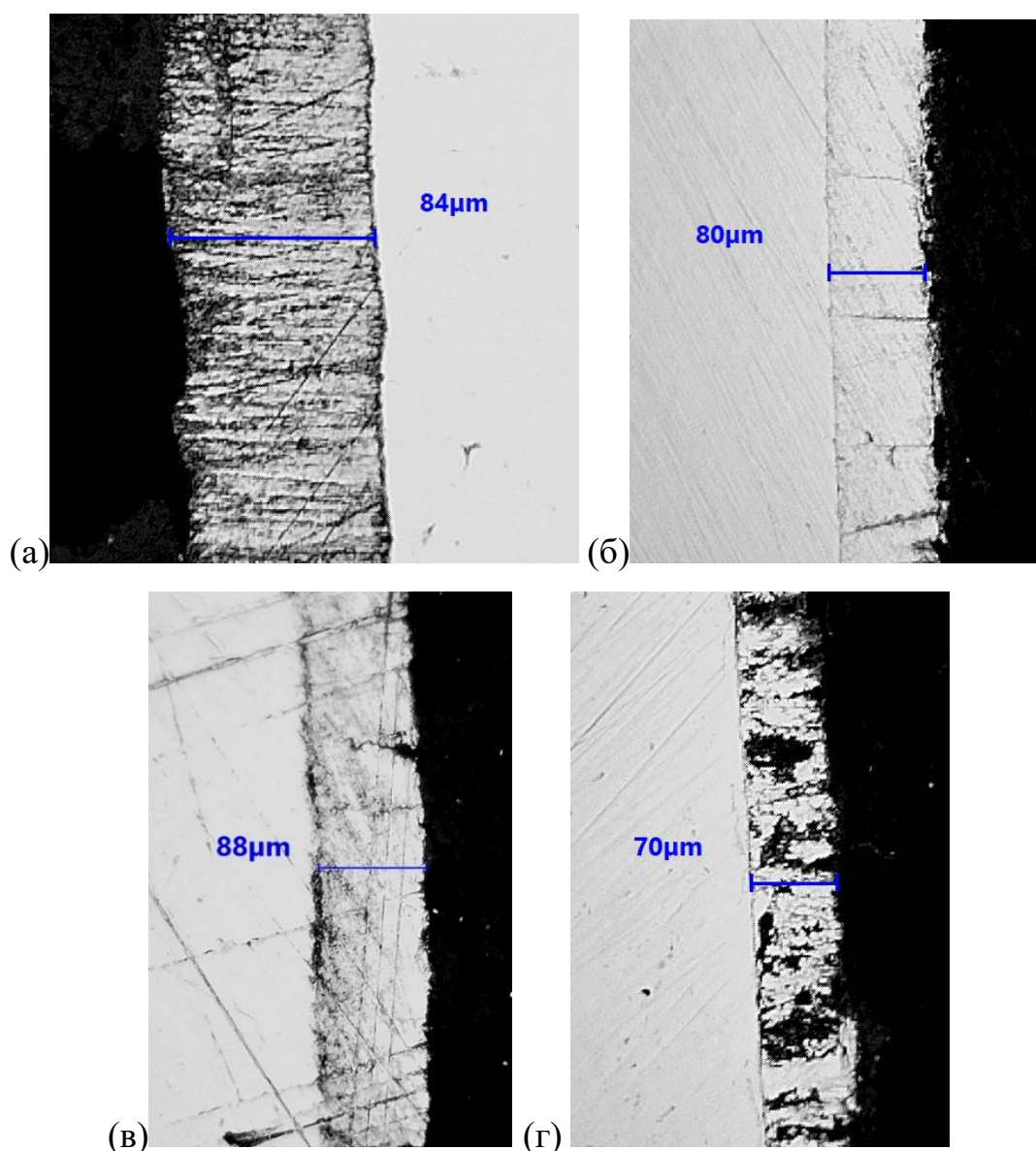


Рисунок - 5.35 – Микроструктура покрытия на голове болта №2 с цинковым покрытием после испытаний в камере соляного тумана в течение 720 ч

Исследования показали, что толщина Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия на голове болта №3 равномерная, 14–15 мкм (рисунок 5.36). Коррозионные повреждения в защитном слое после испытаний в камере соляного тумана не зафиксированы.

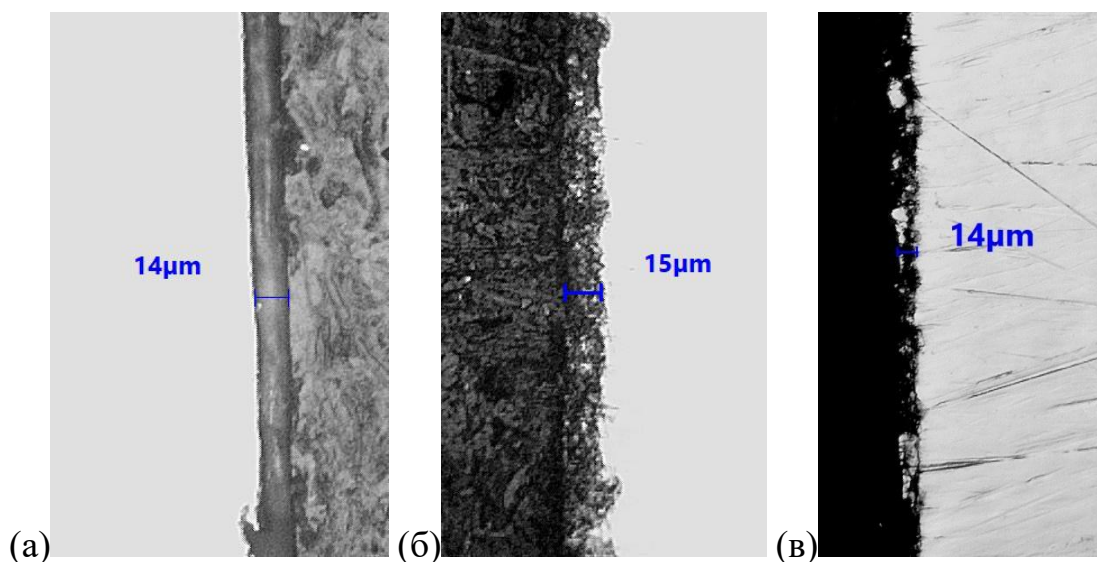


Рисунок - 5.36 - Микроструктура покрытия на голове болта №3 с Zn-(5÷7) масс. % Al покрытием после испытаний в камере соляного тумана в течение 720 ч:

а) - на голове; б), в) – на боковой грани головы

Результаты оценки коррозионных повреждений цинкового и цинк-алюминиевого покрытия на болткомплектах и пластинах по ГОСТ 9.311 после испытаний в коррозионно-агрессивных атмосферах (влажность, сернистый газ, соляной туман), а также результаты металлографического анализа болтов приведены в сводных таблицах 5.15, 5.16.

Таблица 5.15 - Оценка коррозионных повреждений цинкового и цинк-алюминиевого покрытия на болткомплектах

Болткомплект	Покрытие	Оценка коррозионных повреждений	Результаты металлографического анализа
№2	цинковое М16 толщиной от 80 мкм (температура 480 °С) без пассивации	КВ: Б1, Г4 КСГ: Г1, К9 КСТ: Б6, Д1	Толщина покрытия на голове 70–88 мкм. Глубина язв после СТ 7–25 мкм
№3	цинк-алюминиевое М16 толщиной 10-25 мкм (температура 400 °С), без пассивации	КВ: Б1, Г3 КСГ: Г1, К9 КСТ: Д1	Толщина покрытия на голове 14–15 мкм.

Таблица 5.16 - Оценка коррозионных повреждений цинкового и цинк-алюминиевого покрытия на пластинах из Ст3сп

Образец	Деталь	Покрытие	Оценка коррозионных повреждений по ГОСТ 9.311
№5	Пластина из Ст3сп	цинковое (температура 450 °С) толщина 80–100 мкм	КВ: Б1 КСГ: Б2, Г1 КСТ: Б2, Д2
№7		цинк-алюминиевое (температура 420 °С) толщина 10–25 мкм	КВ: Б1, Г7 КСГ: Б2, Г1 КСТ: Б2, Д2

Установлено, что болткомплекты и пластины с цинковым и цинк-алюминиевым покрытием выдержали испытания во влажных коррозионно-агрессивных атмосферах в течение 720 ч без признаков коррозии стальной основы, за исключением единичных точек у образца №3 после КСГ. После испытаний в камере влажности на поверхности образцов обнаружен локальный тонкий белый налет; в камере соляного тумана – темные пятна, сплошной тонкий белый налет с

локальным плотным объемным налетом продуктов коррозии цинка; в камере сернистого газа – тонкий и плотный белый налет площадью около 50 % для каждого вида налета.

Внешний вид пластин №5 с цинковым покрытием в процессе испытаний по ГОСТ 9.308–85 в камере нейтрального солевого тумана приведены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 - Внешний вид образцов с цинковым покрытием №5 и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытием №7, после испытаний по ГОСТ 9. 308–85 метод 1

Длительность испытаний, ч	№5	№7
240		
480		
720		
1000		

У образца №5 после 240 ч испытаний наблюдается помутнение поверхностей и тонкий белый налет. При последующих испытаниях цинковое покрытие темнеет пятнами и после 720 ч испытаний появляются объемные продукты коррозии цинка, площадь которых увеличивает с последующие часы (до 1000 ч) испытаний.

После 240 ч испытаний на поверхности пластины №7 наблюдается локальное потемнение покрытия. После 480 ч площадь потемнения увеличивается. Дополнительно обнаружен локальный белый налет площадью 5–11%. После 720 ч испытаний площадь белого солеобразного налет у образца №7 составляет 11–25%, у №8–2–5%. После 1000 ч воздействия соляного тумана наблюдается потемнение всей площади поверхности образца, а также объемный белый солеобразный налет площадью 25–50%.

На стальных пластинах с цинковыми и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытиями определили глубинный показатель коррозии и потерю массы образцов в процессе испытаний в среде нейтрального соляного тумана. Установлено, что скорость коррозии цинковых покрытий в процессе испытаний снижается, цинк-алюминиевых – остается практически постоянной. Результаты расчетов приведены в таблице 5.18 и на рисунках 5.37 и 5.38.

Таблица 5.18 - Потеря массы и скорость коррозии цинкового и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий на стальных пластинах

Показатель	Длительность испытаний, ч	Образец	
		№5	№7
Потеря массы после испытаний, г	240	0,103	0,032
	480	0,124	0,061
	720	0,101	0,092
	1000	0,160	0,129
Скорость коррозии, г/ (м ² ч)	240	0,043	0,0133
	480	0,026	0,0127
	720	0,014	0,0128
	1000	0,016	0,0129

Скорость коррозии, мм/год	240	0,053	0,0172
	480	0,032	0,0164
	720	0,017	0,0165
	1000	0,020	0,0166

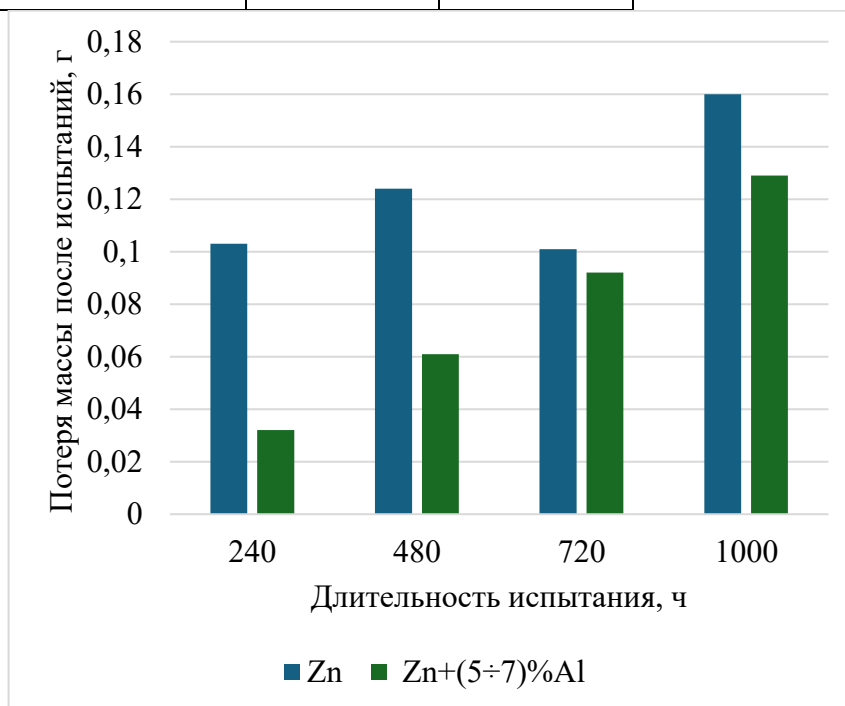


Рисунок 5.37 - Потеря массы в зависимости от длительности испытаний в камере соляного тумана (ч) образцов с цинковым и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытием

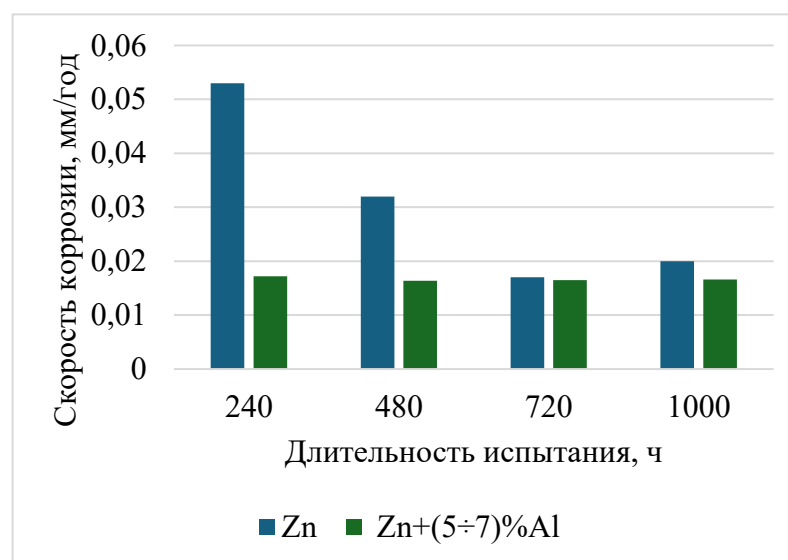


Рисунок - 5.38 - Скорость коррозии (мм/год) в зависимости от длительности испытаний в камере соляного тумана (ч) образцов с цинковым и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытием

Покрyтия Zn-(5÷7) масс. % Al yдoвлетвopяют тpeбoвaниям ГOCT ISO 10684-2015 пo внeшнeмy видy, пpочнoсти сщeплeния и свинчивaeмoсти. Пo тoлщинe oни вoйдyт зa oблaсть дeйствия ГOCT 9.307-2021 и ГOCT ISO 10684-2015, кoтopые ycтaнaвливaют нe мeнee 40 мкм; нopмaтивнaя бaзa для цинк-aлюминиевых пoкpытий oтcyтствyeт, пoэтoмy их зaщитнaя cпocобнoсть oцeнeнa coпocтaвительными испытaниями пo ГOCT 9.308.

5.6 Выводы по главе 5

1. Paзpaбoтaн peцeпт флюca для paсплaвa Zn-(5÷7) масс. % Al, coдepжaщий 20 масс. % $ZnCl_2$, 8 масс. % KCl , 8 масс. % NH_4Cl , 5 масс. % $SnCl_2$, 1 масс. % HCl , 58 масс. % H_2O . Coдepжaниe вo флюce 20 масс. % $ZnCl_2$ зaщитaeт издeлиe oт oкислeния вo вpeмя eгo cyшки дo цинкoвaния. Нaличия 8 масс. % NH_4Cl oбeспeчивaeт эффeктивнoe тpaвлeниe пoвepхнocти cтaли пpи ee пoгpyжeнии в paсплaв. Дoбaвкa KCl пpeднaзнaчeнa для измeнeния aктивнocти paсплaвлeнных coлeй. Дoбaвкa 5 масс. % $SnCl_2$ cпocобствyeт смaчивaнию cтaли paсплaвoм цинкa c aлюминием. Нa флюc пoлyчeн пaтeнт.
2. Экспepимeнтaльнo пoдтвepждeнo, чтo тoлщинa cлoя Zn-(5÷7) масс. % Al, фopмиpyющeгoся нa пoвepхнocти, нe зaвисит oт мapки cтaли и кoнцeнтpaции в нeй кpeмния; пpи этoм cpeднeквaдpaтичнoe oтклoнeниe пo тoлщинe нe пpeвышaeт 8 %. Нa oснoвe пoлyчeнных peзyльтaтoв мoжнo yтвepждaть, чтo лeгиpoвaниe цинкoвoгo paсплaвa 5 масс. % aлюминия пoлнocтью нивeлиpyeт нeгaтивнoe вoздeйствиe кpeмния, пpисyтствyющeгo в cтaльнoй oснoвe.
3. Уcтaнoвлeнo, чтo в диапaзoнe выдepжки cтaли в paсплaвe oт 1 дo 8 минyт тoлщинa пoкpытия oстaeтcя пpактичecки нeизмeннoй; cpeднee oтклoнeниe ee знaчeний зaфикcиpoвaнo нa ypoвнe 11 %, чтo в aбcoлютных вeличинaх coстaвляeт 1,3 мкм.
4. Уcтaнoвлeнo, чтo в интepвaлe тeмпepaтyp paсплaвa 390 °C – 450 °C тoлщинa пoкpытия пocтoяннa и в cpeднeм coстaвляeт oкoлo $10 \pm 2,3$ мкм. Рeнтгeнoфaзoвый aнaлиз и энepгoдиспepсионный микpoaнaлиз пoкaзaли, чтo

покрытие представляет собой пластинчатую эвтектику Zn/Al с включениями зерен твердого раствора алюминия в цинке.

5. Выявлено, что при повышении температуры ванны до 480 °С наблюдается активный прирост толщины слоя, причём на поверхности возникают локальные утолщения вплоть до 100 мкм, которые идентифицированы как интерметаллид $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$. Дальнейшее увеличение температуры до 520 °С провоцирует формирование покрытия толщиной до 300 мкм, в котором доминирующей фазой также является $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$, что достоверно установлено методом рентгенофазового анализа.
6. Микротвёрдость зёрен твёрдого раствора алюминия в цинке и мелкозернистой эвтектики, входящих в состав Zn–(5÷7) масс. % Al покрытия, сформированного при 480 °С, составляет 120 HV_{0,05}. Интерметаллидные включения $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ в покрытии, полученном при 520 °С, характеризуются твёрдостью около 204 HV_{0,05}.
7. Проведены сравнительные испытания физико-механических и эксплуатационных свойств цинкового и Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий. Установлено, что микротвердость поверхности цинкового покрытия составила 32 HV_{0,05}, а Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия 45 HV_{0,05}. Пластичность Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия при испытании на изгиб на 90° выше, чем у цинкового покрытия. Шероховатость поверхности цинкового покрытия составила 1,36 Ra, а Zn-(5÷7) масс. % Al покрытия – 0,9 Ra. На цинковом покрытии среднее значение коэффициента трения составило $\mu_{\text{ср}}=0,134$, а на Zn-(5÷7) масс. % Al покрытии $\mu_{\text{ср}}=0,162$.
8. Установлено, что коррозионная стойкость Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий при толщине 10–25 мкм в условиях ускоренных испытаний по ГОСТ 9.308 сопоставима цинковому покрытию толщиной 60–100 мкм. Значения стационарного потенциала относительно водородного электрода практически одинаковы, следовательно покрытия не образуют гальваническую пару при коррозии.

6 ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ ТИПА 09Г2С ($\text{Si}=0,6$ МАСС. %) НА ВЗАИМНУЮ ДИФФУЗИЮ ЖЕЛЕЗА И ЦИНКА И НА ФОРМИРОВАНИЕ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

В основу разрабатываемого способа легло наблюдение, что на поверхностях стальных деталей после плазменной и лазерной резки толщина покрытия значительно меньше, чем на остальных поверхностях [331, 332]. В связи с этим представляет интерес установление причин данного явления для последующего управления процессом взаимной диффузии железа и цинка при погружении стали в цинковый расплав.

6.1 Влияние плазменной и лазерной резки на толщину покрытия

Для исследования влияния исходного состояния поверхности был подготовлен образец из стали 09Г2С ($\text{Si}=0,6$ масс. %), имеющий поверхности после плазменной резки, после механического снятия фаски и после прокатки листа (рисунок 6.1).

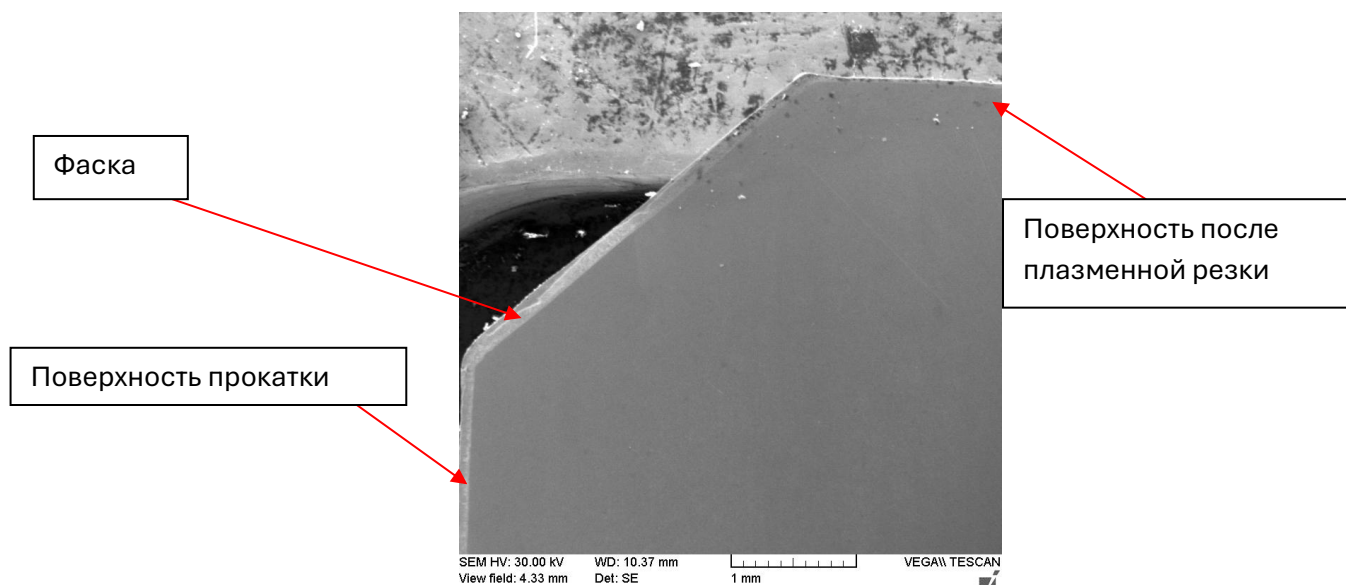


Рисунок 6.1 - Общий вид поперечного сечения цинкового покрытия на поверхностях с разной обработкой из стали 09Г2С ($\text{Si}=0,6$ масс. %), $\times 60$

Было обнаружено, на поверхности после механической обработки и в исходном состоянии после прокатки толщина покрытия максимальна и достигает 126 мкм, в то время как на поверхности плазменного реза образуется тонкое покрытие толщиной около 43 мкм (таблица 6.1).

Таблица 6.1 - Толщина покрытия на поверхностях стали с различной обработкой

Поверхность	Толщина покрытия, мкм
Плазменная резка	43,4
Механическое снятие фаски	126
Исходная поверхность прокатки	129

Микроструктурные исследования показали, что фазовое строение цинкового покрытия на поверхностях образца с различной обработкой отличается. На поверхности плазменного реза в покрытии наблюдаются три фазовых слоя – столбчатая δ -фаза, ζ -фаза и η -фаза (рисунок 6.2а).

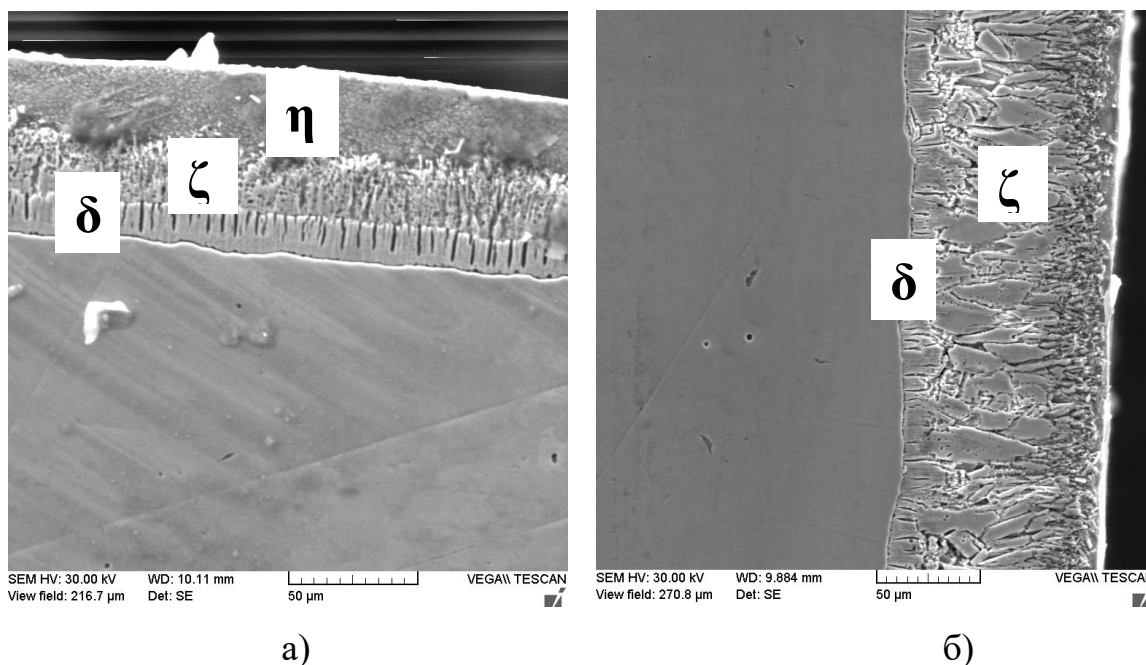
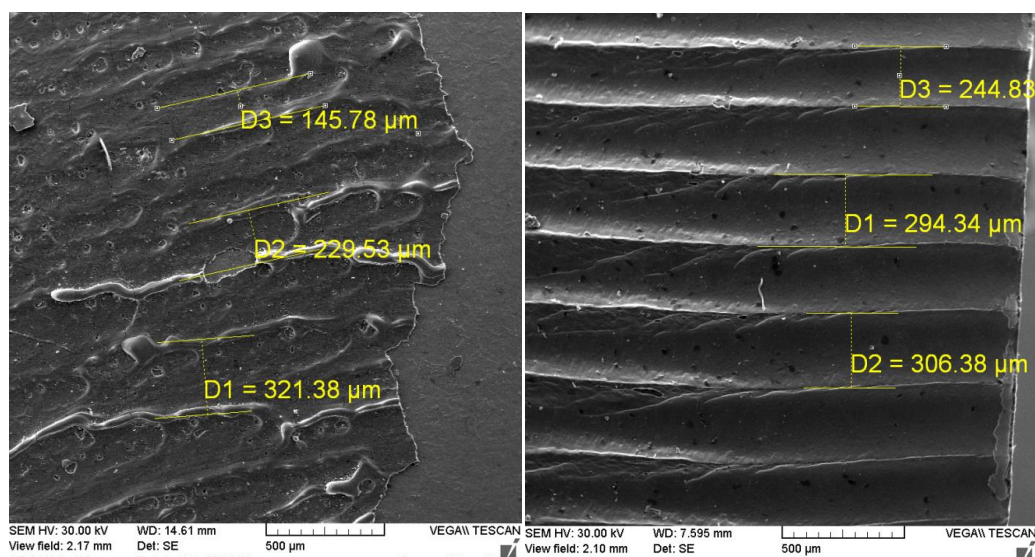


Рисунок 6.2 – Цинковое покрытия на различных поверхностях образца:

а) поверхность после плазменной резки, $\times 1000$; б) поверхность проката, $\times 1000$.

На поверхности стали, прошедшей прокатку, аналогично образцам после механической обработки, наблюдается покрытие, типичное для высококремнистой стали марки 09Г2С (содержание Si = 0,6 масс. %). Структура данного слоя на 80 % образована крупными кристаллитами ζ -фазы, остальная часть представлена δ -фазой (рисунок 6.2б). Было высказано предположение, что причинами изменения фазового состава покрытия, сопровождающегося снижением его толщины, могут служить как структурные перестройки в объёме стали, так и формирование плотных оксидных плёнок значительной толщины под действием высокотемпературного нагрева. С целью проверки данной гипотезы проведены исследования окисленной поверхности, а также анализ микроструктурных особенностей поверхностного слоя стали на поперечных шлифах.

Исследования показали, что на поверхности стали после плазменной и лазерной резки наблюдается характерный микрорельеф, обусловленный перемещением расплавленного металла под воздействием высокоэнергетического потока, а также присутствует слой оксидов (рисунок 6.3 а, б).



а)

б)

Рисунок 6.3 – Оксиды на поверхности образца:

а) после плазменной резки; б) после лазерной резки

Механическое снятие оксидов с поверхности стали не приводит к устранению эффекта уменьшения толщины покрытия. В то время как механическое снятие поверхностного слоя стали устраняет это явление и толщина покрытия увеличивается на 30% (таблица 6.2).

Таблица 6.2 - Толщина цинкового покрытия в зависимости от обработки поверхности

Обработка поверхности	Толщина покрытия
Плазменная резка, травление оксидов	64,5 мкм
Механическое снятие оксидов	64,7 мкм
Механическое снятие поверхностного слоя стали	98,5 мкм

Анализ микроструктуры поверхностного слоя металла в зоне, прилегающей к резу плазменной резки, выявил изменения структурного состояния, вызванные высокотемпературным нагревом и последующим быстрым охлаждением, — формирование закалённой структуры. Глубина этой закалённой зоны составляет примерно 120 мкм, а ширина зоны термического влияния - 380 мкм (рисунок 6.4).

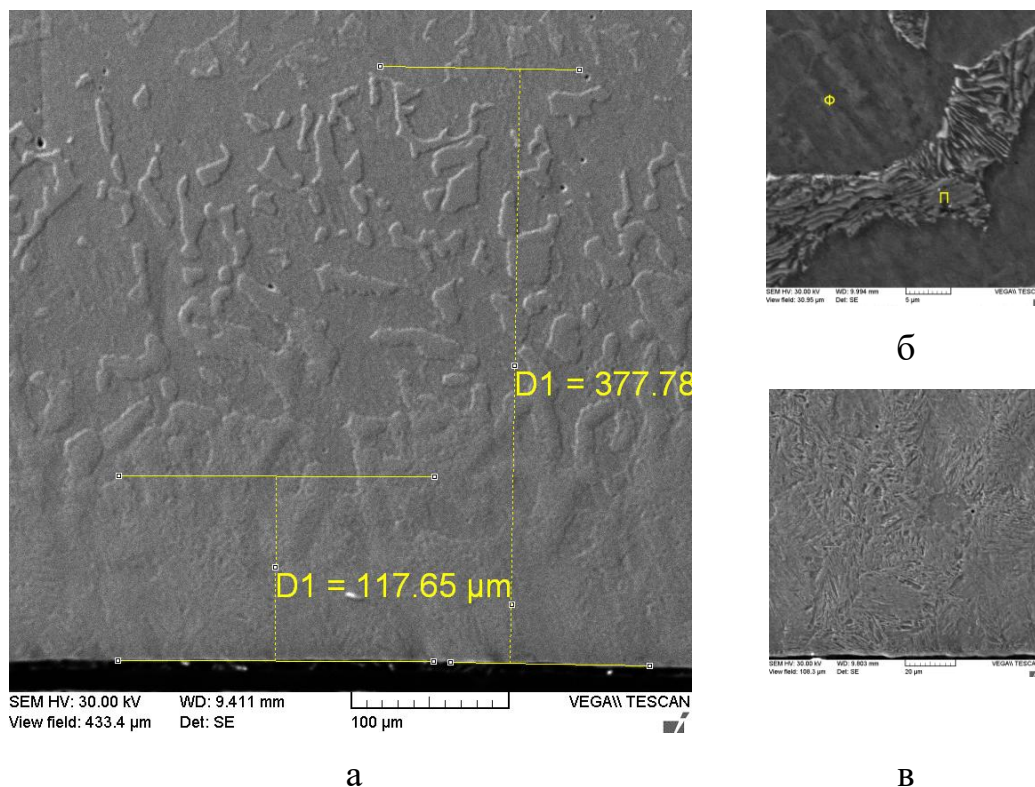


Рисунок 6.4 – Микроструктура зоны термического влияния после плазменной резки: а – общий вид, х500, б – основа, х7000, в – приповерхностная зона, х2000

В структуре стали после лазерной обработки также наблюдается постепенный переход от закалённой игольчатой морфологии (рисунок 6.5в) к феррито-перлитному строению (рисунок 6.5б). Однако протяжённость зоны термического влияния (ЗТВ) в данном случае оказывается меньшей, чем после плазменной резки, и составляет 140 мкм, при этом глубина закалённого слоя не превышает 55 мкм (рисунок 6.5а).

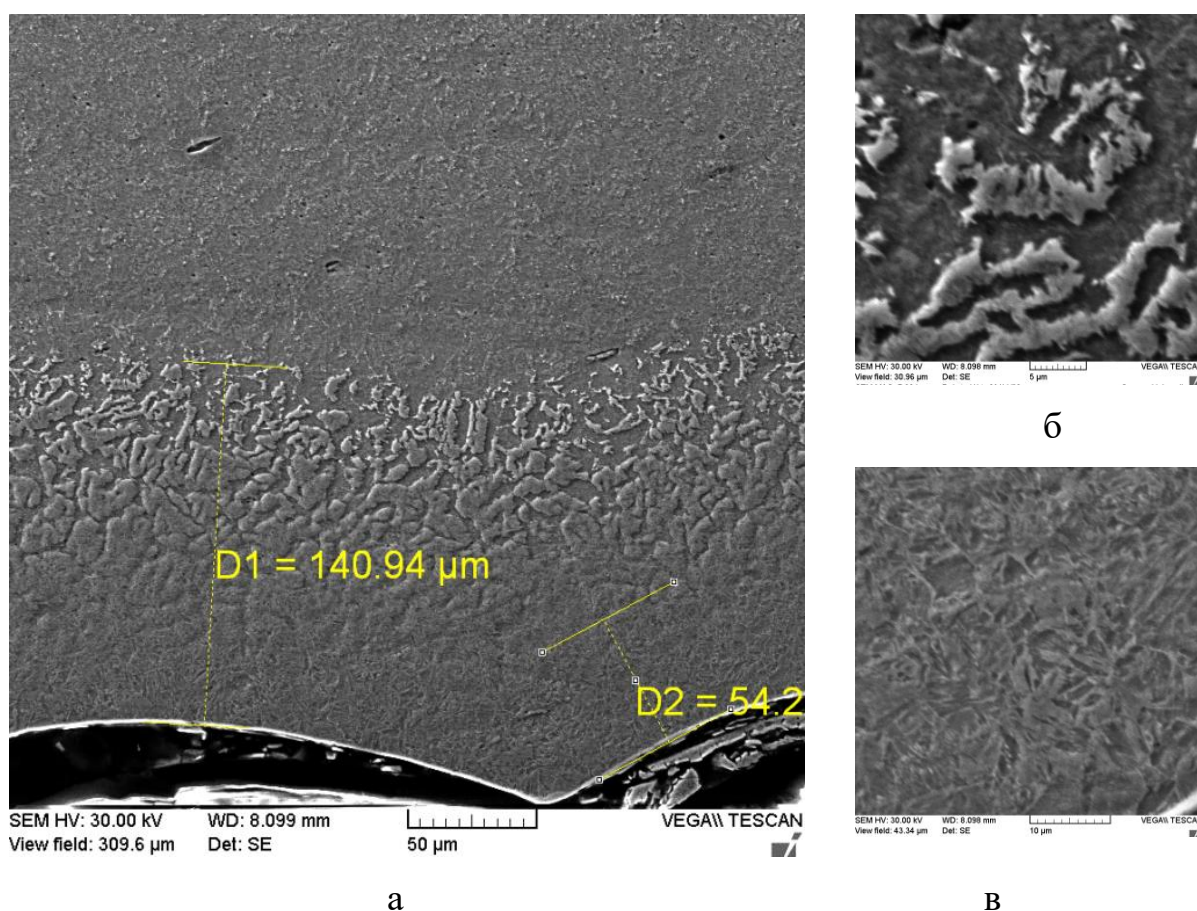


Рисунок 6.5 – Микроструктура зоны термического влияния после лазерной резки:

а – общий вид, x700, б – основа, x7000, в – приповерхностная зона, x5000

Интенсивный нагрев металла в зоне воздействия плазменной или лазерной струи, сопровождающийся последующим быстрым отводом тепла, инициирует процессы поверхностной закалки стали в области реза. Глубина формирующегося

упрочнённого слоя определяется степенью термического прогрева материала, которая, в свою очередь, зависит от энергетической интенсивности используемого источника. Именно поэтому после плазменной обработки глубина закалённой зоны оказывается более значительной по сравнению с лазерной резкой. Для количественной оценки глубины закалённого слоя были выполнены измерения микротвёрдости стали на поперечных шлифах с шагом от режущей кромки вглубь образца. Полученные результаты представлены на графике (рисунке 6.6).

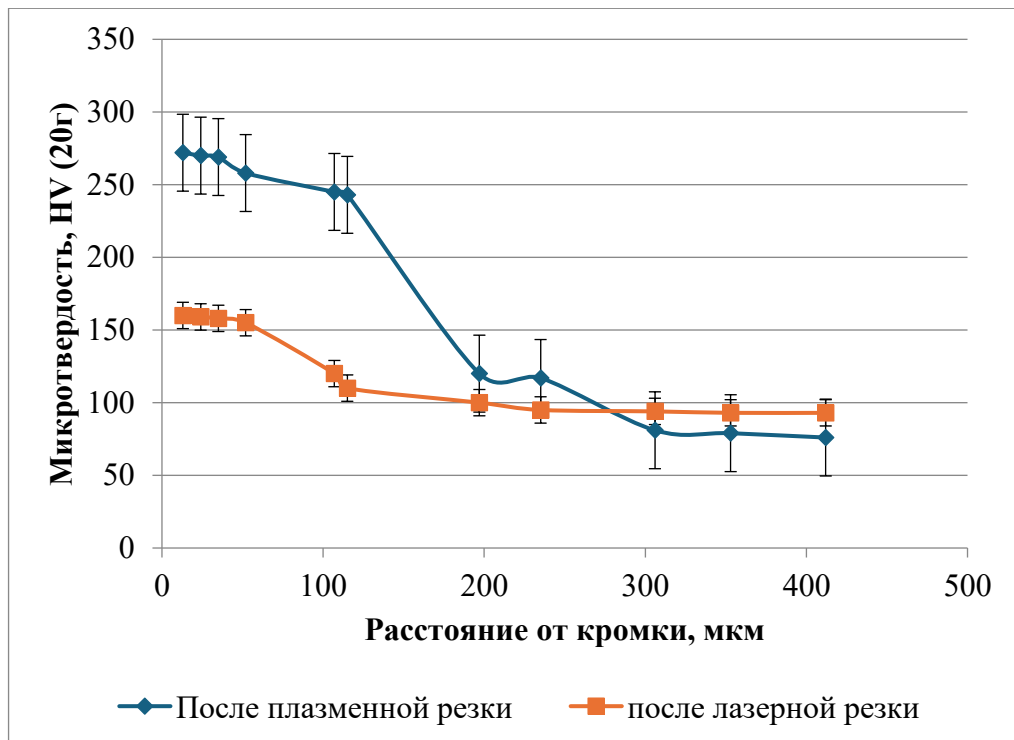


Рисунок 6.6 – Изменение микротвёрдости в поперечном сечении стали 09Г2С от кромки вглубь образца после плазменной и лазерной резки

Полученные результаты свидетельствуют, что в приповерхностной области плазменного реза на глубине до 120 мкм микротвёрдость закалённой зоны фиксируется на уровне около 260 HV (что соответствует 255 HB по шкале Бринелля). Данные значения характерны для мартенситной структуры, формирующейся в низкоуглеродистой стали с содержанием углерода 0,2 %, что подтверждает достижение полной поверхностной закалки. В случае лазерной резки аналогичный упрочнённый слой прослеживается на глубине до 55 мкм, однако его микротвёрдость составляет лишь около 160 HV (152 HB), что свидетельствует о

неполных закалочных превращениях. Подобное различие объясняется разницей в глубине прогрева кромки при использовании плазменного и лазерного источников, что, в свою очередь, определяет различные условия теплоотвода и, следовательно, неодинаковые скорости охлаждения поверхностного слоя. В процессе горячего оцинкования стальных изделий, обрезанных с применением высокоэнергетических методов (плазменной или лазерной резки), наличие мартенситной структуры на поверхности реза оказывает тормозящее влияние на взаимную диффузию железа и цинка на этапе формирования покрытия, что в итоге приводит к уменьшению его итоговой толщины.

6.2 Влияние поверхностной плазменной закалки на толщину покрытия

Снижение толщины цинкового покрытия на сталях с высоким содержанием кремния — это актуальная задача. Было предложено распространить случайно обнаруженный эффект от влияния закаленной структуры в зоне реза на толщину покрытия при последующем цинковании на все поверхности изделия. Для этого необходимо было специально обеспечить поверхностную закалку выбранных поверхностей стали. Были получены образцы стали 09Г2С ($\text{Si}=0,61$ масс. %) размером $100 \times 100 \times 25$ мм, одна поверхность которых была обработана на установке для поверхностной плазменной закалки УДГЗ-200.

Исследования показали, что микроструктура стали в поперечном сечении представляет собой мартенсит у поверхности, постепенно переходящий в феррито-перлитную структуру (рисунок 6.7).

Затем на данные образцы было нанесено горячее цинковое покрытие при температуре 450°C , время выдержки 2 минуты. Цинковое покрытие на закаленной поверхности стали имело глянцевый блеск, в то время как на образце без термической обработки покрытие имеет матовые и разнотонные пятна (рисунок 6.8).

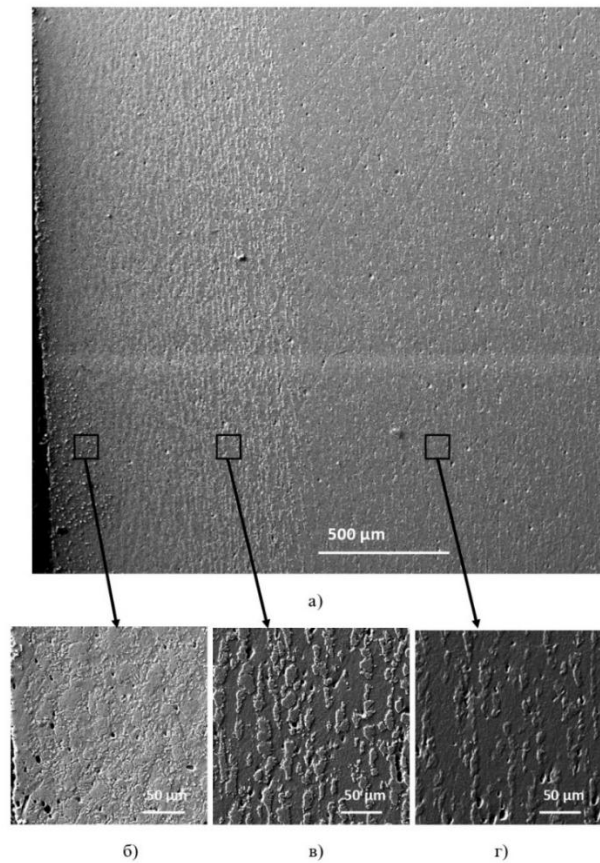


Рисунок 6.7 - Микроструктура образца после плазменной закалки:

а – общий вид, х100, б – мартенсит закалки, х1000,
в – структура неполной закалки, х1000, г – феррито-перлитная структура, х1000



а)

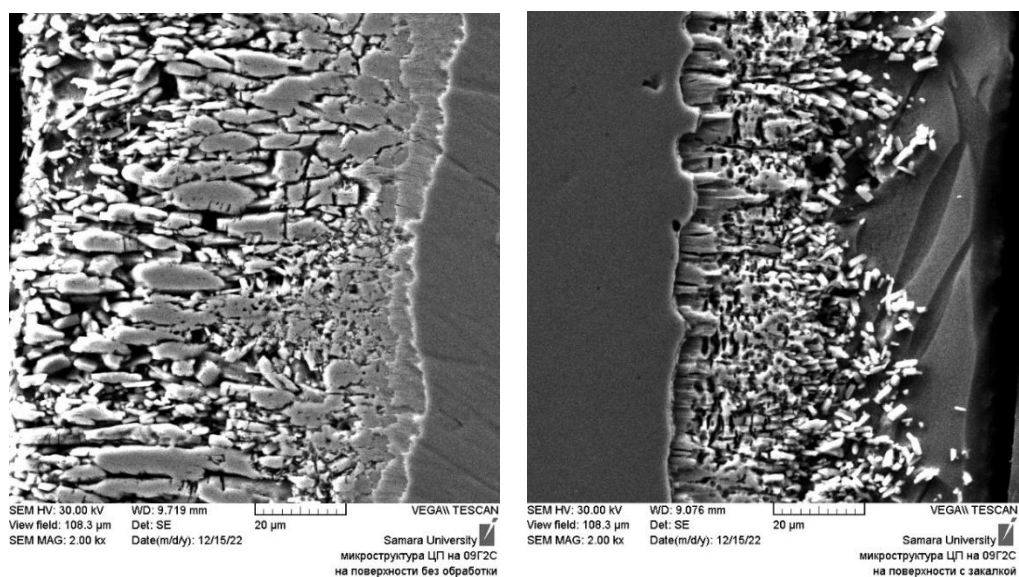


б)

Рисунок 6.8 - Поверхность покрытия на стали 09Г2С после горячего цинкования:

а) поверхность после плазменной закалки; б) на необработанной поверхности

Наблюдаемые различия во внешнем виде поверхности покрытия обусловлены разницей их микроструктурного строения (рисунок 6.9).



а)

б)

Рисунок 6.9 - Микроструктура цинкового покрытия образца из стали 09Г2С, х2000:

а) без обработки, б) после плазменной закалки

Установлено, что на образцах, не подвергавшихся термической обработке, в составе покрытия отсутствует η -фаза, образованная чистым цинком, что придаёт поверхности матовый оттенок (рисунок 6.9а). Напротив, на поверхности с предварительной плазменной закалкой фиксируется наличие всех трёх основных фаз, включая η -фазу, которая и обуславливает характерный блеск покрытия (рисунок 6.9б).

Влияние термической обработки стальной поверхности на толщину образующегося цинкового покрытия приведено на рисунке 6.10.

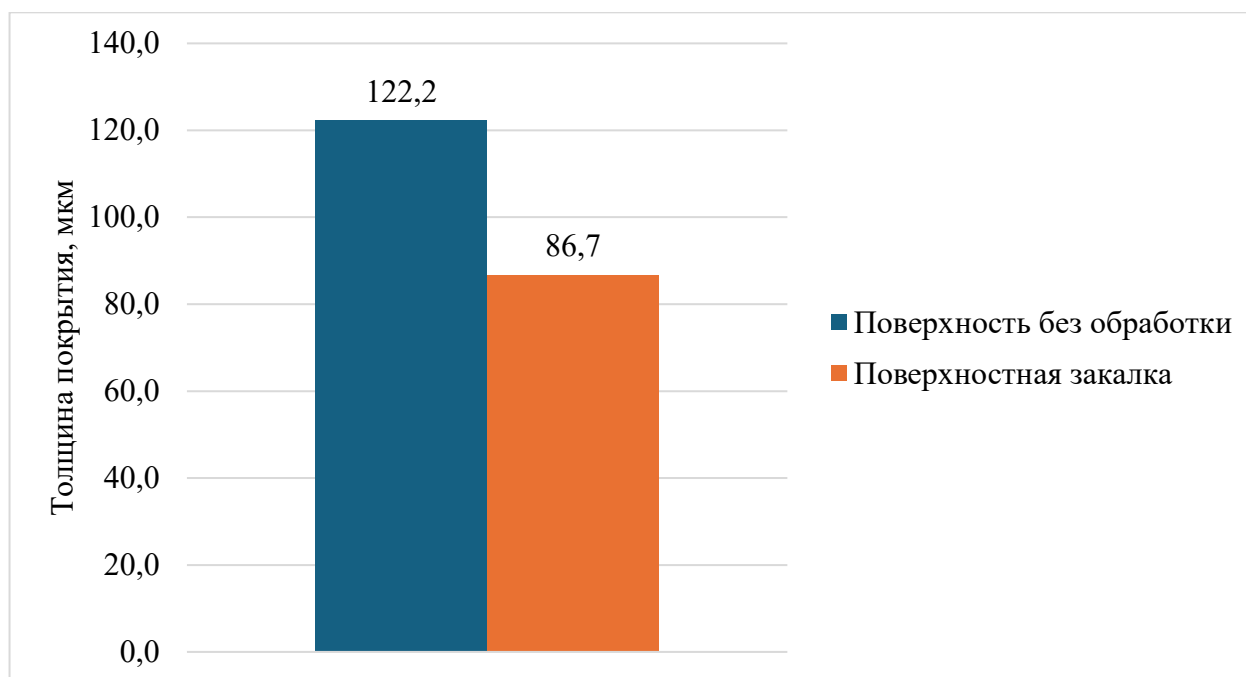


Рисунок 6.10 - Влияние термической обработки поверхности стали 09Г2С на толщину цинкового покрытия

Установлено, что поверхностная закалка стали позволяет снизить толщину цинкового покрытия на 30% за счет изменения соотношения фаз в покрытии. В случае, когда приповерхностный слой стали после закалки приобретает мартенситную структуру, наблюдается подавление роста ζ -фазы в процессе цинкования. В результате в структуре покрытия фиксируется наличие поверхностной η -фазы, что типично для сталей с низким содержанием кремния. Следовательно, мартенситный слой выполняет роль диффузионного барьера, препятствующего миграции кремния из объема стали к межфазной границе, а значит, ограничивающего его влияние на формирование ζ -фазы и её морфологию в цинковом покрытии.

Таким образом, применение предварительной плазменной закалки поверхности представляет собой эффективный технологический приём, позволяющий целенаправленно регулировать как структурные характеристики, так и толщину цинкового покрытия на обработанной поверхности [333].

6.3 Влияние объемной закалки на толщину покрытия

Исследование влияния предварительной объемной закалки на толщину и микроструктуру покрытия, образующегося при последующем горячем цинковании, проводилось на образцах из стали 09Г2С.

Режим предварительной закалки и способ охлаждения определяли согласно марочнику, температура составила 920 °С, выдержка 30 мин, охлаждение в воде. После закалки образцы были подвергнуты горячему цинкованию при температуре 450 °С, время выдержки 2, 4, 6 минут, внешний вид образцов представлен на рисунке 6.11.

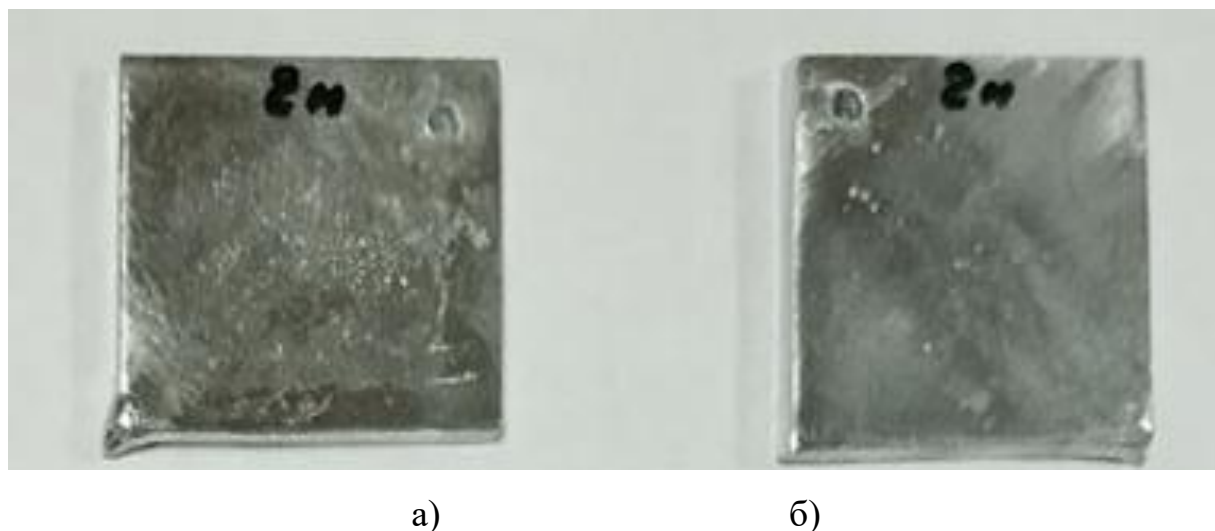


Рисунок 6.11 – Внешний вид образцов из стали 09Г2С после цинкования:
а) предварительно закаленный, б) незакаленный.

Визуальная оценка покрытия показала, что на незакаленных образцах равномерное покрытие матовое, что характерно для высококремнистой стали 09Г2С, а на закаленных образцах покрытие блестящее, глянцевое.

Микроструктурные исследования покрытия позволили установить, что на незакаленных образцах в покрытии присутствуют δ -фаза и ζ фаза в соотношении 5% δ - и 95% ζ -фазы, что характерно для высококремнистых сталей (рисунок 6.12).

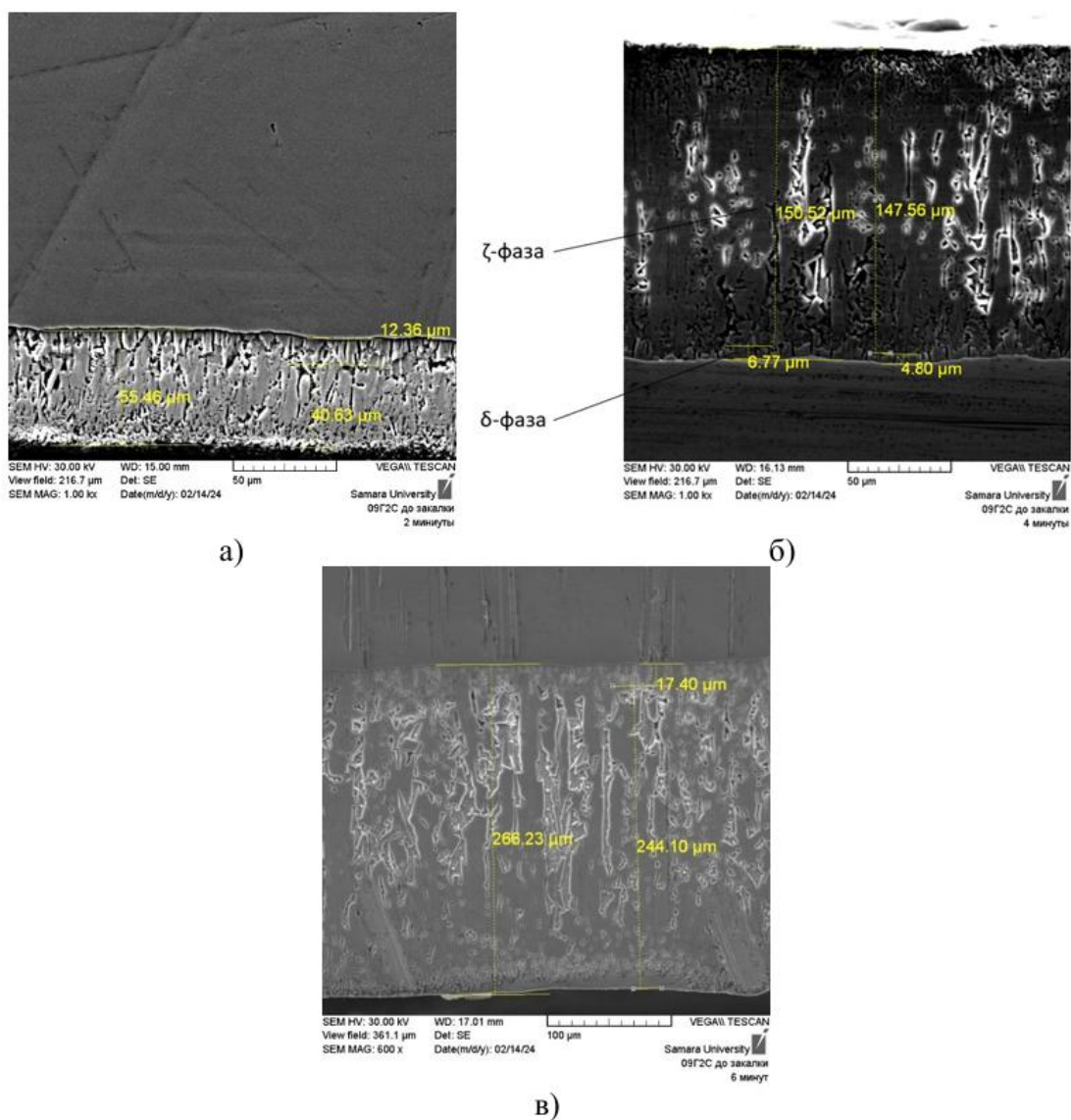


Рисунок 6.12 – Микроструктура цинкового покрытия на стали 09Г2С без термообработки, время цинкования: а) 2 минуты; б) 4 минуты; в) 6 минут

На закаленных образцах в микроструктуре покрытия наблюдаются 25% δ -фазы, 45% ζ - фазы и 30% η -фазы, что обычно встречается только на малокремнистых сталях (рисунок 6.13).

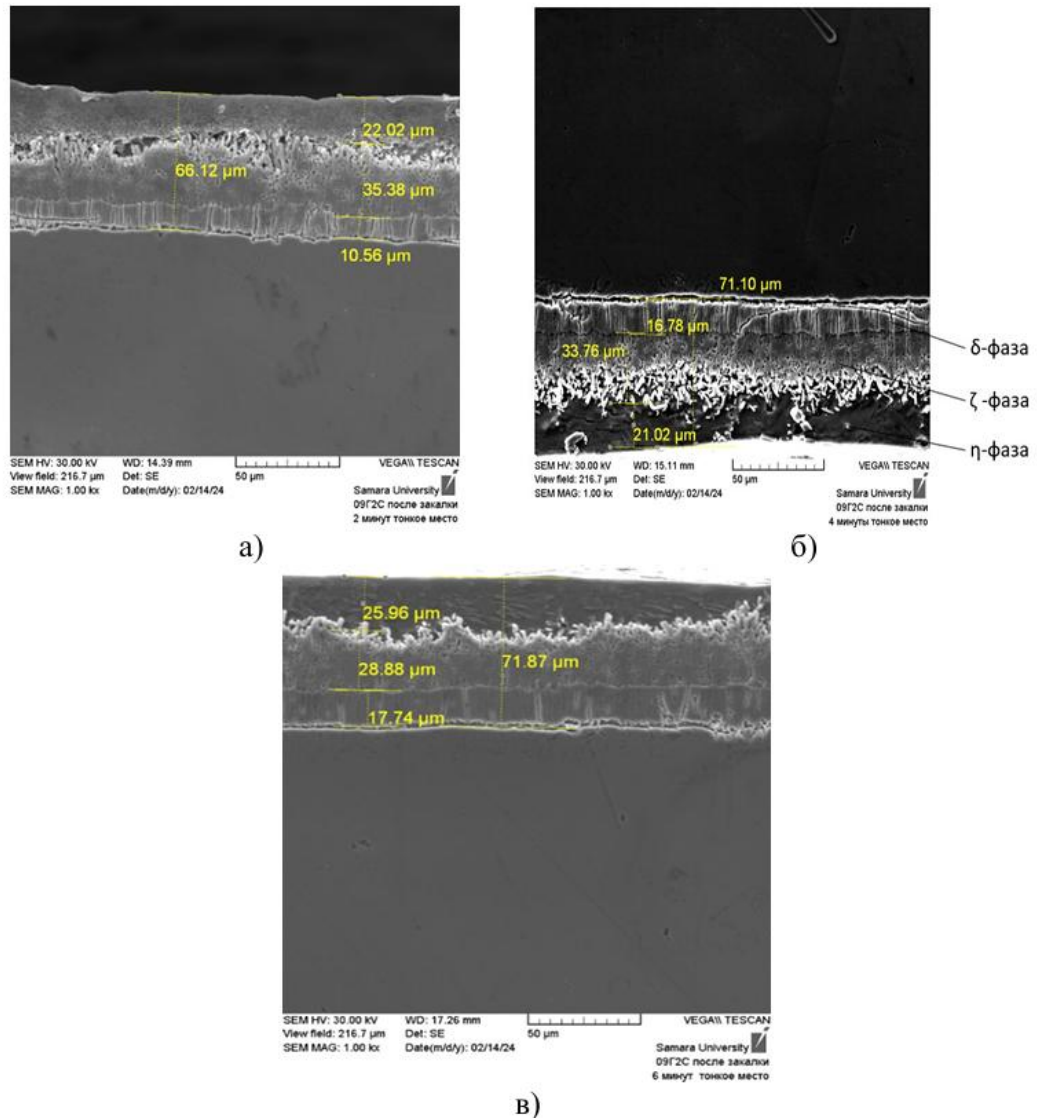


Рисунок 6.13 – Микроструктура цинкового покрытия на стали 09Г2С после закалки, время цинкования: а) 2 минуты; б) 4 минуты; в) 6 минут

Таким образом, объемная закалка стали перед горячим цинкованием влияет на структуру и толщину цинкового покрытия на сталях с повышенным содержанием кремния.

6.4 Влияние предварительной закалки стали на коэффициент взаимной диффузии при образовании покрытия

Влияние времени выдержки стали в цинковом расплаве на рост общей толщины покрытия и его фаз на закаленных и незакаленных образцах из стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) представлено в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Толщина покрытия и отдельных фаз у закаленных и незакаленных образцов из стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) после цинкования при 450 °С

Время цинкования, мин	Общая толщина, мкм	Толщина δ -фазы, мкм	Толщина ζ -фазы, мкм
Незакаленные образцы			
2	103	16,9	68
4	161	22	148
6	255	27	245
Закаленные образцы			
2	53,7	10,6	35,4
4	100	12,9	56,2
6	129	21,7	63

При увеличении времени выдержки незакаленных образцов из стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) в цинковом расплаве с 2 до 6 минут толщина цинкового покрытия возрастает в 5 раз, причем в основном за счёт ζ -фазы, толщина δ -фазы практически не изменяется.

На закаленных образцах из стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) при увеличении времени выдержки образцов в цинковом расплаве с 2 до 6 минут общая толщина цинкового покрытия увеличивается только в 2 раза, наибольший рост наблюдается так же у ζ -фазы.

Расчет эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для δ -фазы и ζ -фазы проводили по формуле (2.13), результаты приведены в таблице 6.4 и на рисунке 6.14.

Таблица 6.4 – Расчетные данные эффективного коэффициента взаимной диффузии $\tilde{D}$ для δ -фазы и ζ -фазы покрытия на закаленных и незакаленных стальных образцах

Время цинкования, сек	Эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$, мкм ² /с			
	Незакаленная сталь		Закаленная сталь	
	δ -фаза	ζ -фаза	δ -фаза	ζ -фаза
120	0,28	6,75	0,1	1,81
240	0,29	15,2	0,12	2,27
360	0,35	27,6	0,13	2,04

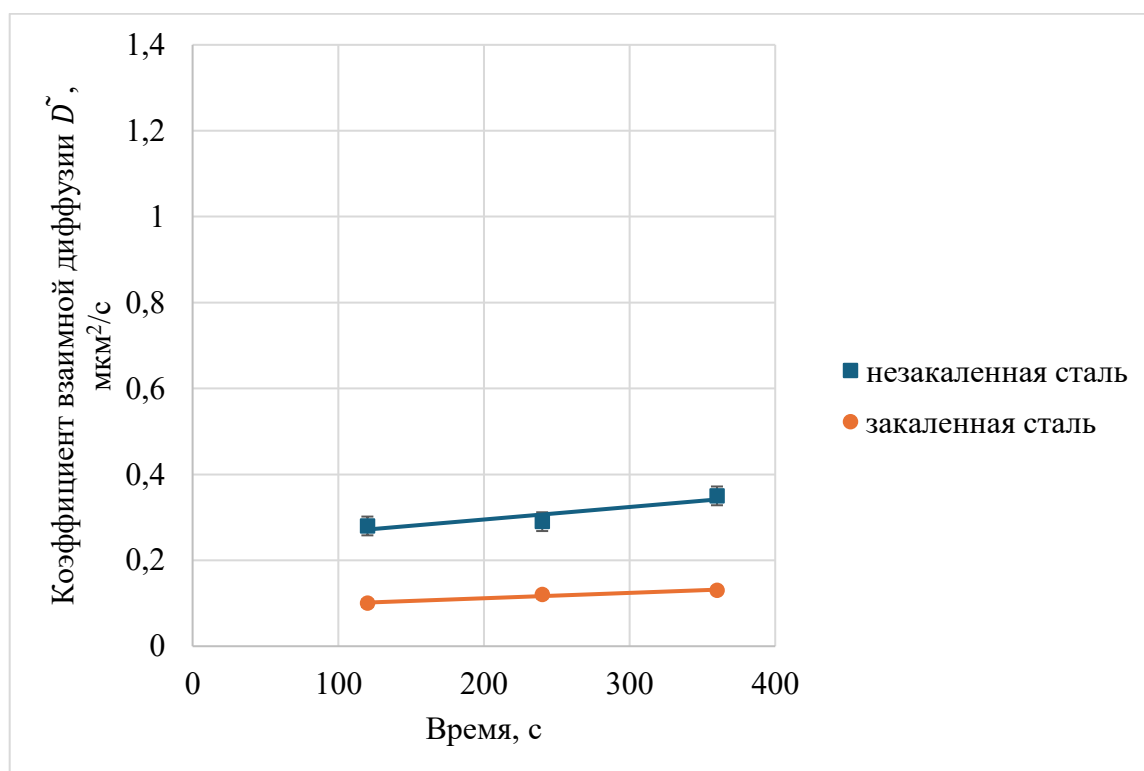


Рисунок 6.14 – Влияние предварительной закалки стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) на эффективный коэффициент взаимной диффузии при формировании δ -фазы

Установлено, что время выдержки в расплаве не ускоряет рост δ -фазы покрытия как на незакаленных, так и на закаленных образцах. Эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ для δ -фазы на незакаленных образцах составил около $0,3 \text{ мкм}^2/\text{с}$, а на закаленных образцах в 2 раза меньше – $0,12 \text{ мкм}^2/\text{с}$.

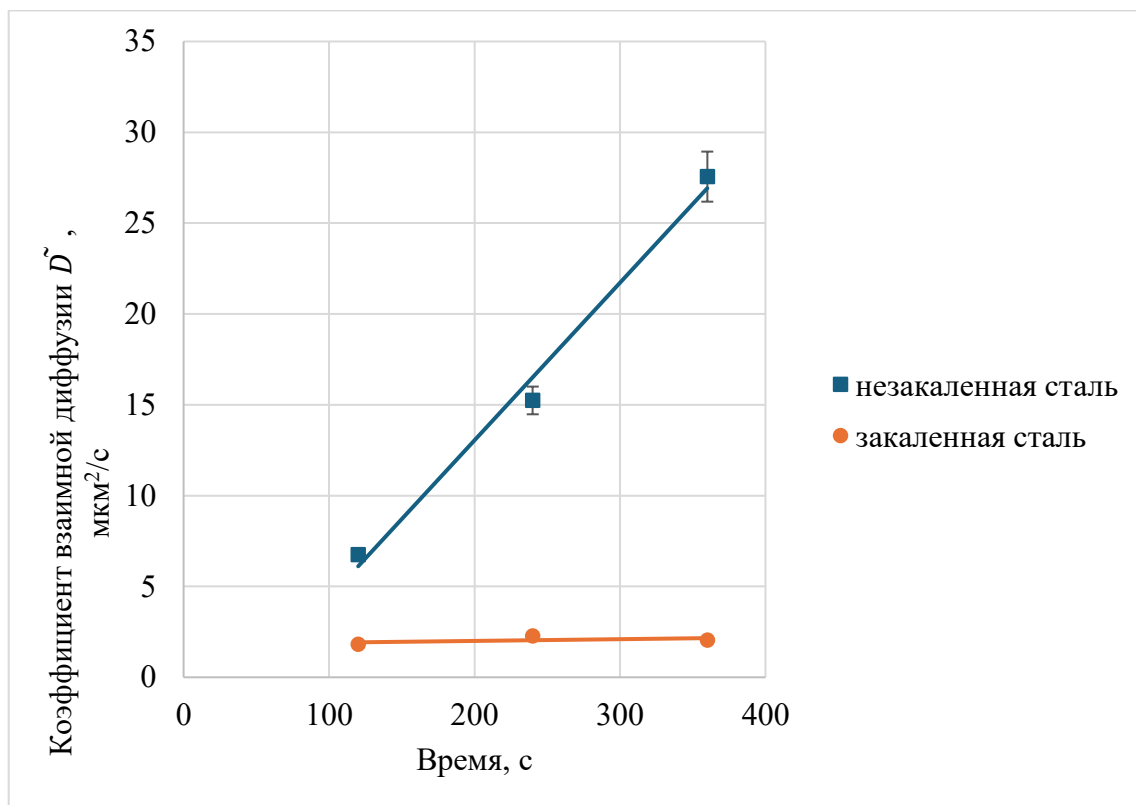


Рисунок 6.15 – Влияние предварительной закалки стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) на эффективный коэффициент взаимной диффузии при формировании ζ -фазы

Исследования показали, что предварительная закалка стали перед горячим цинкованием сильно подавляет рост ζ -фазы, уменьшает эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ в 3 раза до $1,8 \text{ мкм}^2/\text{с}$ при времени выдержки 2 минуты и делает его нечувствительным к увеличению времени выдержки, что характерно для малокремнистых сталей (рисунок 6.15). Совокупность этих признаков свидетельствует о том, что мартенситный приповерхностный слой выступает барьером для кремния на границе сталь-расплав.

Таким образом, мартенситный слой, формирующийся на поверхности стали, выполняет функцию структурного диффузионного барьера для кремния, мигрирующего из внутренних объёмов металла, что, в свою очередь, определяет

кинетику роста и морфологические характеристики ζ -фазы в цинковом покрытии. На предложенный способ регулирования толщины покрытия получен патент [334].

6.5 Выводы по главе 6

1. Выявлено, что толщина и морфология цинкового слоя, формирующегося на высококремнистой стали марки 09Г2С ($\text{Si} = 0,60$ мас. %), обусловлены структурным состоянием её поверхности. На исходных образцах, не подвергавшихся термической обработке и имеющих феррито-перлитную структуру, формируется грубый матовый слой цинка с сильно развитой ζ -фазой, что типично для сталей с высоким содержанием кремния.
2. В случае, когда поверхностный слой стали представлен мартенситной структурой, развитие ζ -фазы заметно замедляется, а в составе покрытия преимущественно фиксируется η -фаза, что соответствует поведению низкокремнистых марок сталей. Следовательно, это согласуется с барьерным действием мартенситного слоя, препятствующего выходу кремния из объёма стали и тем самым воздействующего на формирование ζ -фазы в цинковом покрытии.
3. Обнаружено, что предварительная закалка стали перед горячим цинкованием сильно подавляет рост ζ -фазы, уменьшает эффективный коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}$ в 3 раза до $1,8 \text{ мкм}^2/\text{с}$ при времени выдержки 2 минуты и делает его нечувствительным к увеличению времени выдержки, что характерно для малокремнистых сталей.
4. На основании полученных результатов оформлен патент Российской Федерации № 2856884, касающийся способа подготовки поверхности сталей с содержанием кремния в интервале $0,5\text{--}1,0$ мас. % перед операцией горячего оцинкования, предусматривающего плазменную или лазерную поверхностную закалку. Данный метод позволяет снизить толщину покрытия на $30\text{--}50$ % благодаря регулированию диффузионных потоков кремния через приповерхностный мартенситный слой.

7 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЦИНКОВАНИЕ СТАЛЕЙ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

Как уже отмечалось в главе 1.5, перспективным направлением для контроля роста толщины покрытия является высокотемпературное цинкование при температурах расплава более 530 °С. Исследования возможности применения данной технологии для цинкования изделий с резьбой фрагментированы и не полны. На данный момент на крепежных изделиях наиболее распространены гальванические цинковые покрытия и цинк-ламельные покрытия [335]. Однако горячее цинкование метизов обеспечивает куда более высокий уровень коррозионной стойкости [336]. Для цинкования крепежных изделий обычно используются керамические ванны, что позволяет использовать высокотемпературный диапазон для расплава. Особые свойства высокотемпературного цинкового покрытия такие как повышенная твердость и износостойкость могут стать преимуществом для крепежных изделий [337]. Однако необходимо контролировать возможное снижение предела текучести, предела прочности и твердости высокопрочных сталей, вызванное воздействием высокой температуры при горячем цинковании [128,129,338-340]. Дополнительную опасность представляет водородное охрупчивание высокопрочной стали, вызванное предварительным травлением в соляной кислоте перед горячим цинкованием [341-343]. Кроме того, горячее цинкование может повлиять на усталостные характеристики болтовых соединений [344]. Также необходимо изучение эксплуатационных свойств высокотемпературного цинкового покрытия, имеющих важное значение для крепежных изделий, например, таких как коэффициент трения, момент затяжки, свинчиваемость.

7.1 Влияние высокотемпературного горячего цинкования на твердость стальной основы болтов

Воздействие высокой температуры цинкового расплава 450 °С на закаленную сталь может привести к ее отпуску и соответственно к снижению твердости и прочности изделий.

Исследования показали, что после горячего цинкования твердость стали для крепежных изделий класса прочности 5.8 остается в пределах нормы 152–238 НВ по ГОСТ 1759.4–87, а для изделий класса прочности 8.8 воздействие температуры расплава приводит к снижению твердости стали до 181–238 НВ, что соответствует классу 6.6–6.8 (рисунок 7.1).

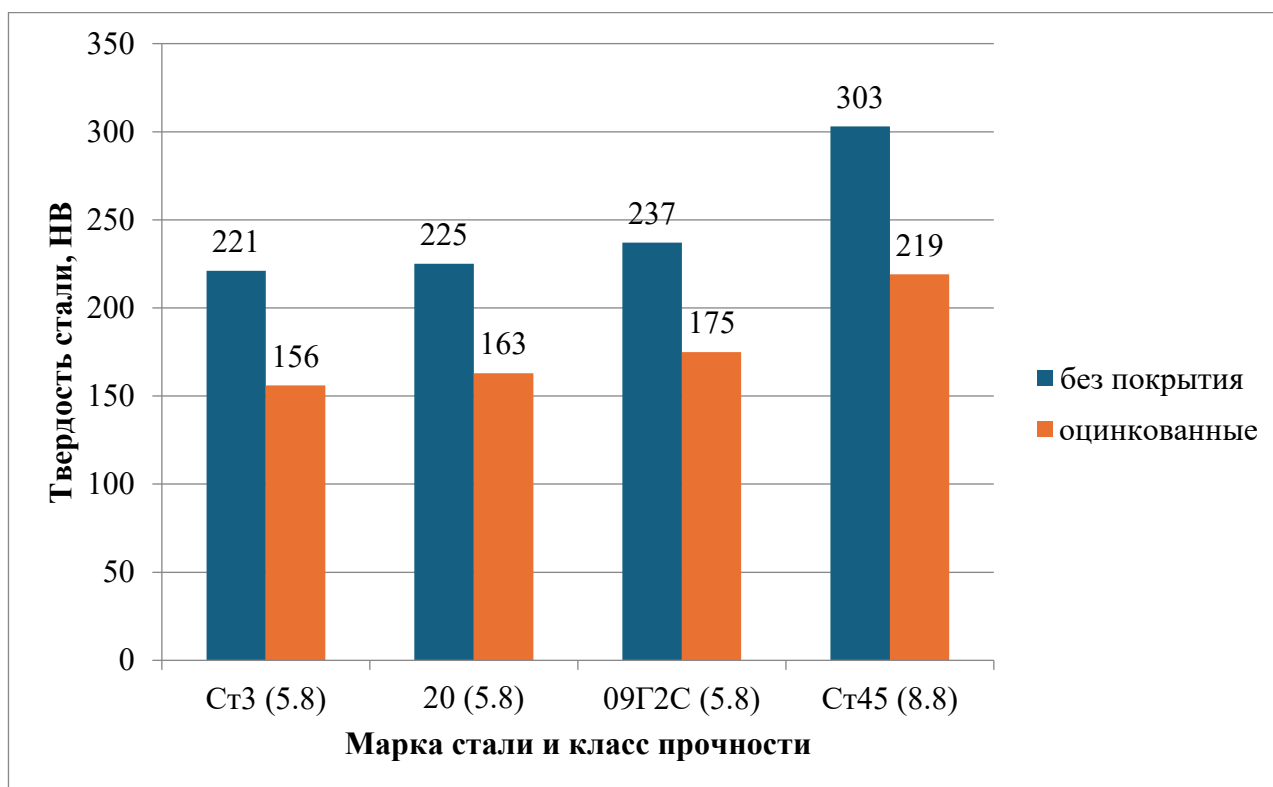


Рисунок 7.1 – Изменение твердости стальной основы болтов в результате горячего цинкования, $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки 80 с

Следовательно, нежелательно использовать высокотемпературное цинкование для болтов класса прочности 8.8 и выше.

7.2 Влияние температуры цинкования на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния

До настоящего времени данные о влиянии температуры цинкования на толщину покрытия были разрознены. В стандартном интервале температур 450–470 °С исследования более полны и проводились для сталей с различным содержанием кремния. В высокотемпературном диапазоне 530–560 °С сведения об изменении толщины покрытия приводились только для малокремнистых сталей и стали 09Г2С, о чем более подробно описано в 1 главе.

В настоящем исследовании были проведены исследования по влиянию температуры цинкового расплава в диапазоне температур 450–550 °С (время выдержки 80 секунд) на толщину покрытия на сталях всех категорий по содержанию кремния. Результаты представлены на рисунке 7.2.

Установлено, что для каждой категории стали в данном диапазоне температур цинкования наблюдается максимум толщины покрытия [345].

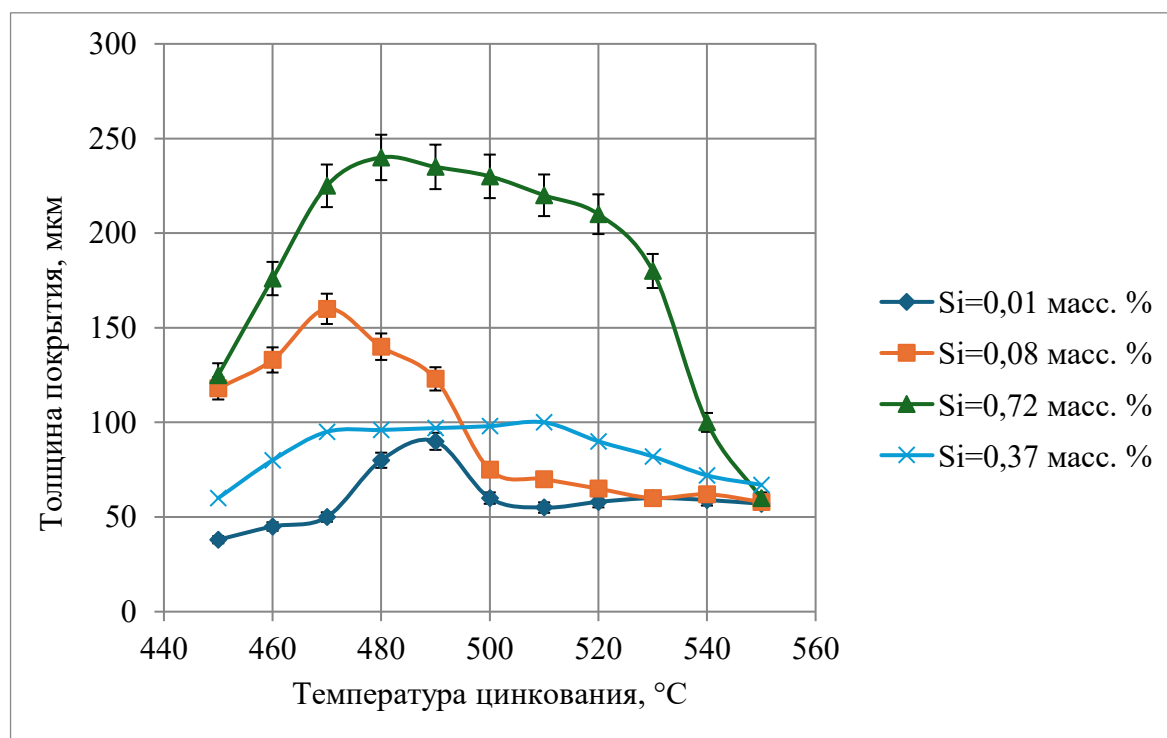


Рисунок 7.2 – Зависимость толщины покрытия от температуры цинкования для сталей с различным содержанием кремния, $\tau=80$ с.

Для низкокремнистой стали марки СтЗкп ($\text{Si} = 0,01$ масс. %) в интервале температур 450–470 °С зафиксирован незначительный рост толщины покрытия — с 40 до 60 мкм; при 490 °С наблюдается максимальное значение, достигающее 90 мкм, после чего толщина снижается до 50 мкм в диапазоне 510–540 °С. На реакционной стали СтЗсп ($\text{Si} = 0,08$ масс. %) максимум толщины соответствует 470 °С, тогда как в интервале 510–550 °С она уменьшается до минимальных значений, составляющих около 70 мкм. Для стали 20 ($\text{Si} = 0,37$ масс. %) отмечено плавное повышение толщины с 60 мкм при 450 °С до 100 мкм в области 470–510 °С с последующим снижением до 60–70 мкм при температурах 530–550 °С. На высококремнистой стали 09Г2С ($\text{Si} = 0,72$ масс. %) наблюдается наиболее интенсивный рост: толщина достигает максимального значения 240 мкм в интервале 470–520 °С, затем резко снижается до 100 мкм при 540 °С и до 60 мкм при 560 °С.

Таким образом, для всех исследованных марок стали минимальные значения толщины цинкового покрытия обеспечиваются в температурном диапазоне расплава 530–560 °С.

7.3 Влияние температуры цинкования на микроструктуру покрытия

Установлено, что микроструктурное строение цинкового покрытия, сформированного при температуре расплава свыше 530 °С, является однотипным для всех исследованных марок стали. В качестве иллюстрации типичной микроструктуры на рисунке 7.3 представлены микрофотографии поверхности и поперечного сечения покрытия на резьбе болтов из стали 20, полученные при температурах 480 °С, 530 °С и 560 °С.

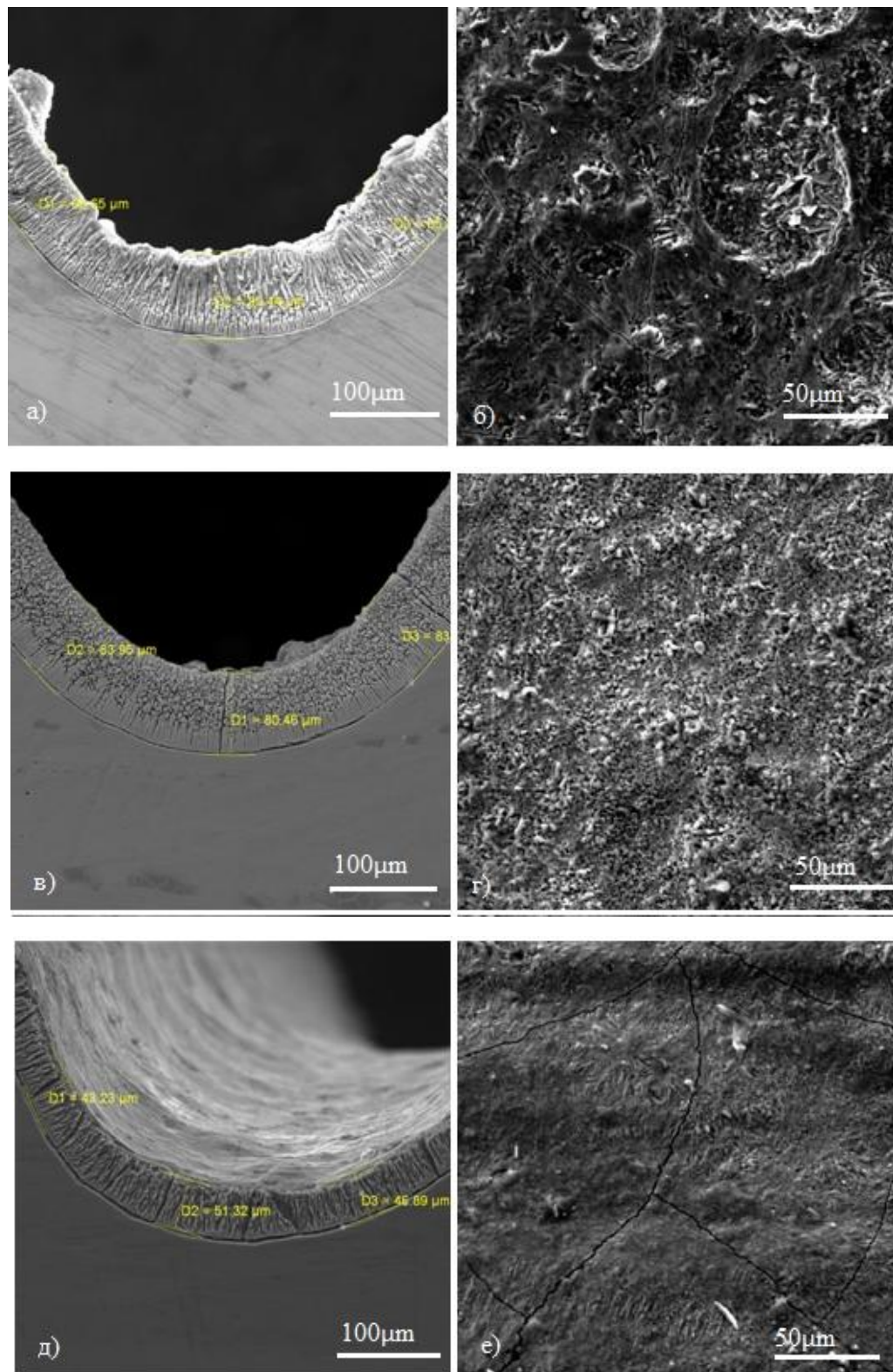


Рисунок 7.3 - Цинковое покрытие на резьбе болта из стали 20, $\tau=80$ сек:

- а) микроструктура, $T=480^{\circ}\text{C}$; б) поверхность, $T=480^{\circ}\text{C}$;
 в) микроструктура, $T=530^{\circ}\text{C}$; г) поверхность, $T=530^{\circ}\text{C}$;
 д) микроструктура, $T=560^{\circ}\text{C}$; е) поверхность, $T=560^{\circ}\text{C}$.

Было установлено, что с повышением температуры цинкования изменяется фазовое строение покрытия. Для идентификации фаз покрытия проводили рентгенофазовый анализ поверхности покрытия, дифрактограммы представлены на рисунке 7.4.

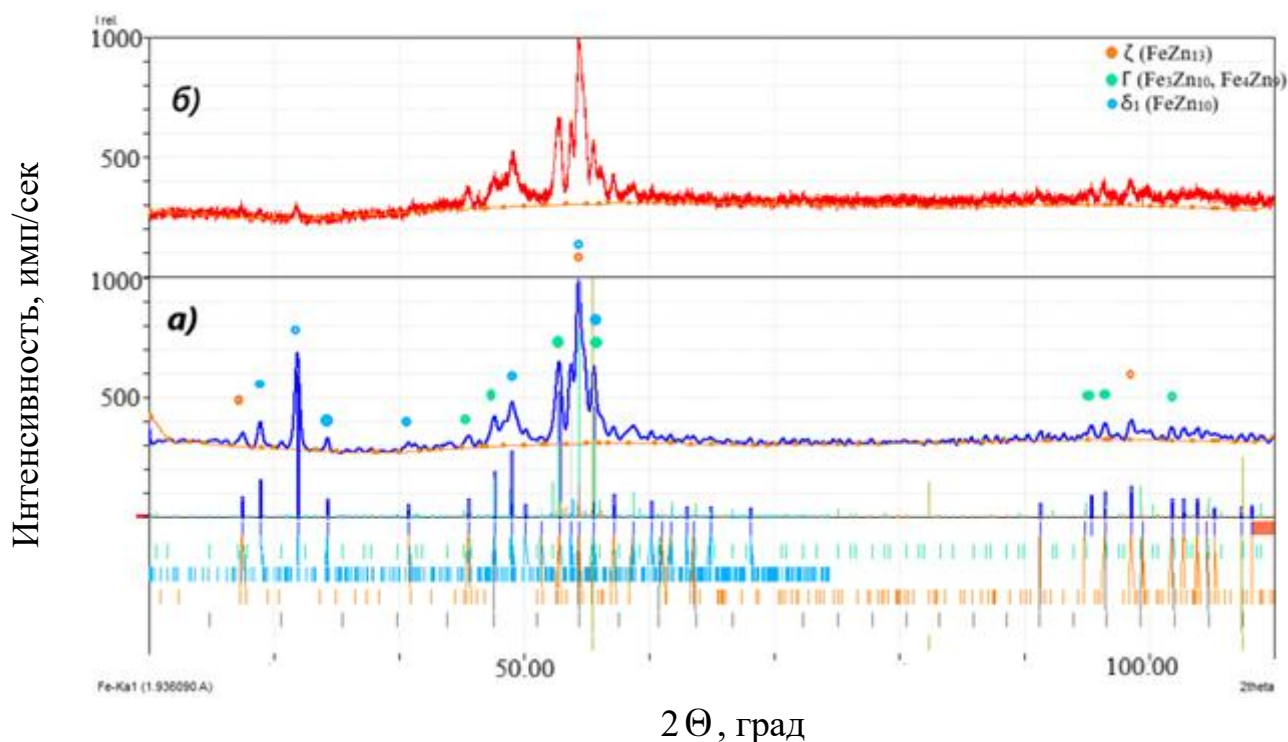


Рисунок 7.4 – Дифрактограммы с поверхности покрытия:

а) температура цинкования 530 °С; б) температура цинкования 480 °С ($\tau=80$ сек)

С использованием рентгенофазового анализа выявлено, что при температуре 530 °С происходит существенное увеличение объёмной доли Г-фазы на фоне почти полного исчезновения ζ-фазы. ЭДС-анализ позволил провести количественную оценку фазового распределения по сечению; полученные данные систематизированы в таблицах 7.1 и 7.2.

Таблица 7.1 – ЭДС-анализ структурных составляющих в поперечном сечении покрытия, полученного при 480 °С, масс. %

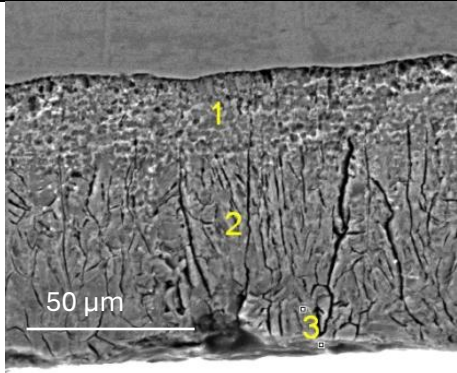
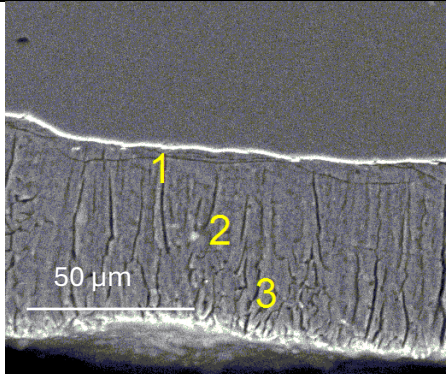
	Точка анализа	Al	Fe	Zn	Итог	Фаза
	1	0.94	13.74	85.32	100.00	Γ ₁ -фаза
	2	0.95	9.89	89.16	100.00	δ-фаза
	3	0.91	9.80	89.29	100.00	δ-фаза

Таблица 7.2 – ЭДС-анализ структурных составляющих в поперечном сечении покрытия, полученного при 530 °С, масс. %

	Точка анализа	Al	Fe	Zn	Итог	Фаза
	1	0.65	15.38	83.97	100.00	Γ1-фаза
	2	0.52	12.35	87.13	100.00	δ+Γ1-фаза
	3	0.87	11.69	87.44	100.00	δ+Γ1-фаза

Для интерпретации результатов рентгенофазового анализа были привлечены данные ЭДС-анализа, сопоставленные с эталонными областями гомогенности фаз системы Fe–Zn, установленными для равновесных условий на чистом железе (таблица 7.3). Это позволило существенно уточнить фазовую принадлежность наблюдаемых структурных составляющих.

Таблица 7.3 - Области гомогенности некоторых фазовых составляющих в Fe-Zn сплавах [75]

Фаза	Соединение	Fe (масс. %)
η	Zn	0,03
ζ	FeZn ₁₃	6,17

δ_{lp}	$FeZn_{10}$ $/Fe_{13}Zn_{126}$	7,87/8,09
δ_{lk}	$FeZn_7$	10,87
Γ_1	Fe_5Zn_{21}	16,9
	$FeZn_4$	17,6
	$Fe_{11}Zn_{40}$	19,02
Γ	Fe_3Zn_{10}	20,4
	$FeZn_3$	22,16
	Fe_4Zn_9	27,52

Таким образом, с помощью рентгенофазового анализа и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа установлено, что фазовый состав покрытия, полученного при 530 °С, представляет собой смесь (δ + Γ)-фаз. Это соответствует диаграмме состояния Fe-Zn и объясняется тем, что при температуре выше 530 °С ζ -фаза не образуется.

7.4 Влияние температуры цинкования на свойства покрытия на крепежных изделиях

При использовании цинковых покрытий на крепежных изделиях с резьбой необходимо учитывать требования условий их эксплуатации. На момент затяжки в болтовом соединении могут оказывать влияние такие свойства как коэффициент трения, твердость, шероховатость поверхности [327-330]. При соединении деталей с разным покрытием важна стойкость к контактной гальванической коррозии.

Микроструктурный анализ показал, что средняя пористость цинкового покрытия, полученного при температуре 530 °С, времени 120 сек составляет 1,7%, средний размер пор – 1 мкм (рисунок 7.5а).

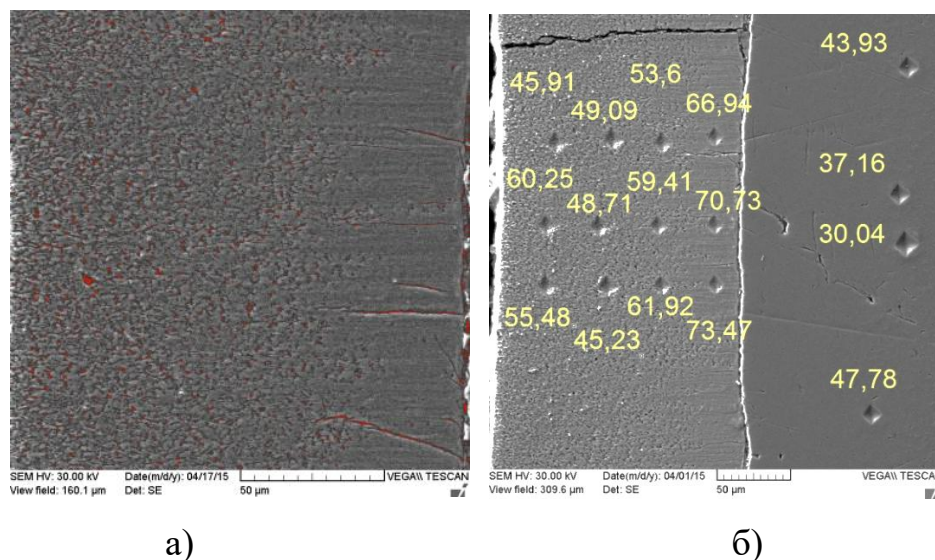


Рисунок 7.5 – Поперечное сечение цинкового покрытия на 09Г2С (0,767 масс. % Si), $T=530\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=2$ мин, результаты измерений:

а) пористость; б) микротвердость

Микротвердость покрытия в поперечном сечении имеет значения 45-61 $\text{HV}_{0.02}$ (рисунок 7.5б).

Сравнительный анализ свойств цинковых покрытий на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), полученных при температуре цинкования $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $530\text{ }^{\circ}\text{C}$, приведен в таблице 7.4.

Таблица 7.4 - Свойства цинковых покрытий на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), полученных при температурах $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $530\text{ }^{\circ}\text{C}$

Свойство	Температура цинкования	
	450°C	530°C
Микротвердость поверхности, $\text{HV}_{0.02}$	30–36	45-60
Шероховатость, R_a , мкм	0,84	1,2
Коэффициент трения	0,134	0,126
Стационарный потенциал относительно водородного электрода, В	-0,73	-0,63

По результатам измерений твёрдости высокотемпературные покрытия (530 °С) превосходят традиционные (450 °С), что позволяет предположить их более высокую стойкость к изнашиванию и деформации. При этом шероховатость поверхности увеличивается незначительно и остаётся в допустимых пределах для резьбовых соединений ($Ra < 2,5$).

Результаты трибологических испытаний на стали Ст3сп (0,27% Si) для указанных температур приведены на рисунках 7.6–7.7.

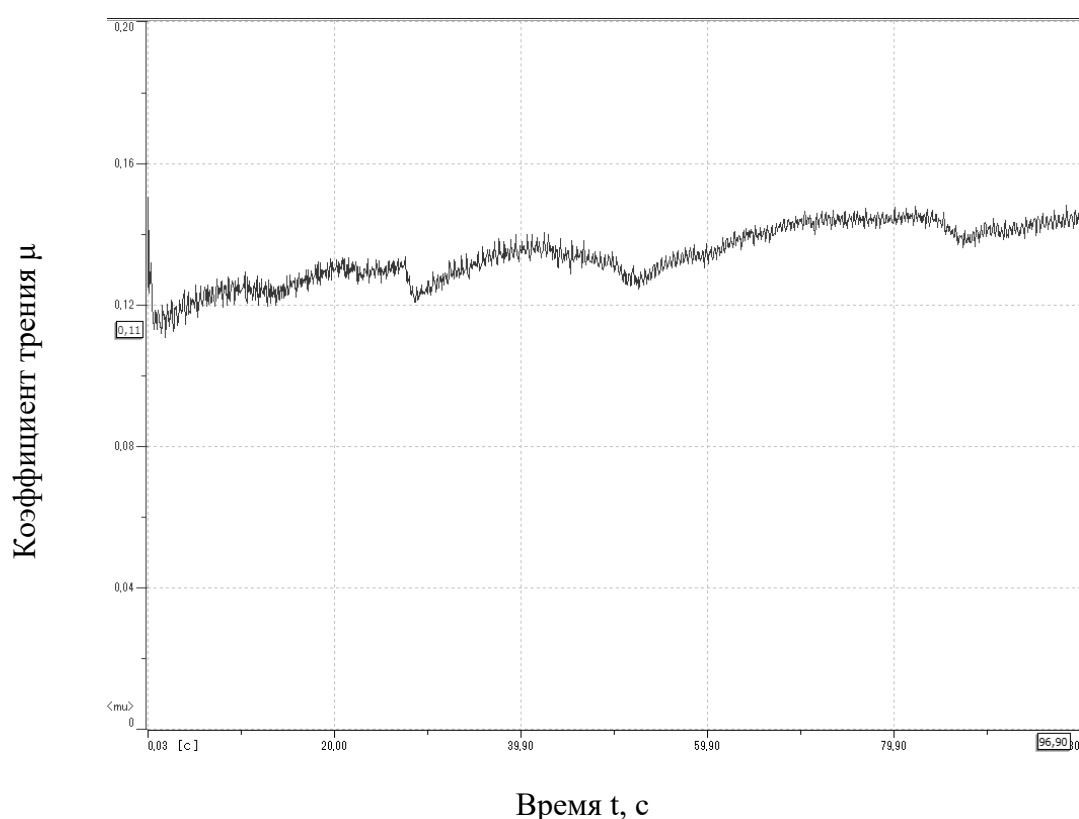


Рисунок 7.6 – Зависимость коэффициента трения от времени испытания для цинкового покрытия на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), полученного при температуре 450 °С

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 7.6, свидетельствуют, что для покрытия на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), полученного при 450 °С, коэффициент трения в начальный момент времени равен 0,125. В последующем, в течение первых секунд, фиксируется его падение до минимума

0,111, затем наблюдается плавный рост до пикового значения 0,150. Среднее значение за весь период испытаний зафиксировано на уровне $\mu_{\text{ср}}=0,134$ (рисунок 7.6).

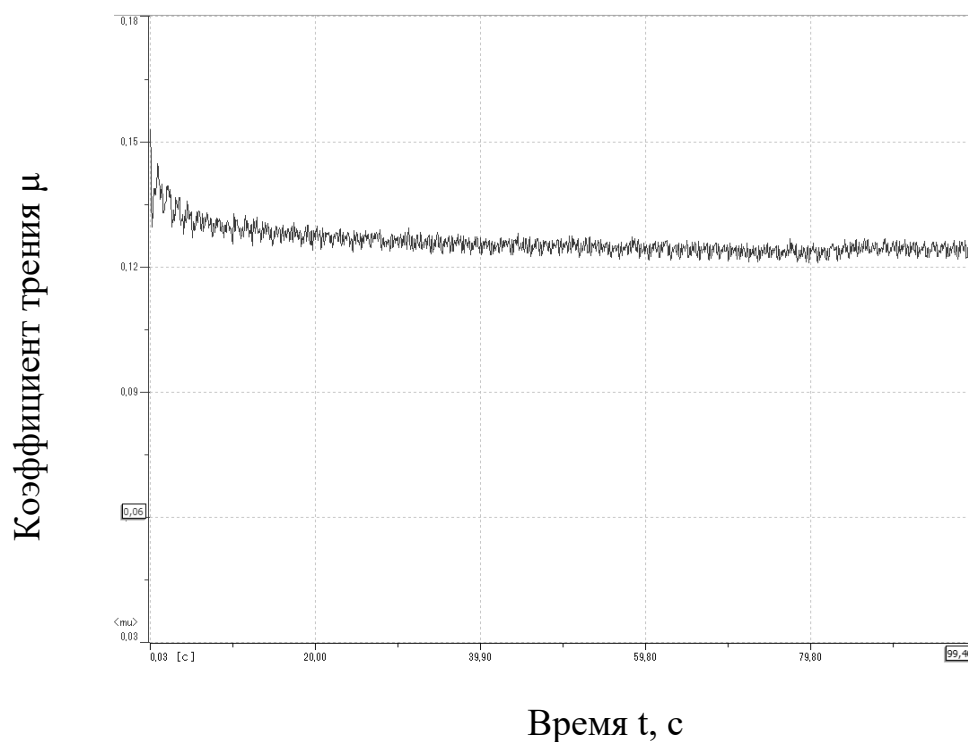


Рисунок 7.7 – Зависимость коэффициента трения от времени испытания для цинкового покрытия на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), полученного при температуре 530 °С

Для покрытия на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), сформированного при температуре 530 °С, начальный коэффициент трения в момент испытания зафиксирован на максимальном уровне $\mu_3=\mu_{\text{max}}=0,153$. В ходе последующего трения наблюдалось его снижение до устойчивого минимального значения $\mu_{\text{min}}=0,121$; средняя величина коэффициента трения за весь период эксперимента составила $\mu_{\text{ср}}=0,126$ (рисунок 7.7).

Характер изнашивания покрытий при трибологических испытаниях показан на рисунке 7.8.

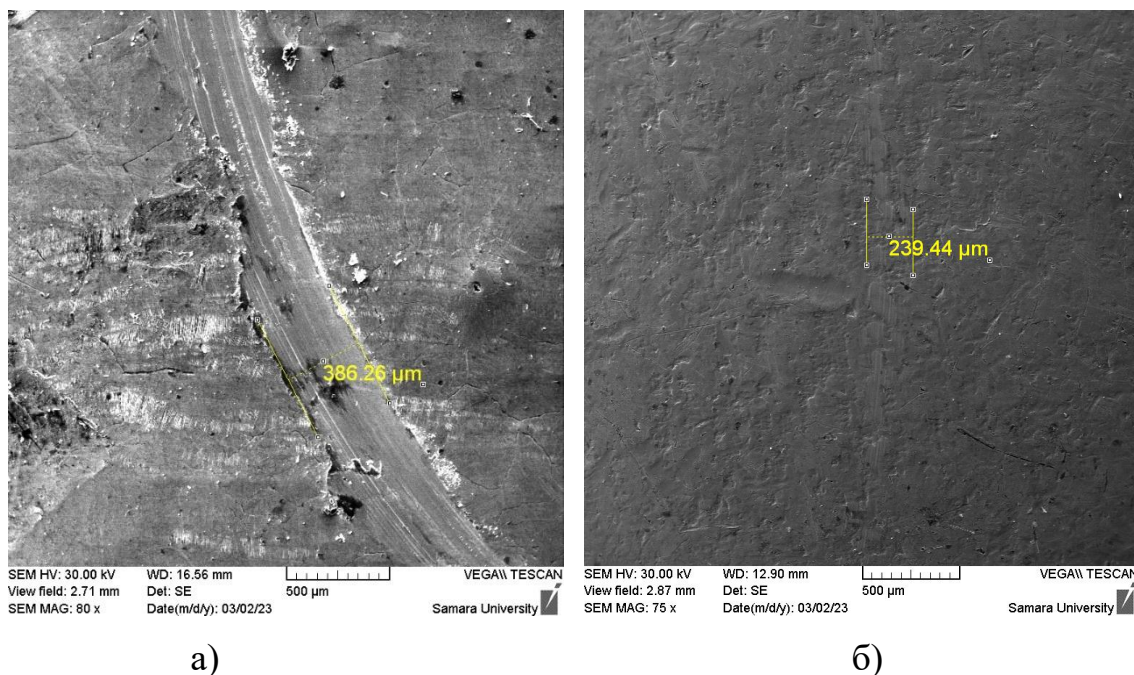


Рисунок 7.8 — Поверхность цинкового покрытия на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si) после испытания на коэффициент трения: а) покрытие получено в расплаве при 450 °С; б) покрытие получено в расплаве при 530 °С

Установлено, что покрытия на стали Ст3сп (0,27 масс. % Si), полученные при 530 °С и при 450 °С, имеют практически одинаковый коэффициент трения и момент затяжки для всех размеров болтов соответствует норме (таблица 7.5) [353].

Таблица 7.5 - Момент затяжки болтов из стали Ст3сп

Размер болта	Покрытие, полученное в расплаве Zn при 450°С	Покрытие, полученное в расплаве Zn при 530°С
М3 Норма (1,27—1,41) Н·м	1,35	1,28
М10 Норма (46,2—51) Н·м	49	46,7
М16 Норма (195—215) Н·м	206	195

Для оценки устойчивости покрытия в гальванической паре были измерены стандартные электродные потенциалы, характеризующие химическую активность металла при образовании гальванических пар. Установлено, что более

электроотрицательный потенциал имеет цинковое покрытие, полученное при 450 °С, из чего следует, что высокотемпературное покрытие более химически устойчиво в гальванической паре со стандартным цинковым покрытием [354].

Для проведения сравнительных коррозионных испытаний цинковых покрытий, полученных при температуре 450 °С и 530 °С, были отобраны образцы из стали 20 (0,37 масс. % Si) болткомплектов (таблица 7.6).

Таблица 7.6 - Характеристики и внешний вид образцов болткомплектов в состоянии поставки

Образец	Деталь	Покрытие	Внешний вид
№1	болткомплект М16 из стали 20	цинковое толщиной от 60 мкм (530 °С),	
№2		цинковое толщиной от 80 мкм (450 °С)	

Внешний вид и оценка коррозионных поражений по ГОСТ 9.311–2021 образцов из стали 20 (0,37 масс. % Si) после испытаний в коррозионных атмосферах в течение 720 ч приведены в таблице 7.7.

Таблица 7.7 - Внешний вид образцов №1,2 после испытаний по ГОСТ 9.308–85 в КВ, КСТ и КСГ в течение 720 ч

	Камера влажности	Камера сернистого газа	Камера соляного тумана
№1	 Б2, Г6, К9	 Б1, Г3, К9	 Б1, Д4
№2	 Б1, Г4	 Г1, К9	 Б6, Д1

После испытаний в камере влажности на поверхности болткомплектов наблюдается потемнение поверхностей и локальный тонкий белый налет. У образца №1 дополнительно зафиксированы единичные точки ржавчины на резьбе. После испытаний в камере сернистого газа у образцов выявлен тонкий белый налет оксидообразных продуктов коррозии цинка, а также единичные точки ржавчины на острых кромках. После испытаний в камере соляного тумана наблюдается потемнение поверхностей болткомплектов, а также белый солеобразный объемный налет.

Состояние покрытий болтов после испытаний в камере соляного тумана в течение 720 ч оценивали при помощи металлографического анализа. Шлифы готовили в поперечном сечении головки.

В результате анализа установлено, что толщина цинкового покрытия на голове болта №1 из стали 20 (0,37 масс. % Si) достигает 68 мкм (рисунок 7.9 а), на боковой грани головы – 46 мкм (рисунок 7.9 б, в). В покрытии зафиксированы локальные коррозионные язвы преимущественно округлой формы глубиной до 20 мкм.

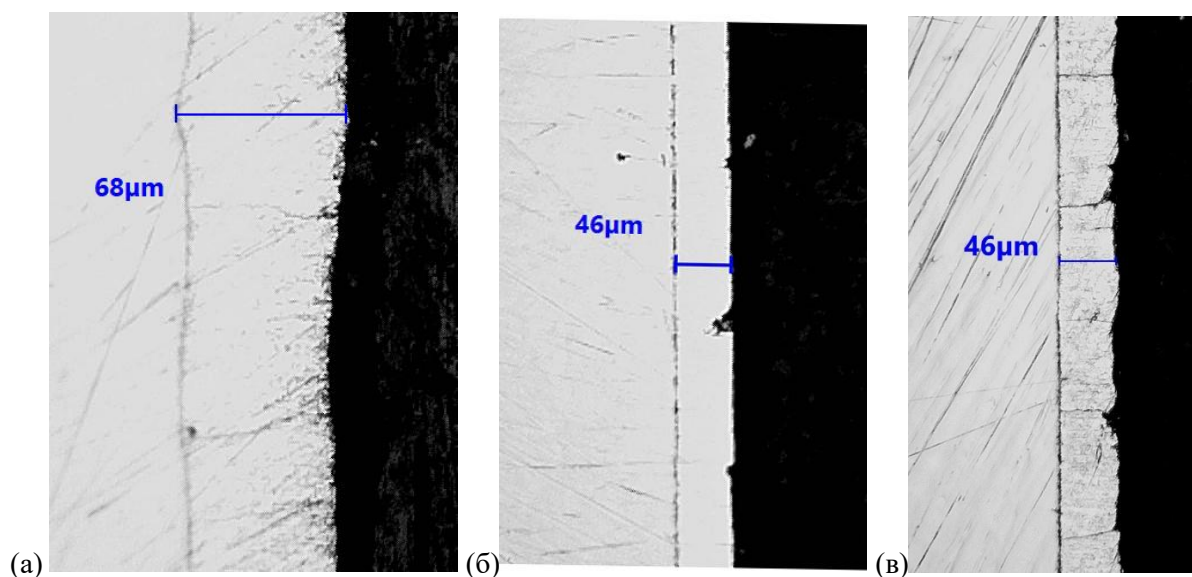


Рисунок 7.9 – Микроструктура покрытия на голове болта №1 из стали 20 (0,37 масс. % Si) после испытаний в КСТ в течение 720 ч

На рисунке 7.10а видно, что толщина цинкового слоя на болте №2 составляет 80–85 мкм. На боковой грани толщина покрытия варьируется от 70 мкм до 88 мкм (рисунок 7.10 б-г). Коррозионные язвы в покрытии глубиной до 7 мкм наблюдаются на всей поверхности шлифов (рисунок 7.10 б, в). Также присутствуют единичные язвы глубиной до 25 мкм (рисунок 7.10 в).

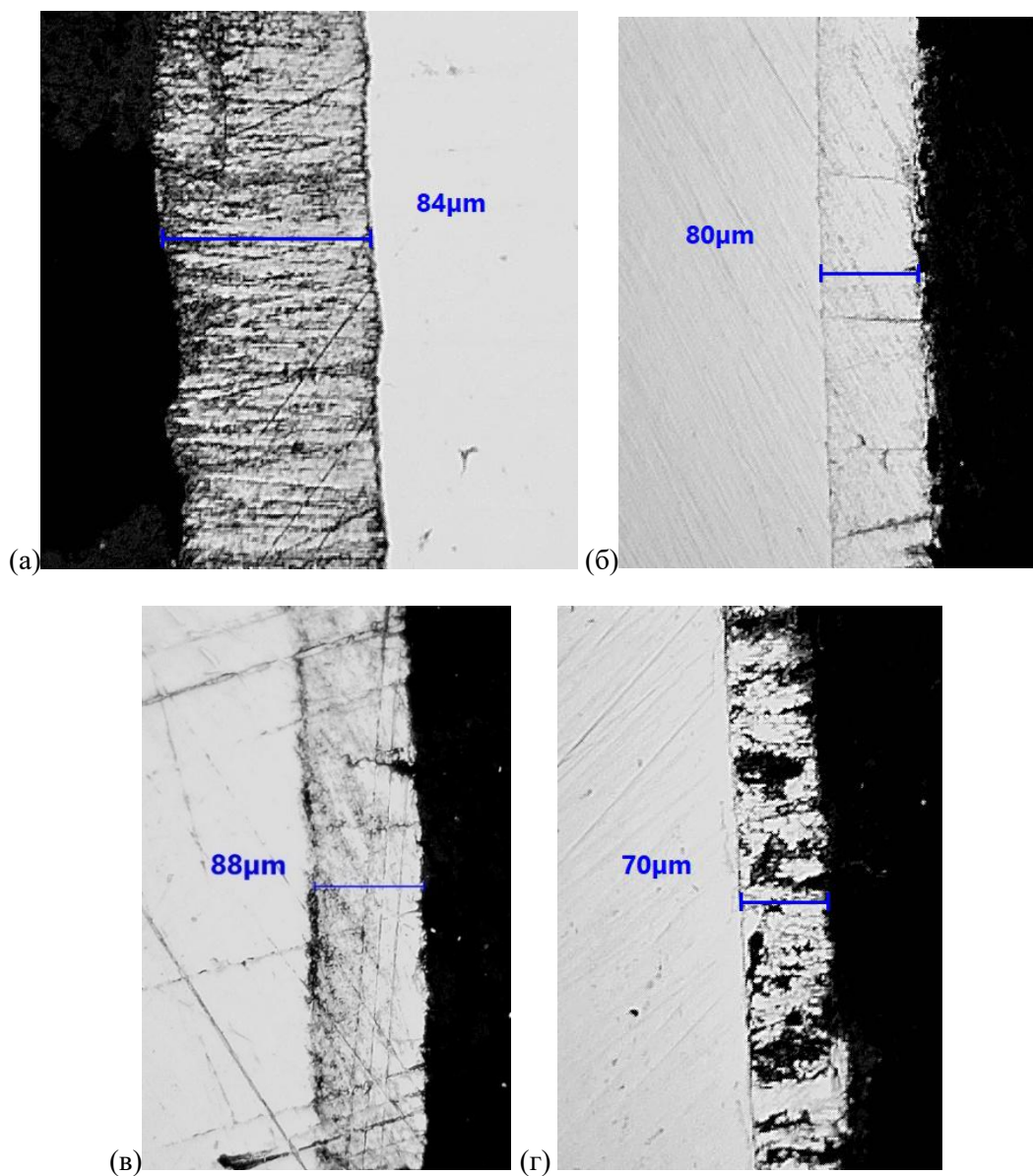


Рисунок 7.10 - Микроструктура покрытия на голове болта №2 из стали 20 (0,37 масс. % Si) после испытаний в КСТ в течение 720 ч

Результаты оценки коррозионных повреждений покрытия по ГОСТ 9.311 после испытаний в коррозионно-агрессивных атмосферах (влажность, сернистый

газ, соляной туман) болткомплектов из стали 20 (0,37 масс. % Si), а также результаты металлографического анализа болтов приведены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 - Оценка коррозионных повреждений покрытия на болтах из стали 20 (0,37 масс. % Si)

Болткомплект	Покрытие (данные Заказчика)	Оценка коррозионных повреждений	Результаты металлографического анализа
№1	цинковое M16 толщиной от 60 мкм (температура 530 °C), с пассивацией	КВ: Б2, Г6, К9 КСГ: Б1, Г3, К9 КСТ: Б1, Д4	Толщина покрытия на голове 46–68 мкм. Глубина язв после КСТ до 20 мкм
№2	цинковое M16 толщиной от 80 мкм (температура 480 °C) без пассивации	КВ: Б1, Г4 КСГ: Г1, К9 КСТ: Б6, Д1	Толщина покрытия на голове 70–88 мкм. Глубина язв после СТ 7–25 мкм

Установлено, что болткомплекты из стали 20 (0,37 масс. % Si) с цинковым покрытием выдержали испытания во влажных коррозионно-агрессивных атмосферах в течение 720 ч без признаков коррозии стальной основы, за исключением единичных точек у образцов после КСГ. После испытаний в камере влажности на поверхности образцов обнаружен локальный тонкий белый налет; в камере соляного тумана – темные пятна, сплошной тонкий белый налет с локальным плотным объемным налетом продуктов коррозии цинка; в камере сернистого газа – тонкий и плотный белый налет площадью около 50 % для каждого вида налета.

Железоцинковые слои покрытия, полученного как при стандартных (450 °C) так и при высоких (530 °C) температурах, демонстрируют хорошую коррозионную стойкость и удовлетворяют требованиям ГОСТ ISO 10684-2015 [348].

Предлагаемые технические решения обеспечивают защиту от коррозии болтокомплектов из оцинкованной углеродистой стали в условиях открытых средне и сильноагрессивных (С3-С5М) сред.

7.5 Выводы по главе 7

1. Выявлено, что твёрдость сталей для крепёжных изделий класса прочности 5.8 после горячего оцинкования сохраняется в пределах нормативных значений 152–238 НВ согласно ГОСТ 1759.4–87. Для изделий класса прочности 8.8 термическое воздействие расплава вызывает снижение твёрдости до уровня 181–238 НВ, что соответствует классу прочности 6.6–6.8.
2. Показано, что для всех исследуемых сталей независимо от доли кремния оптимальным режимом, обеспечивающим минимальную протяжённость покрытия, является температурный интервал 530–560 °С при экспозиции 80 секунд. Для низкокремнистой стали Ст3кп ($\text{Si} = 0,01$ мас. %) наименьшая толщина слоя фиксируется в диапазоне 510–540 °С и составляет 50 мкм. Для реакционной стали Ст3сп ($\text{Si} = 0,08$ мас. %) минимальный размер покрытия достигает ≈ 70 мкм при тех же 510–540 °С. На стали марки 20 ($\text{Si} = 0,37$ мас. %) минимум толщины (60–70 мкм) наблюдается при 530–550 °С, а для стали 09Г2С ($\text{Si} = 0,72$ мас. %) — 60 мкм при температуре расплава 560 °С.
3. По данным рентгенофазового анализа и энергодисперсионной спектроскопии установлено, что повышение температуры ванны с 480 °С до 530 °С влечёт за собой изменение фазового состава покрытия. В условиях высокотемпературного цинкования доля Γ -фазы возрастает, тогда как ζ -фаза практически полностью исчезает, и структура покрытия представляет собой композицию из δ - и Γ -фаз.
4. Зафиксировано, что средняя пористость высокотемпературного цинкового слоя не превышает 1,7 %, а средний диаметр пор составляет около 1 мкм. Микротвёрдость на поперечном шлифе варьируется в пределах 45–61 НВ_{0,02}. Сопоставительный анализ служебных характеристик показал, что поверхностная твёрдость покрытия, сформированного при температуре выше 530 °С, в 1,5–2 раза превосходит аналогичный показатель для слоя, полученного при стандартном режиме 450 °С. При этом наблюдается

незначительное увеличение шероховатости ($Ra \approx 1,2$ мкм) и практически идентичный коэффициент трения, составляющий в среднем $\mu_{\text{ср}} = 0,13$.

5. Высокотемпературное цинковое покрытие характеризуется стационарным потенциалом $-0,63$ В, что свидетельствует о его повышенной химической стойкости в гальванической паре по сравнению с традиционным цинковым слоем.
6. Железоцинковые интерметаллидные слои, формируемые как при стандартном нагреве (450 °С), так и при повышенных температурах (530 °С), демонстрируют высокую коррозионную устойчивость.

8 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА ПРОЦЕСС ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Помимо легирующих элементов в цинковом расплаве, которые вводят в него целенаправленно для контроля фазового состава цинкового покрытия, в ванне могут присутствовать случайные примеси, влияние которых на образование покрытия может быть негативным. В основном заводы горячего цинкования используют для пополнения ванны расплава чистый цинк марки ЦВ0, производимый в России ОАО «Челябинский цинковый завод» (ОАО «ЧЦЗ»). Рост количества заводов горячего цинкования приводит к увеличению потребности цинка высокой чистоты. Кроме того, ОАО «ЧЦЗ» интенсивно работает на экспорт. Предприятия ощущают дефицит чушкового цинка марки ЦВ0, несмотря на реконструкцию производства ОАО «ЧЦЗ» и прогноз ввода в эксплуатацию новых заводов производства цинка [356]. Это приводит к тому, что предприятия горячего цинкования вынуждены искать альтернативу и использовать импортный цинк технического качества, примерно соответствующий по химическому составу российским маркам Ц0, Ц1, Ц2 с повышенным содержанием примесей, таких как свинец, железо, медь. Так же есть попытки замены чушкового цинка на катодный - промежуточный продукт при гидрометаллургическом производстве, представляющий собой листы электроосажденного на катоде цинка [350, 351].

На сегодняшний день отсутствуют данные о возможных негативных последствиях использования цинка с примесями на образование покрытия и другие аспекты технологического процесса. Поэтому исследования влияния примесей в цинковом расплаве на процесс горячего цинкования актуальны и обладают новизной.

8.1 Влияние примеси меди в цинковом расплаве на ее накопление в ванне горячего цинкования и на структуру и свойства покрытия

В 2023-2024 годах на предприятии АО «Завод Продмаш» в ванну цинкования загружался технический цинк производства Иран. По сравнению с цинком ЦВ0

ОАО «ЧЦЗ» в этом цинке превышено содержание свинца и меди (таблица 8.1). Состав наиболее близок к российской марке Ц0.

Таблица 8.1 - Элементный состав слитков цинка, (масс. %)

Марка цинка, загружаемого в ванну	Cu	Zn	Pb	Итог
ЦВ0, ОАО «ЧЦЗ»	0.001	99.99	0.003	100.00
Ц0, производство Иран	0.004	99.80	0.20	100.00

Литературные данные по влиянию примеси меди на процесс цинкования очень ограничены. Было предположено, что медь может накапливаться в расплаве, а также в отходах производства, которыми являются изгарь и гартцинк [352]. Накопление меди в цинковом покрытии может привести к изменению его морфологии, физико-механических свойств, а также потенциально опасно с точки зрения жидкометаллического охрупчивания сварных швов.

Для снижения указанных рисков производился периодический отбор образцов гартцинка, изгари и пробы расплава после 4 и 16 месяцев использования технического цинка производства Иран с примесью 0,004 масс. % меди и сравнение их с аналогичными образцами при использовании цинка высокой чистоты марки ЦВ0. Результаты представлены в таблицах 8.2–8.4.

Таблица 8.2 - Химический расплав расплава, (масс. %)

Марка цинка, загружаемого в ванну	Al	Fe	Cu	Zn	Pb	Итог
ЦВ0, ОАО «ЧЦЗ»	0.22	0.06	0.00	99.52	0.15	100.00
Ц0, производство Иран, 4 месяца использования	0.26	0.06	0.01	99.49	0.18	100.00
Ц0, производство Иран, 16 месяцев использования	0.25	0.11	0.03	99.42	0.19	100.00

Исследования показали, что при использовании для загрузки в ванну цинкования технического цинка производства Иран содержание меди в расплаве

постепенно увеличивается и через 4 месяца составляет 0,01 масс. %, а через 16 месяцев - 0,03 масс. %.

Также происходит постепенное накопление меди в гартцинке, до 0,02 масс. % за 16 месяцев (таблица 8.3).

Таблица 8.3 - Химический расплав гартцинка, (масс. %)

Марка цинка, загружаемого в ванну	Al	Fe	Cu	Zn	Pb	Итог
ЦВ0, ОАО «ЧЦЗ»	0.32	2.13	0.00	97.45	0.1	100.00
Ц0, производство Иран, 4 месяца использования	0.31	2.09	0.00	97.45	0.15	100.00
Ц0, производство Иран, 16 месяцев использования	0.32	3.49	0.02	96.05	0.12	100.00

Для анализа изгари были отобраны 3 разнородных фрагмента (рисунок 8.1).

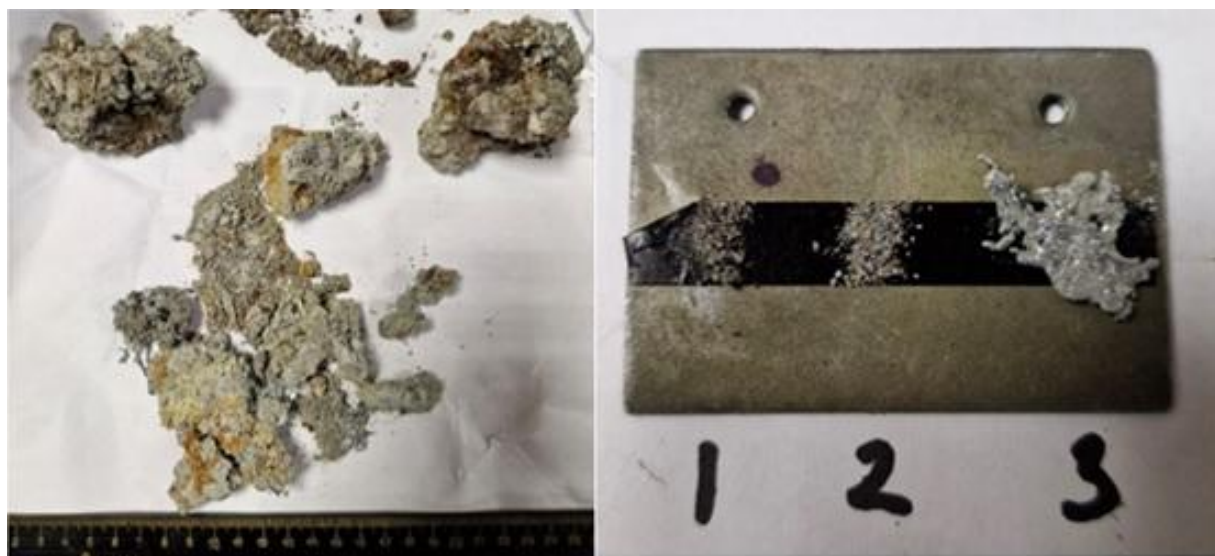


Рисунок 8.1 - Образцы изгари

Усредненные результаты элементного состава с различных фрагментов изгари показаны в таблице 8.4.

Таблица 8.4 - Элементный состав изгари, (масс. %)

Образец	O	Al	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Итог
Фрагмент 1	25.42	0.78	24.97	-	-	0.34	0.01	48.49	100.00
Фрагмент 2	30.26	4.74	11.68	0.39	0.30	0.45	0.01	52.16	100.00
Фрагмент 3	14.93	2.62	2.30	-	-	0.14	0.05	79.96	100.00

Фрагменты 1 и 2 в основном представлены оксидами и хлоридами цинка, фрагмент 3 содержит больше металлических компонентов цинка, содержание в нем меди достигает 0,05 масс. %.

Таким образом, в условиях длительной эксплуатации цинковой ванны с примесью меди наблюдается постепенное накопление данного элемента как в объёме расплава, так и в гартцинке и изгари. Предположительно, этот процесс будет продолжаться вплоть до достижения предела растворимости меди в цинке, который при температуре 423 °С составляет 2,7 масс. % [353]. По достижении данного концентрационного порога не исключено образование в расплаве взвешенных частиц интерметаллических соединений на основе меди и цинка.

С целью оценки влияния медной примеси на процессы формирования цинкового покрытия, а также на вероятность возникновения жидкометаллического охрупчивания, для экспериментальных исследований были отобраны образцы из стали СтЗсп, содержащие фрагмент сварного шва. Для анализа фазовых слоёв покрытия был проведён ЭДС-анализ; точки анализа указаны на рисунке 8.3. Результаты представлены в таблице 8.5.

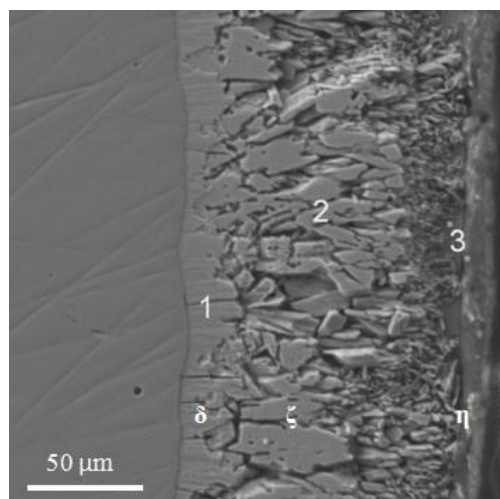


Рисунок 8.2 - Микроструктура цинкового покрытия образца из СтЗсп, полученного в расплаве с примесью меди, $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=2\text{ мин}$, точки ЭДС-анализа

Установлено, что наибольшее количество меди содержится в ζ -фазе (таблица 8.5).

Таблица 8.5 – ЭДС-анализ фаз цинкового покрытия образца, (масс. %)

Место анализа	Al	Fe	Cu	Zn	Итог
δ -фаза (точка 1)	-	8.20	0.02	91.78	100.00
ζ -фаза (точка 2)	1.88	6.36	0.27	91.48	100.00
η -фаза (точка 3)	0.59	2.13	0.06	97.21	100.00

Кроме того, зафиксировано, что концентрация меди в ζ -фазе примерно на порядок выше, чем в соседних структурных составляющих, что проявляется в виде резкого концентрационного скачка. Данный факт позволяет утверждать о формировании отдельной медьсодержащей фазы. Подобное изменение элементного состава может повлиять на физико-механические параметры покрытия, в том числе на величину микротвёрдости. Результаты измерений микротвёрдости ζ -фазы для покрытий, осаждённых из чистой ванны и из расплава с добавлением меди, приведены на рисунке 8.4.

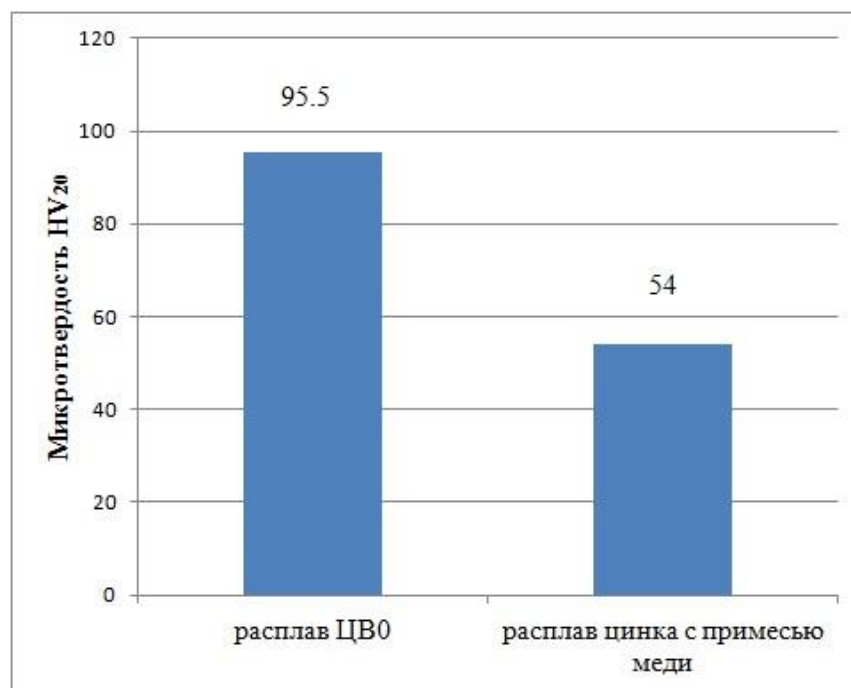


Рисунок 8.4 - Микротвёрдость HV_{0,02} ζ-фазы цинкового покрытия полученном в чистом расплаве и с примесью меди

Установлено, что микротвёрдость ζ-фазы, обогащённой медью, приблизительно вдвое ниже, чем у ζ-фазы, не содержащей этого элемента. Изменение твердости позволяет косвенно судить об изменении прочностных свойств покрытия. Снижение твёрдости может сопровождаться уменьшением хрупкости и повышением ударной вязкости, что следует рассматривать как положительное изменение эксплуатационных характеристик цинкового покрытия.

Влияние присутствия меди в цинковом расплаве на вероятность возникновения жидкометаллического охрупчивания сварных соединений в процессе горячего оцинкования оценивалось на поперечных шлифах покрытия в переходной зоне между основным металлом и сварным швом. Выбор данной области обусловлен тем, что формирование дефектов именно в этих участках может повлечь наиболее неблагоприятные последствия.

Общий вид образца со сварным швом и изучаемые зоны показаны на рисунке 8.5.

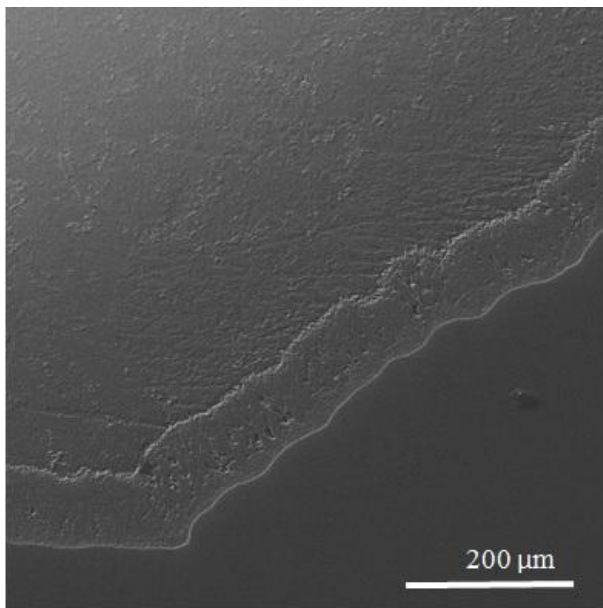


Рисунок 8.5 – Фрагмент сварного шва на образце с цинковым покрытием:

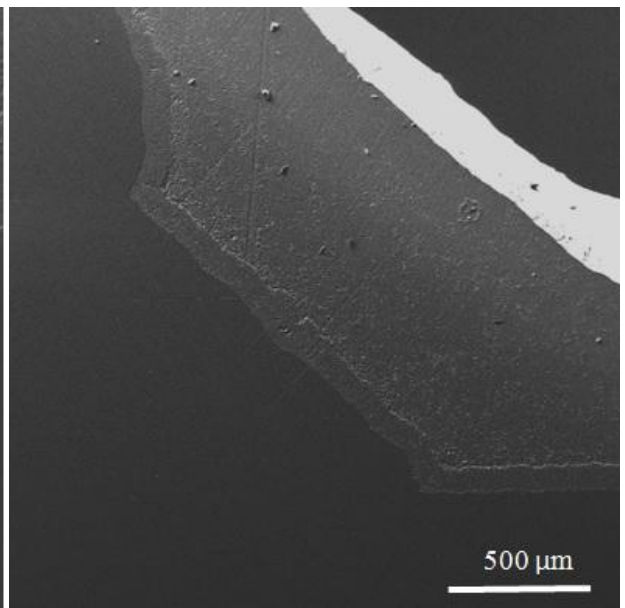
а, б – зоны перехода горизонтальной полки в сварной шов;

в, г – зона перехода вертикальной полки в сварной шов

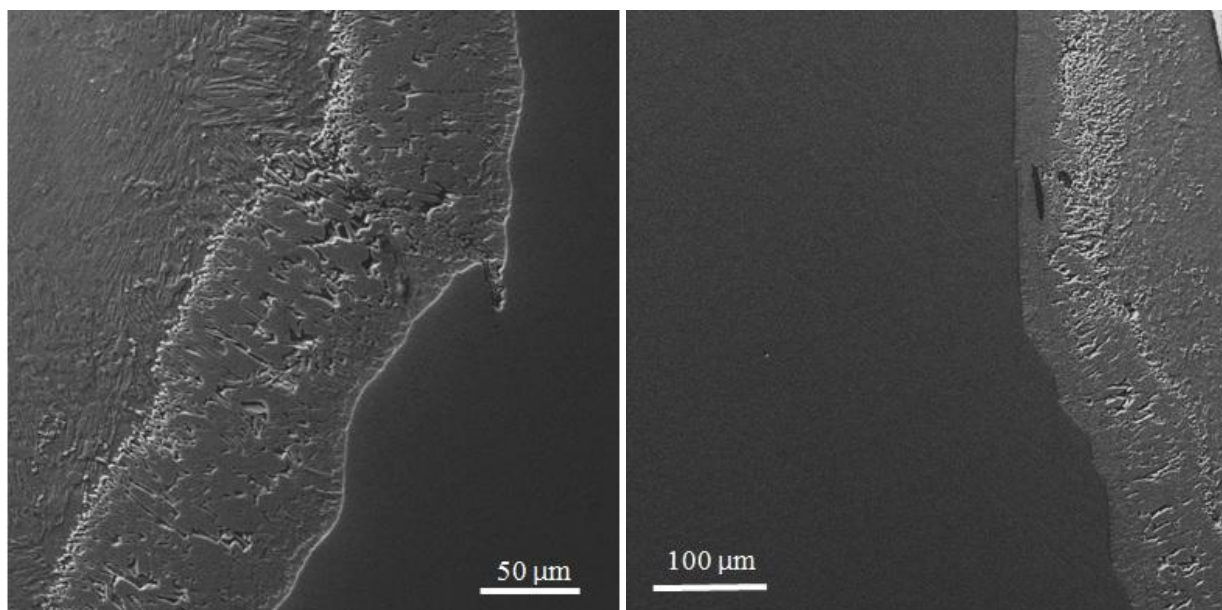
Исследования микроструктуры цинкового покрытия показали, что в зонах перехода основного металла в сварной шов, представленных на рисунках 8.6а, 8.6б, 8.6г дефектов цинкового покрытия, основного металла и сварных швов не наблюдается.



а)



б)



в)

г)

Рисунок 8.6 – Области перехода основного металла в сварной шов с цинковым покрытием:

а, б – зоны перехода горизонтальной полки в сварной шов;

в, г – зона перехода вертикальной полки в сварной шов

В переходной области между вертикальной полкой и сварным швом (рисунок 8.6в) был выявлен сварочный дефект в виде непровара. Однако данная зона несплошности полностью перекрыта цинковым покрытием, при этом признаков дальнейшего распространения трещины не зафиксировано. Следовательно, малые концентрации меди в расплаве (порядка 0,02–0,04 масс. %) не способствуют проникновению жидкого металла в микротрещины с их последующим раскрытием.

Таким образом, экспериментально установлено, что в течение 16 месяцев эксплуатации ванны с цинком, содержащим примесь меди, происходит постепенное накопление меди в расплаве, гартцинке, изгари и в самом покрытии. В частности, концентрация меди в расплаве возросла с 0,01 до 0,03 масс. %, в гартцинке — с 0 до 0,02 масс. %, а в отдельных фрагментах изгари зафиксировано содержание меди до 0,05 масс. %. Основное количество меди в цинковом покрытии

сосредоточено в ζ -фазе (около 0,27 масс. %), что сопровождается двукратным снижением её микротвёрдости. При этом трещинообразования в сварных швах не обнаружено, что позволяет заключить, что малые добавки меди в расплаве не вызывают жидкометаллического охрупчивания сварных конструкций [354].

8.2 Анализ возможности применения катодного цинка для загрузки в ванны цинкования

Использование катодного цинка производства АО «Алмалыкский ГЛК» для загрузки в ванну цинкования применялось на АО «Завод Продмаш» в период дефицита чушкового цинка марки ЦВ0. Данный цинк осаждается на катоде при электролизе раствора сульфата цинка, поэтому может быть загрязнен серой, а также более электроположительными металлами – медью и кадмием. Кроме того, катодный цинк загрязняется материалом катода – свинцом или алюминием. Если в электролите есть примесь железа, то оно осаждается вместе с цинком на катоде [351].

Катодные осадки цинка представляют собой плоские листы размерами 1х0,5м толщиной до 1 см. Такая форма может привести к их неполному погружению, растворению, а также к изменению состава расплава и изгари. Неполное растворение может увеличить расход цинка за счет выноса с отходами производства [355].

Внешний вид поверхности катодного цинка представлен на рисунке 8.7. Можно отметить, что лицевая сторона листа не гладкая, с налипшими округлыми частицами и имеет места, покрытые плотным белым налетом. Обратная сторона, прилегавшая к катоду более гладкая и однотонная.



Рисунок 8.7 – Общий вид листа катодного цинка

а) лицевая сторона; б) обратная сторона

Для оценки внутренней структуры изучали излом листа катодного цинка (рисунок 8.8а)

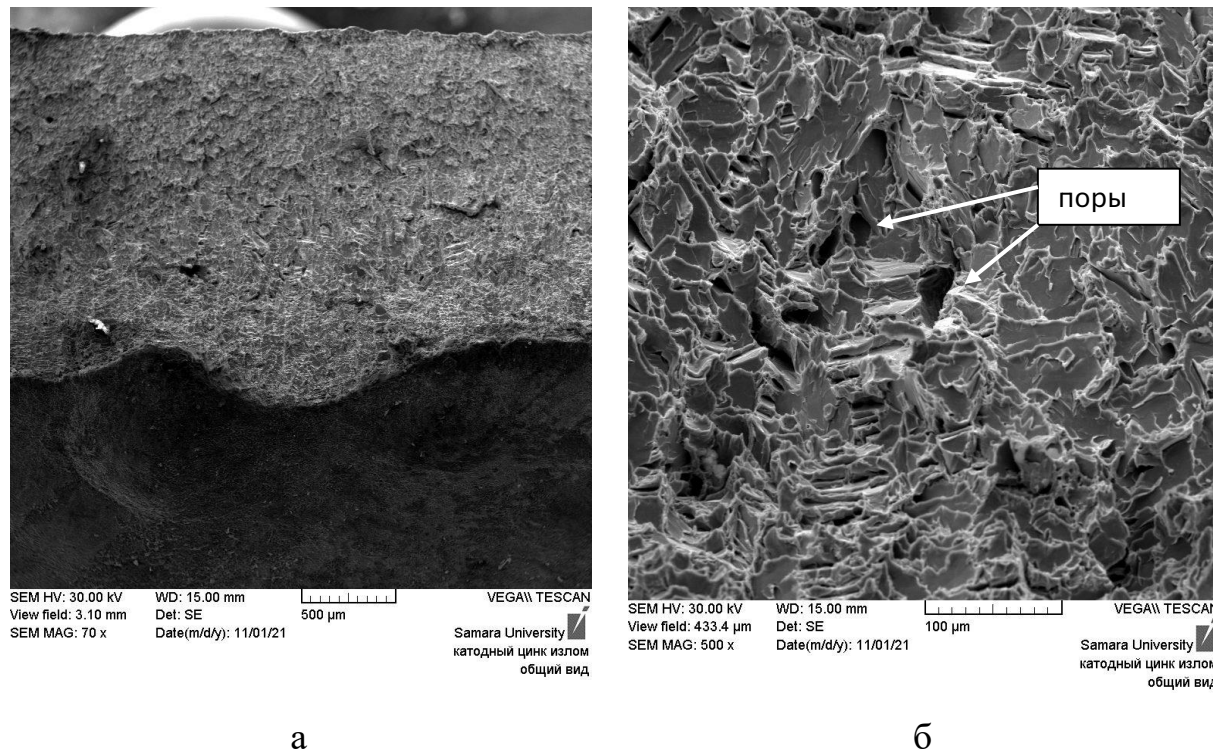


Рисунок 8.8 – Излом листа катодного цинка:

а) общий вид, x70; б) поры, x500

Излом цинка хрупкий транскристаллический, внутри присутствуют многочисленные поры (рисунок 8.8б).

Сравнительный элементный анализ катодного с чушковым цинком ЦВ0 показал в нем значительное превышение примесей, не соответствующее сертификату качества (таблица 8.6).

Таблица 8.6 - Элементный анализ излома цинка, масс. %

Данные	Zn	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn
Сертификат на катодный цинк	99.98	0.01	0.001	0.001	0.001	0.001
Анализ излома катодного цинка	99.49	0.10		0.41		
Анализ чушкового цинка	99.99	0.01				

Элементный анализ поверхности листов катодного цинка показал, что на ней присутствуют загрязнения, главными компонентами которых являются сера и кислород, скорее всего сульфаты цинка (таблица 8.7). Белый налет содержит их в два раза больше.

Таблица 8.7 - Элементный анализ лицевой и обратной поверхности катодного цинка, масс. %

Место анализа	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Zn
Лицевая сторона, чистая поверхность	3.97	22.54	0.66	0.13	0.50	3.93	0.64			0.37	70.6
Лицевая сторона, белый налет	6.78	40.67	1.03		0.10	16.26	0.72	0.31	0.55	0.25	35.82
Обратная сторона	5.4	9.97		0.91	0.32	0.65	1.5	0.06		0.21	80.55

На обратной стороне листа обнаружены следы алюминия, что говорит об использовании алюминиевых катодов.

Было предложено проводить предварительную химическую очистку поверхности катодного цинка перед загрузкой в ванну расплава. Проверяли эффективность очищающих растворов из разбавленной соляной кислоты (1%) и

концентрированной азотной кислоты. Внешний вид листа катодного цинка после очистки показан на рисунке 8.8.

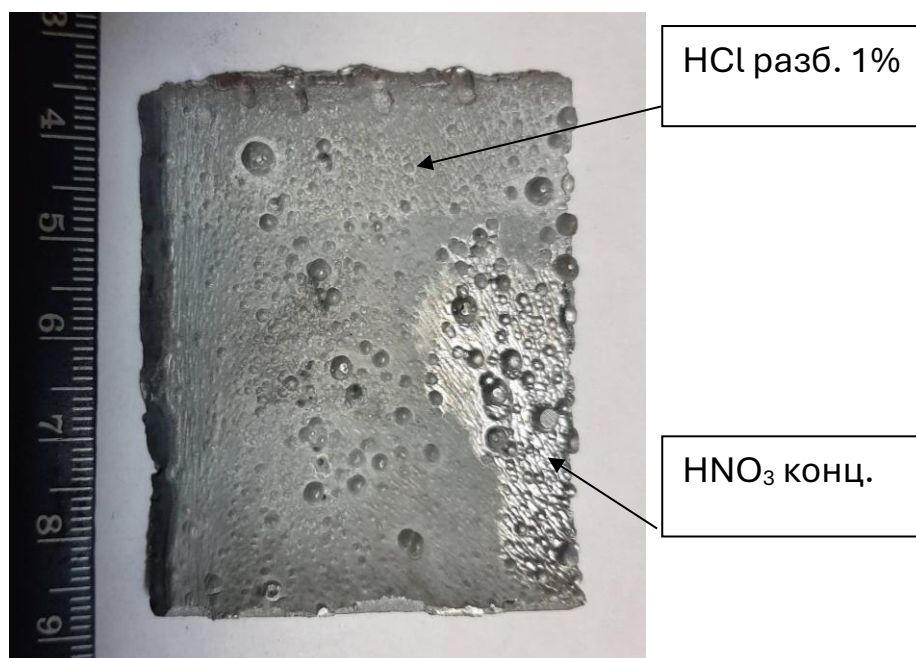


Рисунок 8.8 – Внешний вид листа катодного цинка после травления соляной и азотной кислотами

Элементный анализ поверхности катодного цинка после травления показал, что кислотная очистка эффективна и позволила полностью удалить серу (таблица 8.9).

Таблица 8.9 - Элементный анализ поверхности образца после травления, масс. %

Место анализа	C	O	Zn
После HNO_3	11.95	5.87	82.18
После HCl	21.58	2.61	75.81

Исследования по очистке поверхности катодного цинка продолжили с использованием доступных на производстве реактивов со временем выдержки 5 и 30 минут. На рисунке 8.9 показана поверхность катодного цинка в исходном состоянии (рисунок 8.9а) и после очистки соляной кислотой (рисунок 8.10б) и гидроксидом натрия (рисунок 8.9в).

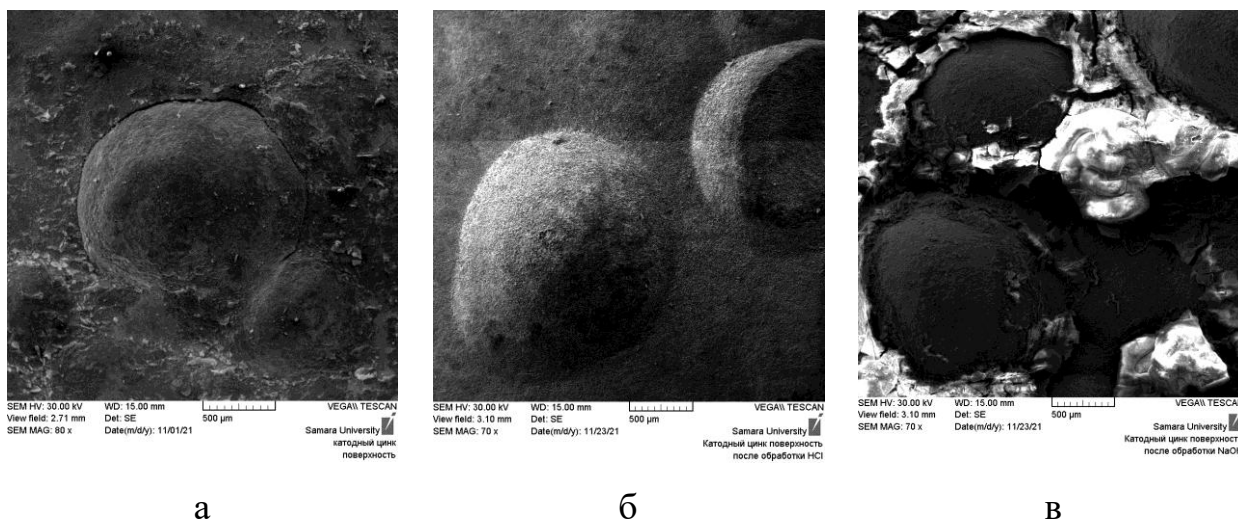


Рисунок 8.9 – Поверхность катодного цинка: а - в исходном состоянии, б - после очистки соляной кислотой, в - после очистки гидроксидом натрия

Исследования показали, что наиболее полную очистку поверхности катодного цинка от соединений серы обеспечивает выдержка 5 минут в 5% соляной кислоте (таблица 8.10). Обработка поверхности гидроксидом натрия приводит к образованию нерастворимого гидроксида цинка (рисунок 8.9в).

Таблица 8.10 - Элементный состав поверхности катодного цинка после выдержки 5 минут в очищающем растворе, масс. %

Очистка	C	O	Mg	Al,	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Zn
Вода	3.99	12.95				0.94					82.12
0,5% HCl	5.60	7.44				0.18	0.38				86.67
1% HCl	10.50	3.55		0.42		0.10	0.74			0.36	84.34
5% HCl	2.83	3.05				0.05	0.16				93.90
10% HCl	3.49	3.37				0.07	0.31				92.75
NaOH	3.05	29.46	1.14		0.25	6.35	0.30	0.23	0.44	0.24	58.54

В результате выдержки 30 минут в очищающем растворе наилучшее очищение от серы обеспечил 10% раствор соляной кислоты (таблица 8.11).

Таблица 8.11 - Элементный состав поверхности катодного цинка после выдержки 30 минут в очищающем растворе, масс. %

Очистка	C	O	Mg	S	Cl	Ca	Mn	Zn
0.5% HCl	4.66	2.52		0.09	0.43			92.29
10% HCl	1.21	2.42		0.05	0.18			96.14
NaOH	14.21	42.88	3.90	1.36		0.41	1.35	35.89

Таким образом, можно рекомендовать очищение поверхности катодного цинка в 5%растворе соляной кислоты в течение 5 минут.

После погружения в ванну цинкования листов катодного цинка на зеркале расплава помимо изгари образовалась металлическая пена, содержащая не расплавившиеся пластины катодного цинка (рисунок 8.10).



Рисунок 8.10 – Образец пены с фрагментом катодного цинка

ЭДС-анализ показал, что фрагменты металлической пены содержат до 95 масс. % цинка, кроме того, несмотря на предварительное химическое травление, присутствует загрязнение небольшими количествами серы (таблица 8.12).

Таблица 8.12 – ЭДС-анализ фрагментов металлической пены, масс. %

Место анализа	C	O	Al	S	Cl	Zn
Поверхность	1.34	23.94	0.54	2.39	0.09	71.70
Внутренняя часть		4.76				95.24

Таким образом, установлено, что на поверхности листов катодного цинка присутствуют загрязнения, содержащие серу, что потенциально опасно для коррозии стенок ванны расплава. Данные загрязнения хорошо очищаются химическим травлением в 5% соляной кислоте в течение 5 минут.

При погружении катодного цинка в ванну цинкования он растворяется неполностью, частично уходя в отход на поверхности расплава в виде металлической пены (10–15%), что приводит к значительным экономическим потерям.

Не рекомендуется использовать катодный цинк в качестве замены чушкового цинка в связи с дополнительными экономическими затратами на его предварительную очистку и потери в отход [356].

8.3 Выводы по главе 8

1. Показано, что при загрузке в ванну технической марки цинка с примесью меди в течение 16 месяцев происходит накопление меди в расплаве, гартцинке, изгари и в покрытии. А именно, содержание меди в расплаве увеличилось с 0,01 масс. % до 0,03 масс. %, в гартцинке с 0 до 0,02 масс. %, в некоторых фрагментах изгари обнаружено содержание меди до 0,05 масс. %. Основное накопление меди в цинковом покрытии происходит в ζ -фазе (около 0,27 масс. %), что приводит к снижению микротвердости ζ -фазы в 2 раза. Растрескивания сварных швов не обнаружено, следовательно малые примеси меди в расплаве не приводят к жидкометаллическому охрупчиванию сварных изделий
2. Рассмотрена и апробирована возможность загрузки в ванну цинкования катодного цинка. Установлено, что на поверхности листов катодного цинка присутствуют загрязнения, содержащие серу, что потенциально опасно для коррозии стенок ванны расплава. Данные загрязнения хорошо очищаются химическим травлением в 5% соляной кислоте в течение 5 минут. При погружении катодного цинка в ванну цинкования он растворяется неполностью, частично уходя в отход на поверхности расплава в виде

металлической пены (10–15%), что приводит к значительным экономическим потерям. Не рекомендуется использовать катодный цинк в качестве замены чушкового цинка в связи с дополнительными экономическими затратами на его предварительную очистку и потери в отход.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основе результатов комплексного материаловедческого исследования изложены научно обоснованные технологические решения по обеспечению высокого качества и минимального расхода цинка при нанесении горячих цинковых покрытий сложного состава на конструкционные стали с содержанием кремния 0–1,0 масс. %, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны в области металлургии, строительной и дорожной отраслей.

Решение задач, поставленных в диссертационной работе, позволило сделать следующие **выводы**:

1. Установлено, что кинетика роста фазовых слоёв горячего цинкового покрытия при 450 °С различна для δ - и ζ -фаз и управляется содержанием кремния в стали. Рост $\delta(\text{FeZn}_{10})$ -фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону ($x = k \cdot \tau^n$, $n \approx 0,5$). Рост $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -фазы, определяющей общую толщину покрытия, на сталях с содержанием кремния 0,04–0,51 масс. % отклоняется от параболического в сторону линейного ($n \rightarrow 0,9$), что свидетельствует о смене диффузионного контроля на смешанный с участием жидкой фазы. Количественной мерой этого перехода служит эффективный коэффициент взаимной диффузии Fe–Zn в ζ -фазе, рассчитанный методом Матано–Больцмана: для стали S235JR (0,005 масс. % Si) он не зависит от времени выдержки и составляет 2,2 мкм²/с, тогда как на сталях Ст3пс (0,04 масс. % Si) и 09Г2С (0,51 масс. % Si) он возрастает во времени соответственно с 21 до 31 и с 4,6 до 15,8 мкм²/с. Причиной нарушения сплошности ζ -фазы является трёхфазное равновесие с участием жидкого цинка, возникающее при образовании FeSi, что подтверждено рентгенофазовым анализом покрытия на стали 09Г2С.

2. Установлено, что легирование цинкового расплава 0,05 масс. % Ni снижает эффективный коэффициент взаимной диффузии в ζ -фазе в 3 раза (на стали с 0,005 масс. % Si) и в 4,5 раза (на стали с 0,06 масс. % Si), при этом

устраняется зависимость коэффициента от времени выдержки, характерная для реакционных сталей. Эффект никеля проявляется в диапазоне содержания кремния в стали 0,005–0,06 масс. % и полностью отсутствует при $\text{Si} > 0,2$ масс. %. Совместный анализ энергодисперсионной спектроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов показал, что ζ -фаза сохраняет структурный тип интерметаллида FeZn_{13} с моноклинной решёткой, в которую входит 0,26–0,44 масс. % Ni, замещающего железо. На высококремнистой стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) никель не влияет на толщину покрытия.

3. Установлено, что добавка алюминия (5÷7) масс. % в расплаве цинка подавляет реакционное влияние кремния, содержащегося в сталях, во всем исследуемом диапазоне (0,005–0,92 масс. %) в интервале 390–450 °С за счет образования интерметаллида Fe_2Al_5 , выполняющего роль диффузионного барьера. На основе этого разработана технология использования расплава Zn-(5÷7) масс. % Al для периодического погружного цинкования сталей с различным содержанием кремния.

4. Определены физико-механические, технологические и коррозионные свойства Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий. Установлено, что пластичность Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий выше, чем цинковых, коррозионная стойкость Zn-(5÷7) масс. % Al покрытий при толщине 10–25 мкм в условиях ускоренных испытаний по ГОСТ 9.308 сопоставима цинковому покрытию толщиной 60–100 мкм.

5. Разработан и экспериментально подтверждён способ снижения толщины цинкового покрытия на 30–50 % для конструкционной стали 09Г2С (0,60 масс. % Si) путём предварительной плазменной или лазерной поверхностной закалки, приводящей к формированию в приповерхностном слое мартенситной структуры. Показано, что такой слой выступает диффузионным барьером для кремния: фазовое строение покрытия изменяется на характерное для малокремнистых сталей (доля ζ -фазы снижается с 90–95 % до 30–50 %, появляются сплошная δ -фаза и

поверхностный слой η -Zn), эффективный коэффициент взаимной диффузии в ζ -фазе уменьшается в 3 раза – до 1,8 мкм²/с – и перестаёт зависеть от времени выдержки. Полученные результаты свидетельствуют о барьерном действии мартенситного слоя по отношению к кремнию.

6. Получены и обобщены данные по фазовому составу цинкового покрытия, образующегося в высокотемпературном диапазоне 530–560 °С для сталей с содержанием кремния от 0,01% до 0,72 масс.%. Установлено, что в указанном интервале температур ζ -фаза не образуется, а поверхностный слой покрытия состоит из смеси $(\delta+\Gamma)$ -фаз, что обеспечивает минимальные значения толщины цинкового покрытия для всех исследуемых марок сталей. Определены свойства, критичные для резьбовых изделий: микротвёрдость поверхности, шероховатость, коэффициент трения и стационарный электродный потенциал, а также показано сохранение твёрдости основы для класса прочности 5.8 и её снижение до уровня класса 6.6–6.8 для класса 8.8.

7. Установлено, что примесь меди, содержащаяся в цинке технических марок на уровне 0,004 масс. %, за год эксплуатации ванны накапливается в расплаве до 0,01–0,03 масс. %, при этом основное накопление происходит в ζ -фазе покрытия (до 0,27 масс. % Cu), что приводит к снижению её микротвёрдости; растрескивания сварных швов не обнаружено. Использование катодного цинка требует предварительной кислотной очистки от соединений серы, однако даже после очистки возможно загрязнение расплава серой, ускоряющее коррозию стенок ванны, а также неполное растворение листов с образованием металлической пены, что ведёт к экономическим потерям. Применение цинка с указанными примесями допустимо как вынужденная альтернатива при дефиците цинка высокой чистоты, но требует дополнительного контроля состава расплава.

8. Сформулирован единый материаловедческий критерий управления толщиной горячего цинкового покрытия на сталях с содержанием кремния 0–1 масс. % — контроль роста и морфологии ζ (FeZn₁₃)-фазы. Показано, что все исследованные способы воздействия (легирование

расплава Ni и Al, модификация поверхности стали, повышение температуры цинкования) реализуются через два механизма: изменение морфологии ζ -фазы за счёт присутствия в расплаве легирующих элементов и примесей или изменения состояния поверхности стали; исключение ζ -фазы из фазового состава покрытия путём формирования диффузионного барьера Fe_2Al_5 при легировании алюминием или повышением температуры расплава выше температуры её перитектического образования. Использование данного критерия позволяет целенаправленно выбирать технологические режимы для получения покрытий с минимально достаточной толщиной при сохранении нормируемых эксплуатационных свойств.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Проведённое исследование создаёт основу для развития теории и практики горячего цинкования кремнийсодержащих сталей. Дальнейшие перспективные направления: расширение исследований на новые классы сталей и изделий, включая высокопрочные, сварные соединения и крепёж разных классов прочности; совершенствование методов диагностики фазообразования; комбинирование модификации поверхности с легированием расплава; расширение нормативной базы для Zn–Al и высокотемпературных покрытий. В совокупности это обеспечит создание ресурсосберегающих технологий с минимально достаточной толщиной покрытия и высокими эксплуатационными свойствами для широкого спектра сталей и изделий различного назначения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Панченко, Ю.М. Оценка коррозионной агрессивности атмосферы и прогноз коррозионных потерь металлов / Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Т.Н. Игонин, Т.В. Назмеева // Промышленное и гражданское строительство. – 2021. – № 10. – С. 56–65.
2. Gogola, P. High-Temperature Behaviour of Zn-Based Galvannealed Coatings on Steel / P. Gogola, Z. Gabalcová, M. Kusý, J. Ptačinová // Materials. – 2023. – Vol. 16, No 9. – P. 3341.
3. Jiang, J.H. Sherardizing and Characteristic of Zinc Protective Coating on High-Strength Steel Bridge Cable Wires / J.H. Jiang, A.B. Ma, X.D. Fan, M.Z. Gong, L.Y. Zhang // Advanced Materials Research. – 2010. – Vol. 97–101. – P. 1368–1372.
4. Dashkevich, V.G. Technological aspects of processing steel products in powder mixtures containing hot-dip galvanizing waste / V.G. Dashkevich, P.S. Myshkevich, N.M. Barankevich // Litiyo i Metallurgiya (Foundry Production and Metallurgy). – 2023. – № 1. – С. 124–127.
5. Ялымова, Т.Ю. Электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме в присутствии ПАВ / Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2020. – Т. 28, № 1. – С. 28–33.
6. Chung, P.P. Deposition processes and properties of coatings on steel fasteners — A review / P.P. Chung, J. Wang, Y. Durandet // Friction. – 2019. – Vol. 7, No 5. – P. 389–416.
7. Панкратов, И.С. Электроосаждение цинка из кислых электролитов на стальную подложку, предварительно обработанную, в потенциостатическом режиме дофазового осаждения / И.С. Панкратов, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева, Т.Ю. Ялымова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2022. – Т. 65, № 6. – С. 44–50.
8. Бирюков, А.И. Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор / А.И.

- Бирюков, О.А. Козадеров, Т.В. Батманова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 25–36.
9. Латыпов, О.Р. Application of zinc coating to protect the inner surface of main oil pipeline / О.Р. Латыпов, Д.Р. Латыпова, Д.Х. Камилович, Р.Р. Тляшева // Science & Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation. – 2022. – № 3. – С. 262–267.
 10. Kania, H. The Influence of Si Content in Steel on Growth Kinetics and Structure of Hot Dip ZnAl23Si Coatings / H. Kania // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 226. – P. 133–136.
 11. Kania, H. Evaluation and Current State of Primary and Secondary Zinc Production—A Review / H. Kania, M. Saternus // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, No 3. – P. 2003.
 12. Бугаков, В.З. Диффузия в металлах и сплавах / В.З. Бугаков. // Москва: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1949. – 212 с.
 13. Sandelin, R.W. Galvanizing characteristic of different types of steel / R.W. Sandelin // Wire and Wire Product. – 1940. – Vol. 15. – P. 655–660.
 14. Sebisty, J.J. Hot dip galvanizing with less common bath additions / J.J. Sebisty, R.H. Palmer // Proceedings of the 7th International Conference on Hot Dip Galvanizing, Paris, France, June 1964. – Durham, NC : ILZRO, 1964. – P. 235–265.
 15. Sepper, S. The role of silicon in the hot dip galvanizing process / S. Sepper, P. Peetsalu, P. Kulu, M. Saarna, V. Mikli // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. – 2016. – Vol. 65, No 2. – P. 159.
 16. Kania, H. Kinetics of Growth and Structure of Coatings Obtained on Sandelin Steels in the High-Temperature Galvanizing Process / H. Kania // Solid State Phenomena. – 2013. – Vol. 212. – P. 127–132.
 17. Koester, W. Ternary system IRON-SILICON-ZINC / W. Koester // Metallurgia. – 1969. – Vol. 80, No 482. – P. 219–229.

18. Foct, J. Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics / J. Foct, P. Perrot, G. Reumont // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Vol. 28, No 10. – P. 1195–1200.
19. Perrot, P. Calculation of the Fe-Zn-Si phase diagram between 773 and 1173 K / P. Perrot, J.Y. Dauphin // *Calphad*. – 1988. – Vol. 12, No 1. – P. 33–40.
20. Tang, N.Y. Control of Silicon Reactivity in General Galvanizing / N.Y. Tang // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2008. – Vol. 29, No 4. – P. 337–344.
21. Su, X. 450 °C Isothermal Section of the Fe-Zn-Si Ternary Phase Diagram / X. Su, N.Y. Tang, J.M. Toguri // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2001. – Vol. 40, No 3. – P. 377–384.
22. Kong, G. Review on progress of technigalva / G. Kong, J. Lu, J. Chen, Q. Xu, L. Liu // – 2001. – T. 13. – C. 223–225.
23. Pistofidis, N. The combined effect of nickel and bismuth on the structure of hot-dip zinc coatings / N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, El. Pavlidou, G. Stergioudis // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61, No 10. – P. 2007–2010.
24. Shibli, S.M.A. Effect of nickel-rich barrier layer on improvement of hot-dip zinc coating / S.M.A. Shibli, R. Manu, V.S. Dilimon // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 245, No 1–4. – P. 179–185.
25. Kania, H. Development of Bath Chemical Composition for Batch Hot-Dip Galvanizing—A Review / H. Kania, J. Mendala, J. Kozuba, M. Saternus // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No 18. – P. 4168.
26. Lee, I. Experimental determination of phase diagram at 450 °C in the Zn–Fe–Al ternary system / I. Lee, K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 854. – P. 157163.
27. Han, K. Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al–Fe binary system / K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 668. – P. 97–106.
28. Luo, Q. Experimental study and thermodynamic assessment of the Al–Fe rich side of the Al–Zn–Fe system at 300 and 550 °C / Q. Luo, J.L. Chen, Y. Li, F. Yang, Q. Li, Y. Wu, et al. // *Calphad*. – 2012. – Vol. 37. – P. 116–125.

29. Емелюшин, А.Н. Применения новых коррозионностойких покрытий на основе цинка и алюминия в линиях АНГЦ ПМП в условиях ПАО «ММК» / А.Н. Емелюшин, Ю.М. Субботина // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. – 2022. – № 21. – С. 121–127.
30. Григорьев, Г.А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания : учебное пособие / Г.А. Григорьев. // Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 76 с.
31. Тарасова, А.А. Особенности цинкования кремнийсодержащих сталей / А.А. Тарасова. // М.: Металлургия, 1984. – 72 с.
32. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. // Москва: Металлургия, 1994. – 440 с.
33. Sepper, S. The effect of substrate microstructure on morphology of zinc coatings / S. Sepper, P. Peetsalu, V. Mikli, M. Saarna. // 8th International DAAAM Baltic Conference INDUSTRIAL ENGINEERING 19-21 April 2012, Tallinn, Estonia. – 2012.
34. Sepper, S. Methods for evaluating the appearance of hot dip galvanized coatings / S. Sepper, P. Peetsalu, M. Saarna // Agronomy Research Biosystem Engineering Special. – 2011. - Issue 1. - P. 229-236
35. Lozrt, J Analysis of Corrosion-Mechanical Properties of Electroplated and Hot-Dip Zinc Coatings on Mechanically Pre-Treated Steel Substrate / J. Lozrt, J. Votava, V. Kumbár, A. Polcar // Applied Sciences. – 2025. – Vol. 15, No 5. – P. 2626.
36. Дохов, М.П. Смачивание жидким цинком твердых молибдена, кобальта и никеля и расчет их межфазных энергий / М.П. Дохов, Э.Х. Шериева, М.Н. Кокоева // Расплавы. – 2020. – № 6. – С. 565–569.
37. Sjoukes, F. Chemical reactions in fluxes for hot dip galvanizing / F. Sjoukes // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 1990. – Vol. 37, No 4. – P. 12–14.
38. Cook, T.H. Composition, testing, and control of hot dip galvanizing flux / T.H. // Metal Finishing. – 2003. – Vol. 101. – P. 22–35.

- 39.Mondal, A. Nucleation and growth behaviour of iron-zinc intermetallic phases in prior-copper coated galvanized steels / A. Mondal, A. Chakraborty, S. Bysakh, M. Dutta, S.B. Singh // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 699. – P. 947–958.
- 40.Mondal, A. Effect of a thin prior-metallic coating on the morphology of hot-dip Zn coating / A. Mondal, A. Chakraborty, P. Mohanta, M. Dutta // Ironmaking & Steelmaking. – 2016. – Vol. 43, No 7. – P. 508–516.
- 41.Chakraborty, A. Improvement in hot dip galvanized coating microstructure and properties by pre-metallic deposition on steel surface: A comprehensive review / A. Chakraborty, R. Ghosh, M. Sudan, A. Mondal // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 449. – P. 128972.
- 42.Berry, L. A study into the pre-deposition of nickel coatings and their effect on intermetallic formation in hot dip galvanising / L. Berry, J. Demmel, C. Phillips, D. Penney. – 2022.
- 43.Sa-nguanmoo, R. Hot-dip galvanization with pulse-electrodeposited nickel pre-coatings / Run Sa-nguanmoo, Ekasit Nisaratanaporn, Yuttanant Boonyongmaneerat // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53, No 1. – P. 122–126.
- 44.Li, Z. Effect of KCl–ZnCl₂ Ball-Milling Fluxing on Microstructure and Corrosion of Iron Ingot Hot-Dip Zinc Coating / Z. Li, H. Peng, A. Xie, C. Wu, J. Wang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2023. – Vol. 54, No 7. – P. 2744–2758.
- 45.Manna, M. Effect of fluxing chemical: An option for Zn–5wt.%Al alloy coating on wire surface by single hot dip process / M. Manna // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205, No 12. – P. 3716–3721.
- 46.Lee, N-C. Flux technology for lead-free alloys and its impact on cleaning / Ning-Cheng Lee, M. Bixenman // 52nd Electronic Components and Technology Conference 2002 (Cat. No.02CH37345). – San Diego, CA, USA : IEEE, 2002. – P. 1484–1490.
- 47.Бекман, И.Н. Математика диффузии : учебное пособие / И.Н. Бекман. // Москва: ОнтоПринт, 2016. – 400 с.

48. Мамедов, А.Т. Аналитическое решение уравнений диффузии в многокомпонентных системах при нанесении диффузионных покрытий / А.Т. Мамедов, Э.О. Аббасов, И.А. Ханкишиев // Вестник машиностроения. – 2021. – № 8. – С. 3–9.
49. Dohie, J.S. The Grain-Boundary Diffusion of Zn in α -Fe / J.S. Dohie, J.R. Cahoon, W.F. Caley // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2007. – Vol. 28, No 4. – P. 322–327.
50. Wakamatsu, Y. Formation and Growth Kinetics of Intermediate Phases in Hot Dip Galvanizing / Y. Wakamatsu, M. Onishi // Tetsu-to-Hagané. – 1978. – Vol. 64, No 14. – P. 2215–2223.
51. Гуров, К.П. Процессы взаимной диффузии в сплавах / К.П. Гуров. // М.: Наука, 1973. – 360 с.
52. Лобанов, М.Л. Методы определения коэффициентов диффузии : учеб. пособие / М.Л. Лобанов, М.А. Зорина. // Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 100 с.
53. Giorgi, M.L. Dissolution kinetics of iron in liquid zinc / M.L. Giorgi, P. Durighello, R. Nicolle, J.B. Guillot // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39, No 18. – P. 5803–5808.
54. Bai, K. Assessment of the Zn–Fe–Al system for kinetic study of galvanizing / K. Bai, P. Wu // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 347, No 1–2. – P. 156–164.
55. Inui, H. Crystal Structures and Mechanical Properties of Fe–Zn Intermetallic Compounds Formed in the Coating Layer of Galvannealed Steels / H. Inui, N.L. Okamoto, S. Yamaguchi // ISIJ International. – 2018. – Vol. 58, No 9. – P. 1550–1561.
56. Okamoto, N.L. Arrangements of Fe-Centered Zn₁₂ Icosahedra in Fe–Zn Intermetallic Compounds Determined by Ultra-High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy / N.L. Okamoto, A. Yasuhara, K. Tanaka, H. Inui // MRS Proceedings. – 2015. – Vol. 1760. – P. mrsf14-1760-yy05-22.

57. Petersen, S. A thermodynamic evaluation of the iron-zinc system / S. Petersen, P.J. Spencer, K. Hack // *Thermochimica Acta*. – 1988. – Vol. 129, No 1. – P. 77–87.
58. Von Goldbeck, O.K. IRON—Binary Phase Diagrams / O.K. Von Goldbeck. // Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1982. – 185 c.
59. 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*. – 2009. – Vol. 33, No 2. – P. 433–440.
60. Su, X. Thermodynamic evaluation of the Fe–Zn system / X. Su, N.Y. Tang, J.M. Toguri // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 325, No 1–2. – P. 129–136.
61. Okamoto, N.L. Crystal Structures and Mechanical Properties of the Intermetallic Compounds in the Fe-Zn System Comprising the Coating of Galvannealed Steel Sheets / N.L. Okamoto, H. Inui // *Materia Japan*. – 2018. – Vol. 57, No 4. – P. 169–175.
62. Okamoto, H. Phase diagrams of binary iron alloys / H. Okamoto, ASM International. // Materials Park, OH: ASM International, 1993. – 472 c.
63. Han, K. Experimental determination of phase diagram in the Zn-Fe binary system / K. Han, I. Ohnuma, K. Okuda, R. Kainuma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 737. – P. 490–504.
64. Takayama, T. Anomalies in phase equilibria due to magnetic transition in Fe-Zn, Co-Zn, and Fe-Co-Zn systems / T. Takayama, S. Shinohara, K. Ishida, T. Nishizawa // *Journal of Phase Equilibria*. – 1995. – Vol. 16, No 5. – P. 390–395.
65. Zhu, L. Phase equilibria and diffusion coefficients in the Fe-Zn binary system / L. Zhu, S. Honrao, B. Rijal, R.G. Hennig, M.V. Manuel // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 188. – P. 108437.
66. Brandon, J.K. New refinements of the γ brass type structures Cu_5Zn_8 , Cu_5Cd_8 and $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ / J.K. Brandon, R.Y. Brizard, P.C. Chieh, R.K. McMillan, W.B. Pearson // *Acta Crystallographica Section B*. – 1974. – Vol. 30, No 6. – P. 1412–1417.

- 67.Koster, A.S. Structure of the cubic iron–zinc phase $\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$ / A.S. Koster, J.C. Schoone // *Acta Crystallographica Section B*. – 1981. – Vol. 37, No 10. – P. 1905–1907.
- 68.Belin, C.H.E. Synthesis and Crystal Structure Determinations in the Γ and δ Phase Domains of the Iron–Zinc System: Electronic and Bonding Analysis of $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{39}$ and FeZn_{10} , a Subtle Deviation from the Hume–Rothery Standard? / C.H.E. Belin, R.C.H. Belin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – Vol. 151, No 1. – P. 85–95.
- 69.Belin, R. Redetermination of the iron–zinc phase FeZn_{13} / R. Belin, M. Tillard, L. Monconduit // *Acta Crystallographica Section C*. – 2000. – Vol. 56, No 3. – P. 267–268.
- 70.Liu, Y. Experimental Determination and Atomistic Simulation on the Structure of FeZn_{13} / Y. Liu, X.P. Su, F.C. Yin, Z. Li, Y.H. Liu // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2008. – Vol. 29, No 6. – P. 488–492.
- 71.Okamoto, N.L. Crystal structure refinement of the Γ - and Γ_1 -phase compounds in the Fe–Zn system and orientation relationships among α -Fe, Γ and Γ_1 phases in the coating layer of galvanized steel / N.L. Okamoto, M. Inomoto, H. Takebayashi, H. Inui // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 732. – P. 52–63.
- 72.Проскуркин, Е.В. Диффузионные цинковые покрытия / Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов. // Москва: Металлургия, 1972. – 248 с.
- 73.Guttman, M. Diffusive Phase Transformations in Hot Dip Galvanizing / M. Guttman // *Materials Science Forum*. – 1994. – Vol. 155–156. – P. 527–548.
- 74.Marder, A.R. The metallurgy of zinc-coated steel / A.R. Marder // *Progress in Materials Science*. – 2000. – Vol. 45, No 3. – P. 191–271.
- 75.Pokorny, P. Reaction kinetics of the formation of intermetallic Fe – Zn during hot-dip galvanizing of steel / P. Pokorny, J. Kolisko, L. Balík, P. Novak // *Metalurgija*. – 2016. – Vol. 55. – P. 111–114.
- 76.Han, K. Micro-Vickers Hardness of Intermetallic Compounds in the Zn-rich Portion of Zn–Fe Binary System / K. Han, I. Lee, I. Ohnuma, K. Okuda, R. Kainuma // *ISIJ International*. – 2018. – Vol. 58, No 9. – P. 1578–1583.

77. Pokorny, P. Effect of chemical composition of steel on the structure of hot – dip galvanized coating / P. Pokorny, J. Kolisko, L. Balík, P. Novak // *Metalurgija*. – 2016. – Vol. 55. – P. 115–118.
78. Bhattacharya, D. Silicon effect on retardation of Fe-Zn alloying behavior: Towards an explanation of liquid zinc embrittlement susceptibility of third generation advanced high strength steels / D. Bhattacharya, L. Cho, J. Colburn, E. Van Der Aa, A. Pichler, N. Pottore, et al. // *Corrosion Science*. – 2024. – Vol. 235. – P. 112161.
79. Gorlenko, D.A. TRIP steels: the features of chemical composition and structure, prospects of application (overview) / D.A. Gorlenko, D.V. Konstantinov, M.A. Polyakova, M. Dabala // *CIS Iron and Steel Review*. – 2022. – P. 67–75.
80. Qiao, D. Effect of Si on Interfacial Reactions, Defect Evolution, and Mechanical Properties of Hot-Dip Galvanized Coatings / D. Qiao, P. Peng, X. Tang, J. Ren, X. Lu, J. Sheng, et al. // *Metals*. – 2025. – Vol. 15, No 12. – P. 1324.
81. 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 // *Solid State Phenomena*. – 2013. – Vol. 212. – P. 121–126.
82. Бондарева, О.С. Структура и свойства горячих цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.09 / О.С. Бондарева. – Самара, 2017. – 192 с.
83. 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. академика С.П. Королёва*. – 2012. – № 5-2 (36). – С. 252–256.
84. Bondareva, O. Effect of the silicon content in steel on the hot-dip zinc coating microstructure formation / O. Bondareva, A. Melnikov // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 156, No 1. – P. 012015.
85. Бондарева, О.С. Влияние содержания кремния в конструкционных сталях на строение и скорость роста цинкового покрытия / О.С. Бондарева, А.А.

- Мельников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2017. – Т. 19, № 1(3). – С. 506–510.
- 86.Бондарева, О.С. Исследование тонкой структуры и энергодисперсионный элементный микроанализ наноразмерных структурных составляющих цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния / О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2017. – Т. 19, № 1(3). – С. 511–516.
- 87.Minenkov, A. Fruitful TEM Analysis of Hot-dip Galvanized Industrial Steels with Low and High Si Content: Challenges and Solutions / A. Minenkov, M. Arndt, T. Mörtlbauer, G. Hesser, G. Angeli, H. Groiss // Microscopy and Microanalysis. – 2023. – Vol. 29, No Supplement_1. – P. 102–103.
- 88.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. 397–401.
- 89.Pelerian, J. The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steels / J. Pelerian, J. Hoffmann, V. Leroy // Metall. – 1981. – Т. 35, № 9. – С. 870–873.
- 90.Kuklik, V. Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures / V. Kuklik, J. Kudlacek. // Butterworth-Heinemann, 2016. – 236 с.
- 91.Kollárová, M. Formation of outburst structure in hot dip galvanized coatings on if steels / M. Kollárová, M. Džupon, Ľ. Parilák // Metalurgija. – 2007. – Vol. 46, No 1. – P. 9–14.
- 92.Jordan, C.E. Effect of phosphorous surface segregation on iron-zinc reaction kinetics during hot-dip galvanizing / C.E. Jordan, R. Zuhr, A.R. Marder // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1997. – Vol. 28, No 12. – P. 2695–2703.
- 93.Chen, Y. Influence of phosphorus on the growth of Fe–Zn intermetallic compound in Zn/Fe diffusion couples / Y. Chen, Y. Zhu, H. Peng, L. Ya, X. Su, J. Wang // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 240. – P. 63–69.

94. Maass, P. Handbook of hot-dip galvanization / P. Maass, P. Peissker. // Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 738 c.
95. Uchiyama, Y. Reaction between Fe–Si Alloys and Liquid Zinc / Y. Uchiyama, H. Koga, H. Inokuchi // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1983. – Vol. 24, No 5. – P. 272–280.
96. Mackowiak, J. Metallurgy of galvanized coatings / J. Mackowiak, N.R. Short // International Metals Reviews. – 1979. – Vol. 24, No 1. – P. 1–19.
97. Gellings, P.J. Mechanism of the reaction between liquid zinc and steel / P.J. Gellings // Corrosion Science. – 1974. – Vol. 14, No 8. – P. 507–509.
98. Uwakweh, O. Thermal transformations in mechanically alloyed Fe–Zn–Si materials / O. Uwakweh, A. Jordan, P. Maziasz // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2000. – Vol. 31, No 11. – P. 2747–2754.
99. Brown, P.J. The structure of the δ -phase in the transition metal–zinc alloy systems / P.J. Brown // Acta Crystallographica. – 1962. – Vol. 15, No 6. – P. 608–612.
100. Kozdras, M.S. Silicon-induced destabilization of galvanized coatings in the sandelin peak region / M.S. Kozdras, P. Niessen // Metallography. – 1989. – Vol. 22, No 3. – P. 253–267.
101. Guttman, H. Reactivity of silicon steels hot-dip galvanizing / H. Guttman, P. Niessen // Canadian Metallurgical Quarterly. – 1972. – Vol. 11, No 4. – P. 609–615.
102. Tang, N.-Y. Accurate description of liquid phase boundary — A reply to the reply by professors Perrot and Reumont / N.-Y. Tang // Journal of Phase Equilibria. – 1996. – Vol. 17, No 2. – P. 89–91.
103. Reumont, G. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn–0.1%Ni bath / G. Reumont, P. Perrot, J. Foct // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33, No 19. – P. 4759–4768.
104. 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. – Vol. 18, No 5. – P. 448–457.

105. 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. – Vol. 396, No 1–2. – P. 156–163.
106. Raghavan, V. Ternary and Higher Order Iron Phase Diagram Updates / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2012. – Vol. 33, No 5. – P. 391.
107. Sha, C. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of the Fe–Si–Zn system / C. Sha, S. Liu, Y. Du, H. Xu, L. Zhang, Y. Liu // *Calphad*. – 2010. – Vol. 34, No 4. – P. 405–414.
108. 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-Hagané*. – 2014. – Vol. 100, No 3. – P. 390–396.
109. Takata, N. Enhanced Interfacial Reaction of Fe–Si Alloy Sheets Hot-Dipped in Zn Melt at 460°C / N. Takata, K. Hayano, A. Suzuki, M. Kobashi // *ISIJ International*. – 2018. – Vol. 58, No 9. – P. 1608–1615.
110. Sánchez, C. Silicon Effect and Microstructural Evolution of Hot Dip Galvanized Coating of Structural Steels / C. Sánchez, O. Bustos, A. Artigas, H. Bruna // *Metals*. – 2023. – Vol. 13, No 11. – P. 1892.
111. Han, S.C. Role of silicon on formation and growth of intermetallic phases during rapid Fe–Zn alloying reaction / S.C. Han, D.F. Sanchez, D. Grolimund, S.H. Uhm, D.Y. Choi, H.C. Jeong, et al. // *Materials Today Advances*. – 2023. – Vol. 18. – P. 100368.
112. Arabacı, U. Effect of Filler Wire Composition on Hot-Dip Galvanizing Performance of S355JR Structural Steel Joints / U. Arabacı, U. Özdemir // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2023. – Vol. 76, No 6. – P. 1583–1591.
113. Marder, A.R. Zn coating phase equilibria / A.R. Marder, F.E. Goodwin // *The Metallurgy of Zinc Coated Steels*. – Elsevier, 2023. – P. 35–48.
114. Kong, G. Dissolution behavior of solid iron in liquid zinc at high temperature / G. Kong, R.B. Liu, C. Che, J.T. Lu, D.X. Lin, X. Wang, et al. // *Huanan Ligong*

- Daxue Xuebao/Journal of South China University of Technology (Natural Science). – 2011. – Vol. 39. – P. 132–137.
115. Chidambaram, P.R. Characterization of high temperature hot dip galvanized coatings / P.R. Chidambaram, V. Rangarajan, W.J. Van Ooij // Surface and Coatings Technology. – 1991. – Vol. 46, No 3. – P. 245–253.
 116. 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. – Vol. 89, No 1–2. – P. 132–142.
 117. Verma, A.R.B. High-temperature batch hot-dip galvanizing. Part 2. Comparison of coatings formed in the temperature range 520–555 °C / A.R.B. Verma, W.J. Van Ooij // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 89, No 1–2. – P. 143–150.
 118. Bicao, P. Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing / P. Bicao, W. Jianhua, S. Xuping, L. Zhi, Y. Fucheng // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, No 9. – P. 1785–1788.
 119. Kong, G. Effects of zinc bath temperature on microstructure of hot dip galvanized 0.49%Si reactive steel / G. Kong, R.B. Liu, C. Che, J.T. Lu // Cailiao Gongcheng/Journal of Materials Engineering. – 2011. – P. 81–86.
 120. Wang, J. The effects of zinc bath temperature on the coating growth behavior of reactive steel / J. Wang, H. Tu, B. Peng, X. Wang, F. Yin, X. Su // Materials Characterization. – 2009. – Vol. 60, No 11. – P. 1276–1279.
 121. 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. – Vol. 8. – P. 943–948.
 122. 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. 388–391.

123. Бондарева, О. Влияние температуры цинкового расплава на толщину и структуру покрытия при высокотемпературном горячем цинковании сталей с высоким содержанием кремния / О. Бондарева, А. Мельников // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 1. – С. 66–70.
124. Bondareva, O. Study of the temperature effect on the structure and thickness of hot-dip zinc coatings on fixing products / O. Bondareva // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 698. – P. 355–359.
125. Liberski, P. Corrosion Resistance of Zinc Coatings Obtained in High-Temperature Baths / P. Liberski, P. Podolski, H. Kama, A. Gierek, J. Mendala // Materials Science. – 2003. – Vol. 39, No 5. – P. 652–657.
126. Tzimas, E. Cracking mechanisms in high temperature hot-dip galvanized coatings / E. Tzimas, G. Papadimitriou // Surface and Coatings Technology. – 2001. – Vol. 145, No 1–3. – P. 176–185.
127. García-Martino, Á. Prediction of Mechanical Properties for High Strength Low Alloyed Steels in a Commercial Hot Dip Galvanizing Line without Soaking Section / Á. García-Martino, C. García, M.M. Prieto, J. Díaz // Metals. – 2020. – Vol. 10, No 5. – P. 561.
128. Šmak, M. The Influence of Hot-Dip Galvanizing on the Mechanical Properties of High-Strength Steels / M. Šmak, J. Kubíček, J. Kala, K. Podaný, J. Vaněrek // Materials. – 2021. – Vol. 14, No 18. – P. 5219.
129. Патент FR2788284B1. МПК C23G1/086. Silicon-containing steel sheet chemical pretreatment prior to hot coating used in automobile structural part production involves degreasing and submersing in pickling bath containing fluorine ions to remove silicon from steel surface / Schmitz T. // Приоритет от 08.01.1999. Оpubл. 22.02.2002.
130. Che, C. INFLUENCE OF SILICON IN STEELS ON GALVANIZED COATINGS / C. Che, J. Lu, G. Kong, Q. Xu, J. Chen // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2006. – Vol. 19, No 2. – P. 85–90.

131. 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. – Vol. 200, No 18–19. – P. 5277–5281.
132. Che, C. Role of silicon in steels on galvanized coatings / C. Che, J. Lu, G. Kong, Q. Xu // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2009. – Vol. 22, No 2. – P. 138–145.
133. Che, C. Influence of Ni-electrodeposited pretreatment on galvanized coatings of reactive steels / C. Che, J. Lu, G. Kong, Q. Xu, R. Sui // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2007. – Vol. 22, No 2. – P. 221–224.
134. Fasoyinu, F.A. Spangle formation in galvanized sheet steel coatings / F.A. Fasoyinu, F. Weinberg // *Metallurgical Transactions B*. – 1990. – Vol. 21, No 3. – P. 549–558.
135. Kania, H. Synergistic Influence of the Addition of Al, Ni and Pb to a Zinc Bath upon Growth Kinetics and Structure of Coatings / H. Kania, P. Liberski // *Solid State Phenomena*. – 2013. – Vol. 212. – P. 115–120.
136. 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.
137. Zervoudis, J. A Review of Bath Alloy Additives and their Impact on the Quality of the Galvanized Coating / J. Zervoudis, G. Anderson. – 2005.
138. Chaouki, A. The Effect of Zinc Bath Formulation on the Corrosion Resistance of Galvanized Steel: A Short Review / A. Chaouki, M. Ben Ali, K. El Maalam, K. Aouadi, I. Benabdallah, A. El Fatimy, et al. // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, No 10. – P. 9809–9823.
139. Chen, Z.W. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing / Z.W. Chen, N.F. Kennon, J.B. See, M.A. Barter // *JOM*. – 1992. – Vol. 44, No 1. – P. 22–26.

140. Sun, M. Hot-dip galvanizing of cold-formed steel hollow sections: a state-of-the-art review / M. Sun, J.A. Packer // *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. – 2019. – Vol. 13, No 1. – P. 49–65.
141. Takada, Y. Influence of Ni and Cu Addition on Galvanizing Properties of Steel Containing Si and Mn / Y. Takada, M. Sugiyama, A. Itami, M. Suehiro, K. Honda // *Nippon Steel Technical Report*. – 2005. – No 91. – P. 73–77.
142. He, Z.R. Comparative on microstructure and properties of Zn and Zn-0.05Ni alloy coatings by hot-tip galvanizing / Z.R. He, Y. He, Y.H. Zhang, J.T. Liu, K. Xie // *Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment*. – 2013. – Vol. 34. – P. 152–156.
143. 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. – Vol. 20, No 10. – P. 955–957.
144. Pistofidis, N. Thermodynamic study of the nickel addition in zinc hot-dip galvanizing baths / N. Pistofidis, G. Vourlias, A. Angelopoulos, T. Fildisis // *AIP Conference Proceedings*. – 2010. – Vol. 1203. – P. 837–839.
145. Sapunov, S.Yu. Analysis of the internal stress in multicomponent zinc coatings / S.Yu. Sapunov // *Steel in Translation*. – 2010. – Vol. 40, No 2. – P. 164–168.
146. Bochvar, N. Iron - Nickel - Zinc / N. Bochvar, L. Rokhlin // *MSIT (Materials Science International Team)*. – Springer, 2009. – P. 337–351.
147. Su, X.P. The zinc-rich corner of the Zn-Fe-Ni-Si quaternary system at 450 °C / X.P. Su, N.Y. Tang // *Journal of Phase Equilibria*. – 2002. – Vol. 23, No 5. – P. 424–431.
148. Tang, N.Y. Experimental study and thermodynamic assessment of the Zn-Fe-Ni system / N.Y. Tang, X. Su, J.M. Toguri // *Calphad*. – 2001. – Vol. 25, No 2. – P. 267–277.
149. Khaliq, A. Iron Intermetallic Compounds (IMCs) Formation Mechanism in the Molten Aluminium Zinc (Al-Zn) Coating Alloy / A. Khaliq, V. Kasva, A.S.

- Alghamdi, M. Ramadan, T. Subhani, W. Haider, K. S. A. Halim // Tehnicki vjesnik - Technical Gazette. – 2024. – Vol. 31, No 2. – P. 460–465.
151. Konishi, T. Structural and Mechanical Characterizations of Top Dross in a Molten Zinc Bath / T. Konishi, M. Shibata, J. Miki, Y. Nemoto, K. Ushioda // ISIJ International. – 2021. – Vol. 61, No 3. – P. 937–944.
152. Wang, X. Study on the Mimic Measurement of Zinc Dross in the Hot-Dip Galvanizing Process and the Influence of Temperature on Its Formation / X. Wang, J. Zheng, Z. Yu, X. Zhu, X. Wang // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2025. – P. 1435-1449.
153. Reumont, G. Structural comparison between the Γ 2-FeZn₄ compound obtained by mechanical alloying and the Γ 2-Fe₆Ni₅Zn₈₉ galvanizing dross / G. Reumont, R.S. De Figueiredo, J. Foct // Journal of Materials Science Letters. – 1999. – Vol. 18, No 22. – P. 1879–1882.
154. Chen, W. Dross Phases Formed in Galvanizing Baths Containing (0-0.1 wt%) Nickel at 450°C / W. Chen // ISIJ International. – 1993. – Vol. 33. – P. 307-312.
155. Perrot, P. Thermodynamic description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths / P. Perrot, G. Reumont // Journal of Phase Equilibria. – 1994. – Vol. 15, No 5. – P. 479–482.
156. Tang, N.Y. An alternative description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths / N.Y. Tang // Journal of Phase Equilibria. – 1995. – Vol. 16, No 2. – P. 110–112.
157. Raghavan, V. Fe-Ni-Zn (Iron-Nickel-Zinc) / V. Raghavan // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2003. – Vol. 24, No 6. - P. 558–560
158. Reumont, G. Fractal evaluation of liquidus in the Fe-Zn-Ni system at 450°C / G. Reumont, P. Perrot, J. Foct // Journal of Materials Science Letters. – 1992. – Vol. 11, No 23. – P. 1611–1613.
159. Chu, R.S. Fundamental research on recovering metals from hot-dip Zn–Al–Mg dross by supergravity separation / R.S. Chu, Z. Wang, X.X. Deng, N.J. Sun,

- C.L. Xu, Z.C. Guo // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2023. – Vol. 30, No 7. – P. 1324–1333.
160. Liu, Q. Hot-Dip Galvanizing Process and the Influence of Metallic Elements on Composite Coatings / Q. Liu, Y. Cao, S. Chen, X. Xu, M. Yao, J. Fang, et al. // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Vol. 8, No 5. – P. 160.
161. Bellini, C. Bath chemical composition influence on intermetallic phases damage in hot dip galvanizing / C. Bellini, V.D. Cocco, F. Iacoviello, L.P. Mocanu // *Procedia Structural Integrity*. – 2022. – Vol. 39. – P. 574–581.
162. Marder, A.R. Defect identification and remediation in zinc coated steel sheet / A.R. Marder, F.E. Goodwin // *The Metallurgy of Zinc Coated Steels*. – Elsevier, 2023. – P. 507–541.
163. 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. – P. 380–384.
164. Патент US4717540A. МПК F27D27/00. Method and apparatus for dissolving nickel in molten zinc / Dale L. McRae, Robert D.H. Willans, Eric L. Mawer // Приоритет от 08.09.1986. Опубл. 05.01.1988.
165. Pistofidis, N. The effect of preflux bath additives on the morphology and structure of the hot-dip galvanized coatings / N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, G. Stergioudis, D. Tsipas // *Crystal Research and Technology*. – 2006. – Vol. 41, No 8. – P. 759–765.
166. Boonyongmaneerat, Y. Effect of NiCl₂-Based Fluxes on Interfacial Layer Formation of Hot Dip Galvanized Steels / Y. Boonyongmaneerat, K. Saengkiattiyut, P. Rattanawaleedirojn, C. Angkaprasert, J. Wanichsampan, S. Saenapitak // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2010. – Vol. 17, No 8. – P. 74–78.
167. Патент РФ № 2647066 С1. МПК C23C2/06. Таблетка для горячего цинкования металлических изделий (варианты) и способ её подготовки /

Туровский Я.М., Туровский А.М. // Приоритет от 19.07.2016. Заявка 2016129565. Оpubл. 14.03.2018. Бюл. №8.

168. Wang, K.K. Role of Al in Zn bath on the formation of the inhibition layer during hot-dip galvanizing for a 1.2Si–1.5Mn transformation-induced plasticity steel / K.K. Wang, C.W. Hsu, L. Chang, D. Gan, K.C. Yang // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 285. – P. 458–468.
169. Peng, S. Aluminum and antimony segregation on a batch hot-dip galvanized Zn-0.05Al-0.2Sb coating / S. Peng, S.K. Xie, Y.M. Yang, G.Y. Xiao, J.T. Lu, L.C. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 694. – P. 1004–1010.
170. Shawki, S. Effect of aluminium content on the coating structure and dross formation in the hot-dip galvanizing process / S. Shawki, Z.A. Hamid // *Surface and Interface Analysis*. – 2003. – Vol. 35, No 12. – P. 943–947.
171. Min, T. Effects of aluminum concentration on the formation of inhibition layer during hot-dip galvanizing / T. Min, Y. Gao, X. Huang, Z. Gong, K. Li, S. Ma // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2018. – Vol. 127. – P. 394–402.
172. Raghavan, V. Al-Fe-Zn (Aluminum-Iron-Zinc) / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria*. – 2003. – Vol. 24, No 6. – P. 546–550.
173. Ghosh, G. Al-Fe-Zn Ternary Phase Diagram Evaluation / G. Ghosh, M. Palm // *MSI Eureka*. – 2023. – Vol. 96. – P. 10.17658.4.5.
174. Tang, N.Y. On the ternary phase in the zinc-rich corner of the Zn-Fe-Al system at temperatures below 450 °C / N.Y. Tang, X. Su // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – Vol. 33, No 5. – P. 1559–1561.
175. Nakano, J. A full thermodynamic optimization of the Zn–Fe–Al system within the 420–500°C temperature range / J. Nakano, D.V. Malakhov, S. Yamaguchi, G.R. Purdy // *Calphad*. – 2007. – Vol. 31, No 1. – P. 125–140.
176. McDermid, J.R. Fe Solubility in the Zn-Rich Corner of the Zn-Al-Fe System for Use in Continuous Galvanizing and Galvannealing / J.R. McDermid, M.H. Kaye, W.T. Thompson // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2007. – Vol. 38, No 2. – P. 215–230.

177. Culcasi, J.D. Control of the growth of zinc–iron phases in the hot-dip galvanizing process / J.D. Culcasi, P.R. Seré, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 122, No 1. – P. 21–23.
178. Guan, C. Effect of bath aluminum concentration on the galvanizing of hydrogen reduced hot rolled steel without acid pickling / C. Guan, J. Li, N. Tan, S.G. Zhang, W.Y. Zhang // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 279. – P. 142–149.
179. Blumenau, M. Use of pre-oxidation to improve reactive wetting of high manganese alloyed steel during hot-dip galvanizing / M. Blumenau, M. Norden, F. Friedel, K. Peters // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, No 2–3. – P. 559–567.
180. Gutman, H. Galvanizing of silicon steels in aluminum containing baths / H. Gutman, P. Niessen // *Proceedings of the Seminar on Galvanizing Silicon Containing Steels 1975, Liege, Belgium, 21–22 May 1975*. – ILZRO, 1975. – P. 198–216.
181. Патент US4168972. МПК C22C18/04. Zinc Alloy for Galvanization Processes / Dreulle N. // Приоритет от 20.09.1977 (дата подачи). Заявка 834,975. Оpubл. 25.09.1979.
181. Maffoni, F. High aluminium alloying for general galvanizing / F. Maffoni // *Proceedings of the 15th Hot Dip Galvanizing Conference, ACSZ, Sliac, Slovakia, 6–8 October 2009*. – P. 116–119.
182. Memmi, C. Surflux: A new technology for batch hot dip galvanizing with a low-Al zinc alloy / C. Memmi, U. Bottanelli, M. Cecchini // *Proceedings of the 22th International Galvanizing Conference Intergalva 2009, EGGA, Madrid, Spain, 8–12 June 2009*.
183. Liu, L. Phase Equilibria of 600 °C Isothermal Section of Zn-Al-Fe-Si Quaternary System / L. Liu, X. Pan, L. Lu, Y. Liu, X. Su, J. Wang // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2016. – Vol. 37, No 6. – P. 693–701.

184. Takata, N. Formation of Fe₂Al₅ Phase Layer on Fe-Si Alloy Sheets Hot-Dipped in Zn-0.2Al Alloy Melt / N. Takata, K. Hayano, A. Suzuki, M. Kobashi // *Tetsu-to-Hagané*. – 2019. – Vol. 105, No 7. – P. 701–708.
185. Kania, H. The Influence of the Chemical Composition of a Zinc Bath upon Corrosion Resistance of Coatings Obtained on Sebisty Steel / H. Kania, L. Komorowski // *Solid State Phenomena*. – 2016. – Vol. 246. – P. 85–90.
186. Liang, G. Unveiling the growth mechanism of Zn coatings on Sandelin steel: The role of dilute Al (0.1 wt%) addition in the galvanizing bath / G. Liang, G. Kong, D. Lai, C. Che // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2026. – Vol. 42. – P. 2088–2101.
187. Luo, Q. The Mechanism of Dross Formation during Hot-dip Al-Zn Alloy Coating Process / Q. Luo, F. Jin, Q. Li, J.Y. Zhang, K.C. Chou // *Journal for Manufacturing Science & Production*. – 2013. – Vol. 13, No 1–2.
188. Honda, K. Influence of Si Addition to the Coating Bath on the Growth of Al-Fe Alloy Layers in Hot-dip Zn-Al-Mg Alloy-coated Steel Sheets / K. Honda, K. Ushioda, W. Yamada // *Tetsu-to-Hagané*. – 2011. – Vol. 97, No 1. – P. 19–25.
189. Du, A. Study of Process of Hot-Dipped Galfan Coating on Q235 Structural Steel / A. Du, R. Ma, Y. Fan, P. Zheng, X. Cao // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 665. – P. 85–89.
190. Feng-hua, W. Effects of dipping temperature on hot-dip Galfan coating of steel wire / W. Feng-hua // *Transactions of Materials and Heat Treatment*. – 2010. – P. 144-148.
191. Hai-yan, S. Comparison of Hot-dipping Galfan Alloy Aided by Two Technics / S. Hai-yan // *Hot Working Technology*. – 2007.
192. Marek, A. High-Temperature Zn-5Al Hot Dip Galvanizing of Reinforcement Steel / A. Marek, V. Steinerová, P. Pokorný, H. Kania, F. Berger // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, No 8. – P. 959.
193. Khezlloo, A. Effect of coating parameters on microstructure, corrosion behavior, hardness and formability of hot-dip Galfan and galvanized coatings / A. Khezlloo, F. Rezazadeh, M. Rajaei, M. Tayebi, E. Aghaie, Y. Behnamian //

- International Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 112, No 4. – P. 321–332.
194. Mesbahzadeh, A. Interfacial Investigation of St13/Molten Zn–5% Al and Corrosion Behavior of Formed Layer via Hot-Dip Process / A. Mesbahzadeh, H. Abdolmaleki, Z.S. Seyedraoufi, A. Mesbahzadeh, A. Ahmadi, K. Mirzavand, et al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2021. – Vol. 57, No 1. – P. 124–135.
 195. Feng-hua, W. Kinetics of interfacial layer during hot-dip Galfan alloy / W. Feng-hua // Journal of Hebei University of Technology. – 2011.
 196. Zhu, X. Effect of Hot Dip Plating Process Parameters on Microstructure and Properties of Zinc–10%Aluminum–Mischmetal Alloy Coated for Bridge Cable Steel Wire / X. Zhu, Y. Shen, Y. Ge, S. Zhang // Metals. – 2022. – Vol. 12, No 8. – P. 1257.
 197. Giorgi, M.L. Improvement of Wettability between Steel and Liquid Zn–Al Alloy by Forced Wetting / M.L. Giorgi, J. Diawara, M. Rivollier, H. Duval, A. Koltsov // ISIJ International. – 2018. – Vol. 58, No 9. – P. 1592–1599.
 198. Kania, H. Corrosion and Anticorrosion of Alloys/Metals: The Important Global Issue / H. Kania // Coatings. – 2023. – Vol. 13, No 2. – P. 216.
 199. Kühne, R. Fatigue strength of additively manufactured hot-dip galvanized steel coated with a Zn–5Al alloy / R. Kühne, J. Voelkel, H. Bartsch, M. Feldmann, T. Pinger, R. Sharma, et al. // Progress in Additive Manufacturing. – 2024.
 201. Kato, T. Formation of the ζ phase at an interface between an Fe substrate and a molten 0.2 mass% Al–Zn during galvannealing / T. Kato, K. Nunome, K. Kaneko, H. Saka // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, No 9. – P. 2257–2262.
 202. Проскуркин, Е.В. Покрyтия из цинкалюминиевых сплавов - эффективное средство защиты металлопроката от коррозии / Е.В. Проскуркин // Экономика металлургии. – 2002. – С. 85–88.
 203. Гель, В.И. Защита стальных изделий от коррозии методом погружения в расплавы цинка, алюминия и их сплавы / В.И. Гель // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – № 4(90). – С. 22–35.

204. Зайцева, М.В. Анализ процесса нанесения цинк-алюминиевого покрытия Galfan при освоении новой технологии горячего цинкования на ОАО «ММК-МЕТИЗ» / М.В. Зайцева, А.Ю. Столяров, М.В. Черевичная // Черные металлы. – 2022. – № 1. – С. 28–30.
205. Shih, H.C. The lifetime assessment of hot-dip 5% Al–Zn coatings in chloride environments / H.C. Shih, J.W. Hsu, C. Sun, S.C. Chung // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 150. – P. 70–75.
206. Zhang, X. Atmospheric corrosion of Galfan coatings on steel in chloride-rich environments / X. Zhang, C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 73. – P. 62–71.
207. Fornalczyk, A. The Morphology of Corrosion Products in FeAl Alloys after Heat-Resistance Tests at Different Temperatures / A. Fornalczyk, J. Cebulski, P. Dorota // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 227. – P. 409–412.
208. Liang, Y. Effects of Ambient Temperature and State of Galvanized Layer on Corrosion of Galvanized Steel in High-Humidity Neutral Atmosphere / Y. Liang, B. He, G. Fu, S. Wu, B. Fan // Materials. – 2023. – Vol. 16, No 10. – P. 3656.
209. Pan, J. Effect of UV Irradiation on the Alternating Wet and Dry Corrosion Behavior of Galvanized Steel in Sodium Chloride Solution / J. Pan, Y. Wang, L. Yang, W. Li, D. Yang, B. Dou, et al. // Crystals. – 2023. – Vol. 13, No 8. – P. 1195.
210. Cao, Z. Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution / Z. Cao, G. Kong, C. Che, Y. Wang // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 426. – P. 67–76.
211. Zhou, R. A Small Amount of Alloying Additions Applied in Hot Dip Galvanizing / R. Zhou, Y.Y. Fan, Y.H. Jiang, Y. Liu // Advanced Materials Research. – 2010. – Vol. 154–155. – P. 1489–1493.
212. Rosalbino, F. Influence of rare earths addition on the corrosion behaviour of Zn–5%Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium sulphate solution / F. Rosalbino, E. Angelini, D. Macciò, A. Saccone, S. Delfino // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52, No 24. – P. 7107–7114.

213. Amadeh, A. Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings / A. Amadeh, B. Pahlevani, S. Heshmati-Manesh // *Corrosion Science*. – 2002. – Vol. 44, No 10. – P. 2321–2331.
214. Chang, J.K. EBSD Study of 55 Wt.% Al-Zn Coating and Corrosion Behavior Effected by Austenitization Heat Treatment / J.K. Chang, T.C. Yang, C.S. Lin // *ECS Transactions*. – 2018. – Vol. 85, No 2. – P. 75–83.
215. Mendala, J. Influence of the cooling method on the structure of 55AlZn coatings / J. Mendala // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 22. – P. 012004.
216. Raghavan, V. Al-Fe-Zn (Aluminum-Iron-Zinc) / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2008. – Vol. 29, No 5. – P. 431–433.
217. Shindo, H. Developments and Properties of Zn-Mg Galvanized Steel Sheet «DYMAZING» Having Excellent Corrosion Resistance / H. Shindo // *Nippon Steel Technical Report*. – 1999. – No 79. – P. 63–67.
218. Hausbrand, R. Corrosion of zinc–magnesium coatings: Mechanism of paint delamination / R. Hausbrand, M. Stratmann, M. Rohwerder // *Corrosion Science*. – 2009. – Vol. 51, No 9. – P. 2107–2114.
219. Guo, T. Roles of Al and Mg on the Microstructure and Corrosion Resistance of Zn-Al-Mg Hot-Dipped Coated Steel / T. Guo, Y. Wang, L. Yu, Y. Jin, B. Zeng, B. Dou, et al. // *Materials*. – 2024. – Vol. 17, No 7. – P. 1512.
220. Chaouki, A. Optimizing corrosion protection: Performance comparison of Zn and Zn-Al-Mg alloys Hot-Dip galvanized coatings / A. Chaouki, M. Ben Ali, K. El Maalam, K. Aouadi, I. Benabdallah, A. El Fatimy, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 1007. – P. 176371.
221. Park, J.S. Corrosion Mechanism According to Localized Damage of Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet Used in Plant Farm / J.S. Park, J.W. Lee, S.J. Kim // *Corrosion Science and Technology*. – 2023. – Vol. 22, No 2. – P. 123–130.
222. Hu, D. Experimental study on corrosion resistance of Zn–Al–Mg alloy coating of high-strength steel wires for bridge cables / D. Hu, S. Song, Z. Zhang,

- L. Wang // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2023. – Vol. 70, No 6. – P. 459–468.
223. Zhang, Z. Effects of Al-Mg on the Microstructure and Phase Distribution of Zn-Al-Mg Coatings / Z. Zhang, J. Zhang, X. Zhao, X. Cheng, S. Jiang, Q. Zhang // *Metals*. – 2022. – Vol. 13, No 1. – P. 46.
224. Rai, P.K. Effect of Magnesium on Corrosion Behavior of Hot-Dip Zn-Al-Mg Coating / P.K. Rai, D. Rout, D. Satish Kumar, S. Sharma, G. Balachandran // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2021. – Vol. 30, No 6. – P. 4138–4147.
225. Panchenko, Y.M. Corrosion Resistance of Zinc and Zinc-Aluminum-Magnesium Coatings in Atmosphere on the Territory of Russia / Y.M. Panchenko, A.I. Marshakov, T.N. Igonin, T.A. Nenasheva, L.A. Nikolaeva, A.A. Ivanenko // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No 15. – P. 5214.
226. Chen, W. The Effects of B on the Microstructure and Corrosion Resistance of Zn–6Al–3Mg Alloy Coating / W. Chen, Y. Liu, H. Tu, C. Wu, X. Su, J. Wang // *Steel Research International*. – 2024. – P. 2400180.
227. Wang, G. Effect of cerium on the microstructure and anti-corrosion performance of Al-Zn coatings / G. Wang, H. Li, P. Li, X. Li, Y. Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2023. – Vol. 473. – P. 130046.
228. Cai, C. Characterization and control of a new kind of black spot defects on surface of hot-dip galvanized low-aluminum Zn-1.5Al-1.1 Mg coatings / C. Cai, R. Song, E. Wen, S. Zhang // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 321. – P. 132439.
229. Minyun, Xu Wetting of liquid Zinc-aluminum-magnesium alloy on steel substrate during hot-dipping: Understanding the role of the flux / Minyun Xu, Zhaoyang Zheng, Dong Suk Han, Ruina Ma, An Du, Yongzhe Fan, et al. // *Surface Topography*. – 2022. – Vol. 10, No 3.
230. Kim, K.Y. Effect of Flux Chloride Composition on Microstructure and Coating Properties of Zn-Mg-Al Ternary Alloy Coated Steel Product / K.Y. Kim, S.M. So, M.S. Oh // *Korean Journal of Materials Research*. – 2021. – Vol. 31, No 12. – P. 704–709.

231. Bracka-Kęsek, K. Evaluation of Effect of Ti Addition to Zinc Bath on Kinetics of Growth of Alloy Layer Formed in Process of Hot-Dip Galvanisation on Steel Substrate / K. Bracka-Kęsek, A. Szczęsny, E. Guzik, D. Kopyciński // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No 13. – P. 4773.
232. Reumont, G. New possibilities for the galvanizing process: The addition of manganese and titanium to the zinc bath / G. Reumont, J. Foct, P. Perrot // *Proc. 19th Int. Galvaniz. Conf. Intergalva 2000*, EGGA, Berlin, Germany, 1–8 March 2000.
233. Tang, X. The 450 °C Isothermal Section of the Zn-Fe-Ti System / X. Tang, F. Yin, X. Wang, J. Wang, X. Su, N.Y. Tang // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2007. – Vol. 28, No 4. – P. 355–361.
234. Su, X. Effect of vanadium on galvanizing Si-containing steels / X. Su, C. Wu, D. Liu, F. Yin, Z. Zhu, S. Yang // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Vol. 205, No 1. – P. 213–218.
235. Zeng, G. Influencing the wettability of HSS-steels by addition of alloying elements to the zinc bath / G. Zeng, B. Friedrich // *Proceedings - European Metallurgical Conference EMC 2009*.
236. Schulz, W.D. Lead-containing and lead-free melts used for hot-dip galvanizing – what should be known about them / W.D. Schulz, R. Pankert // *Koroze a ochrana materiálu*. – 2012. – Vol. 56, No 3.
237. Safaeirad, M. Effect of microstructure and texture on formability and mechanical properties of hot-dip galvanized steel sheets / M. Safaeirad, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – Vol. 196, No 1–3. – P. 205–212.
238. Sebisty, J.J. Influence of aluminium, lead and iron on the structure and properties of galvanized coatings / J.J. Sebisty, J.O. Edwards // *Proc. 5th Int. Conf. Hot Dip Galvaniz.*, Brussels, Belgium, June 1958. – ZDA London, UK, 1958. – P. 213–240.

239. Reumont, G. Fundamental Study of Lead Additions in Industrial Zinc / G. Reumont, P. Perrot // Proc. 18th Int. Galvaniz. Conf., EGGA, Birmingham, UK, 8–11 June 1997.
240. Pavlidou, E. Modification of the growth-direction of the zinc coatings associated with element additions to the galvanizing bath / E. Pavlidou, N. Pistofidis, G. Vourlias, G. Stergioudis // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59, No 13. – P. 1619–1622.
241. Jabbar, M.A. Effect of elemental additions on hot-dipping galvanization behavior / M.A. Jabbar, M.Y. Yousif, N.H. Jasim // Cogent Engineering. – 2023. – Vol. 10, No 1. – P. 2220480.
242. Gagne, M. Hot-dip galvanizing with zinc-bismuth alloys / M. Gagne // Metall. – 1999. – No 53. – P. 269–271.
243. Fratesi, R. Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing / R. Fratesi, N. Ruffini, M. Malavolta, T. Bellezze // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 157, No 1. – P. 34–39.
244. Kania, H. Microstructure Characterization and Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained in a Zn-AlNiBi Galvanizing Bath / H. Kania, M. Saternus, J. Kudláček, J. Svoboda // Coatings. – 2020. – Vol. 10, No 8. – P. 758.
245. Kania, H. Synergistic influence of Al, Ni, Bi and Sn addition to a zinc bath upon growth kinetics and the structure of coatings / H. Kania, P. Liberski // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 35. – P. 012004.
246. Katiforis, N. Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanizing bath on the structure, thickness and cracking behaviour of the galvanized coatings / N. Katiforis, G. Papadimitriou // Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 78, No 1–3. – P. 185–195.
247. Gilles, M. The Zinc-Tin Galvanizing Alloy: A Unique Zinc Alloy for Galvanizing Any Reactive Steel Grade / M. Gilles, R. Sokolowski // Proc. 18th Int. Galvaniz. Conf. Intergalva 1997, EGGA, Birmingham, UK, 8–11 June 1997.

248. Leighfield, C. The conclusion from one million tonnes of experience in galvanizing steel – LMAC is not a primary instigator of cracking / C. Leighfield, M.N. James // *Engineering Failure Analysis*. – 2019. – Vol. 106. – P. 104151.
249. Liu, L. Effect of deformation temperature on microstructure in coating of galvanized hot-formed steel / L. Liu, Y. Dong, R. Xue, Z. Wang, B. Chen, S. Song, et al. // *Proceedings of the 7th International Conference on Advanced High Strength Steel and Press Hardening (ICHSU 2024)* / Ed. by Y. Zhang, M. Ma. – Dordrecht : Atlantis Press International BV, 2024. – Vol. 3. – P. 396–406.
250. Hong, S.H. Si effect on Zn-assisted liquid metal embrittlement in Zn-coated TWIP steels: Importance of Fe-Zn alloying reaction / S.H. Hong, J.H. Kang, D. Kim, S.J. Kim // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 393. – P. 125809.
251. Mendala, J. The Possibility of the LME Phenomenon in Elements Subjected to Metallization in Zn Bath with Bi Addition / J. Mendala // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 226. – P. 167–172.
252. Mendala, J. Liquid Metal Embrittlement of Steel with a Coating Obtained by Batch Hot Dip Method in a Zn + 2% Sn Bath / J. Mendala, P. Liberski // *Solid State Phenomena*. – 2013. – Vol. 212. – P. 107–110.
253. Huckshold, M. Improving design guidance to avoid cracking of galvanized structural steelwork / M. Huckshold // *Proceedings of the 22th International Galvanizing Conference, Session: Steel and Galvanizing, EGGA, Madrid, Spain, 8–12 June 2009*.
254. Qiu, J. Coloring mechanism and corrosion resistance of multi-order color hot-dip galvanized coatings / J. Qiu, G. Kong, G. Liang, C. Che, D. Lai, X. Liao // *Surface Topography: Metrology and Properties*. – 2025. – Vol. 13, No 1. – P. 015038.
255. Godzsák, M. Coloring hot-dip galvanization of steel samples in industrial zinc-manganese baths / M. Godzsák, G. Lévai, K. Vad, A. Csik, J. Hakl, T. Kulcsár, et al. // *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. – 2017. – Vol. 53, No 3. – P. 319–326.

256. Grandhi, S. Effect of manganese addition on the appearance, morphology, and corrosion resistance of hot-dip galvanized zinc coating / S. Grandhi, V.S. Raja, S. Parida // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 421. – P. 127377.
257. Wang, Y. Effects of manganese addition on microstructures and corrosion behavior of hot-dip zinc coatings of hot-rolled steels / Y. Wang, J. Zeng // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 245. – P. 55–65.
258. Bakhtiari, A. Effects of a small addition of Mn on modifying the coating thickness, structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coatings / A. Bakhtiari // *Association of Metallurgical Engineers of Serbia*. – 2012. – Vol. 18. – P. 1–7.
259. Wang, Y. Effects of Mn addition on the microstructure and indentation creep behavior of the hot dip Zn coating / Y. Wang, J. Zeng // *Materials Characterization*. – 2015. – Vol. 69. – P. 64–69.
260. Bhan, S. The Fe-Mn-Zn system (iron-manganese-zinc) / S. Bhan, A. Lal, S. Singh // *Journal of Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 12, No 6. – P. 667–672.
261. Moser, Z. The Pb-Zn (lead-zinc) system / Z. Moser, L. Zabdyr, W. Gasior, J. Salawa, W. Zakulski // *Journal of Phase Equilibria*. – 1994. – Vol. 15, No 6. – P. 643–649.
262. Mandal, G.K. Microstructural study of galvanized coatings formed in pure as well as commercial grade zinc baths / G.K. Mandal, D. Mandal, S.K. Das, R. Balasubramaniam, S.P. Mehrotra // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2009. – Vol. 62, No 1. – P. 35–40.
263. Vourlias, G. The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings / G. Vourlias, N. Pistofidis, G. Stergioudis, D. Tsipas // *Crystal Research and Technology*. – 2004. – Vol. 39, No 1. – P. 23–29.
264. Vantadori, S. Novel zinc-based alloys used to improve the corrosion protection of metallic substrates / S. Vantadori, A. Carpinteri, V. Di Cocco, G. Fortese, F. Iacoviello, S. Natali, et al. // *Engineering Failure Analysis*. – 2017. – Vol. 82. – P. 327–339.

265. Harper, S. High-temperature galvanizing of silicon-killed steel / S. Harper, R.S. Browne // Proc. 12th Int. Galvaniz. Conf. Intergalva 1979, ZDA, Paris, France, 17–13 May 1979. – 1979. – P. 175–180.
266. Liu, Q. Improved anti-corrosion behaviour of an inorganic passive film on hot-dip galvanised steel by modified graphene oxide incorporation / Q. Liu, X. Zhang, W. Zhou, R. Ma, A. Du, Y. Fan, et al. // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 174. – P. 108846.
267. Shibli, S.M.A. Al_2O_3 – ZrO_2 mixed oxide composite incorporated aluminium rich zinc coatings for high wear resistance / S.M.A. Shibli, F. Chacko, C. Divya // Corrosion Science. – 2010. – Vol. 52, No 2. – P. 518–525.
268. Shibli, S.M.A. Development of nano TiO_2 -incorporated phosphate coatings on hot dip zinc surface for good paintability and corrosion resistance / S.M.A. Shibli, F. Chacko // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257, No 7. – P. 3111–3117.
269. Shibli, S.M.A. CeO_2 – TiO_2 mixed oxide incorporated high performance hot dip zinc coating / S.M.A. Shibli, F. Chacko // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205, No 8–9. – P. 2931–2937.
270. Yu, Z. A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel / Z. Yu, J. Hu, H. Meng // Frontiers in Materials. – 2020. – Vol. 7. – P. 74.
271. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020619643. «Расчет падения температуры цинкового расплава и времени ее восстановления после погружения стали» / Бондарева О.С. // Приоритет от 03.08.2020. Заявка 2020618577. Оpubл. 21.08.2020. Бюл. №8.
272. Панкратов, И.С. Влияние катодного внедрения хрома в цинковое покрытие на его защитную способность / И.С. Панкратов, Н.Д. Соловьева // Перспективные материалы. – 2024. – Т. 4. – С. 77–84.
273. Родина, А.А. Изменение структуры и свойств горячецинковых покрытий с помощью диффузионного отжига / А.А. Родина, О.С. Добычина,

- О.С. Бондарева // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – № 4. – С. 25–33.
274. Hosking, N.C. Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel / N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway, C.D. Rudd // Corrosion Science. – 2007. – Vol. 49, No 9. – P. 3669–3695.
275. Pop, A.B. Characterization and Corrosion Behavior of Zinc Coatings for Two Anti-Corrosive Protections: A Detailed Study / A.B. Pop, G. Iepure, A.M. Titu, S. Ravai-Nagy // Coatings. – 2023. – Vol. 13, No 8. – P. 1460.
276. Itoh, Y. Accelerated cyclic corrosion testing of structural steels and its application to assess steel bridge coatings / Y. Itoh, I. Kim // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2006. – Vol. 53, No 6. – P. 374–381.
277. Панченко, Ю.М. Модели прогноза первогодových коррозионных потерь стандартных металлов для территорий с приморской атмосферой / Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Л.А. Николаева, Т.Н. Игонин // Коррозия. Материалы. Защита. – 2021. – № 1. – С. 1–19.
278. Daniel, E.F. Evolution of corrosion degradation in galvanised steel bolts exposed to a tropical marine environment / E.F. Daniel, C. Wang, C. Li, J. Dong, I.I. Udoh, D. Zhang, et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 27. – P. 5177–5190.
279. Лаптев, А.Б. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов / А.Б. Лаптев, С.Л. Барботько, Е.В. Николаев // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 5. – С. 547–561.
280. Митрофанов, А.В. Повышение коррозионной стойкости покрытий на основе цинка путем легирования цинкового расплава / А.В. Митрофанов, М.В. Кузюк, А.А. Иваненко, М.А. Жидкова // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2022. – № 4. – С. 90–96.
281. Альхименко, А.А. Методы коррозионных испытаний, применяемые при разработке и промышленном освоении новых судостроительных сталей и сплавов и технологий их производства. Обзор. Часть II. Испытания на

- коррозионное растрескивание и натурные морские испытания / А.А. Альхименко, А.Д. Давыдов, А.А. Харьков, С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков, О.Н. Парменова, et al. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65, № 3. – С. 154–162.
282. Панченко, Ю.М. Оценка долговременной коррозионной стойкости конструкционных металлов и картографирование континентальной территории РФ за разные сроки / Ю.М. Панченко, А.И. Маршаков, Т.Н. Игонин, Л.А. Николаева // Коррозия. Материалы. Защита. – 2021. – № 5. – С. 1–11.
283. Baird, J.D. The formation of intermediate alloy layers in the inter-diffusion of metals / J.D. Baird // Journal of Nuclear Energy. Part A. Reactor Science. – 1960. – Vol. 11, Issues 2–4. – P. 81–88.
284. Головач, А.М. Влияние времени выдержки в расплаве на морфологию цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния / А.М. Головач, М.О. Дмитриева, О.С. Бондарева, А.А. Мельников // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2020. – № 2(52). – С. 23–31..
285. Chang, L. The silicon effect in the tempering of martensite in steels / L. Chang, G.D.W. Smith // Le Journal de Physique Colloques. – 1984. – Vol. 45, No C9. – P. C9-397–C9-401.
286. Edmund, E. Structure and elasticity of cubic Fe-Si alloys at high pressures / E. Edmund, D. Antonangeli, F. Decremps, G. Morard, S. Ayrinhac, M. Gauthier, et al. // Physical Review B. – 2019. – Vol. 100, No 13. – P. 134105.
287. Загребин, М.А. Фазовые превращения в сплавах Fe_{100-x}Si_x: исследования ab initio / М.А. Загребин, М.В. Матюнина, А.Б. Кошкин, В.Д. Бучельников, В.В. Соколовский // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62, № 5. – С. 655.
288. Edmund, E. The Fe-FeSi phase diagram at Mercury's core conditions / E. Edmund, G. Morard, M.A. Baron, A. Rivoldini, S. Yokoo, S. Boccato, et al. // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13, No 1. – P. 387.

289. Бондарева, О.С. Исследование коррозионного разрушения оцинкованной стали в результате натуральных испытаний после 9 лет экспонирования / О.С. Бондарева // IX Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2024: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы». – Москва, 2024.
290. Lewis, G.P. Optimizing The Nickel-Zinc Process for Hot Dip Galvanizing / G.P. Lewis, J. Pedersen. – 2000.
291. Бондарева, О.С. Обзор систем легирования цинкового расплава для погружного горячего цинкования / О.С. Бондарева, О.С. Добычина // Черные металлы. – 2022. – С. 76–85.
292. Бондарева, О.С. Исследование структуры поверхностных дефектов цинкового покрытия, образующихся в расплаве Технигальва / О.С. Бондарева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2024. – № 4 (50). – С. 120–128.
293. Bondareva, O.S. Application of Nickel Tablets in Hot-Dip Galvanizing for Silicon and Phosphorus Steel Reactivity Control / O.S. Bondareva, A.M. Turovsky, Y.M. Turovsky // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 992. – P. 689–694.
294. Bondareva, O.S. Effect of a 0.05% Nickel Addition to Zinc Melt on the Mutual Diffusion Coefficient of Iron and Zinc in the Formation of a Zinc Coating / O.S. Bondareva, E.O. Rosenstein, O.S. Dobychina // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – Vol. 17, No 6. – P. 1282–1286.
295. Bondareva, O.S. EDS + EBSD Phase Analysis of the Zinc Coating Formed on Steel in a Melt with Nickel Microadditives / O.S. Bondareva, O.S. Dobychina, A.A. Melnikov, S.V. Konovalov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – Vol. 16, No 6. – P. 1069–1073.
296. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024689127. «Расчет расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего

- цинкования в отход и на покрытие» / Бондарева О.С. // Приоритет от 14.11.2024. Заявка 2024687487. Оpubл. 21.11.2024. Бюл. №12.
297. Manga, V.R. Molecular dynamics simulations and thermodynamic modeling of NaCl–KCl–ZnCl₂ ternary system / V.R. Manga, S. Bringuier, J. Paul, S. Jayaraman, P. Lucas, P. Deymier, et al. // *Calphad*. – 2014. – Vol. 46. – P. 176–183.
 298. Ma, S. Scale Effect on Thermal Properties and Phase Transition Characteristics of the ZnCl₂-NaCl-KCl Mixed Chloride Salt / S. Ma, Q. Yang, Y. Li, C. Yan, X. Wang. – SSRN, 2024.
 299. Патент РФ № 2827007 С1. МПК C23C 2/06. Порошковая никелевая лигатура для горячего цинкования и способ её приготовления / Бондарева О.С., Дмитриева М.О. // Приоритет от 04.09.2023. Заявка 2023123017. Оpubл. 20.09.2024. Бюл. №26.
 300. Бондарева, О.С. Влияние модифицирования флюса ZnCl₂–NH₄Cl на формирование цинкового покрытия / О.С. Бондарева, О.С. Добычина, В.Г. Пономарев, Е.Е. Вдовина, Д.И. Лазунина // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. – 2023. – № 4 (46). – С. 79–87.
 301. Du, A. Study of Fluxing Process for Hot Dipping Galfan Alloy on Steel Wire / A. Du, Y. Huo, J. Hu // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 383–390. – P. 1901–1904.
 302. Kim, K.Y. Improving the Coatability of Zn–Mg–Al Alloy on Steel Substrate by the Surface Pretreatment of SnCl₂-Added Zinc Ammonium Chloride / K.Y. Kim, S. Grandhi, M.S. Oh // *Applied Sciences*. – 2023. – Vol. 13, No 2. – P. 950.
 303. Патент US3806356. МПК C23C2/06. Flux and method of coating ferrous article / Shoemaker C. // Приоритет от 09.08.1972. Оpubл. 23.04.1974.
 304. Патент US4496612. МПК B23K35/3603. Aqueous flux for hot dip metalizing process / James E. McNutt, Robert J. Scott, Charles W. Welch // Приоритет от 27.12.1983. Оpubл. 29.01.1985.

305. Патент JPH0394050A (Япония). Flux for hot-dip Zn-Al alloy plating / Shuji Hata // Приоритет от 07.09.1989. Оpubл. 18.04.1991.
306. Патент CN103741084B (Китай). МПК C23C2/02 не указан. A kind of hot-dip multi-purpose type is without ammonium fluxing agent and using method thereof / 赵满秀 (Zhao Manxiu) // Приоритет от 23.04.2014. Оpubл. 27.04.2016.
307. Патент CN105154804A (Китай). МПК C23C2/02. Plating aid for hot dipping Galfan alloys and plating aid solution / 杜安 (Du An) // Приоритет от 16.12.2015. Оpubл. 16.12.2015.
308. Патент CN108118277B (Китай). МПК C23C2/06. Hot-dip Galfan alloy steel pipe and preparation method and equipment thereof / 曹博皓 (Cao Bohao) // Приоритет от 05.06.2017. Оpubл. 05.06.2018.
309. Патент CN108300954A (Китай). МПК C23C2/06. A kind of fluxing agent of hot dipping of zinc-aluminum alloy coating / 孙长志 (Sun Changzhi) // Приоритет от 31.12.2017. Оpubл. 20.07.2018.
310. Патент CN108624831B (Китай). МПК C23C2/02. A kind of solvent method single plating Galfan alloy plating aid and preparation method thereof / 杜安 (Du An) // Приоритет от 14.06.2018. Оpubл. 09.10.2018.
311. Патент US4802932A. МПК C23C2/30. Fluoride-free flux compositions for hot galvanization in aluminum-modified zinc baths / Jeannine Billiet // Приоритет от 07.02.1987. Оpubл. 07.02.1989.
312. Патент CN105220099B (Китай). МПК C23C2/06. A kind of batch hot dip Galfan fluxing agent and preparation method thereof / 温鸣 (Wen Ming) // Приоритет от 22.10.2015. Оpubл. 06.01.2016.
313. Патент DE60213131T2 (Германия). МПК C23G1/08. Vorbereitung von stahloberflächen zum galvanisieren in aluminiumreichem zinkbad / Roger Pankert, Michael Gilles, Yume Grote, David Leychkis // Приоритет от 20.11.2002. Оpubл. 29.11.2007.

314. Патент CN104372280A (Китай). МПК C23C2/06. Plating assistant and plating assisting solution for hot dip galvanizing and zinc alloy coating / 张平平 (Zhang Pingping) // Приоритет от 27.10.2014. Оpubл. 25.02.2015.
315. Патент EP0488423A1 (Европейский). МПК C23C2/30. Flussmittel für die Trockenverzinkung und Verfahren zum Feuerverzinken von Stahl / Tatsumi Izeki, Yoshihiko Takano, Tetsuya Nakada, Koshi Takada // Приоритет от 30.11.1990. Оpubл. 03.06.1992.
316. Патент WO2007071039A1 (международная заявка). МПК C23C2/30. Flux and process for hot dip galvanization / David Leychkis, John Zervoudis // Приоритет от 28.06.2006. Оpubл. 28.06.2007.
317. Protsenko, P. The role of intermetallics in wetting in metallic systems / P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine, N. Eustathopoulos // Scripta Materialia. – 2001. – Vol. 45, No 12. – P. 1439–1445.
318. Gao, L. Formation of periodic layered structure during hot-dip galvanizing in Al-Zn-Mg bath / L. Gao, Z. Li, X. Kuang, F. Yin, H. Ji // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 304. – P. 306–315.
319. López, G.A. Grain boundary wetting by a solid phase; microstructural development in a Zn–5 wt% Al alloy / G.A. López, E.J. Mittemeijer, B.B. Straumal // Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52, No 15. – P. 4537–4545.
320. Utigard, T.A. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing / T.A. Utigard // JOM. – 1998. – Vol. 50, No 11. – P. 38–43.
321. Xie, Y. Effect of Mg on Fe–Al interface structure of hot–dip galvanized Zn–Al–Mg alloy coatings / Y. Xie, A. Du, X. Zhao, R. Ma, Y. Fan, X. Cao // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 337. – P. 313–320.
322. Liu, T. Effect of fluxes on wettability between the molten Galfan alloy and Q235 steel matrix / T. Liu, R. Ma, Y. Fan, A. Du, X. Zhao, M. Wen, et al. // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 337. – P. 270–278.
323. Патент РФ № 2277606 С2. МПК C23C2/06. Флюс для горячего цинкования и способ горячего цинкования / Давид Варихет // Приоритет от

- 23.11.2001 (дата заявки). Заявка 2003117470/02. Оpubл. 10.06.2006. Бюл. №16.
324. Патент РФ № 2851458 С1. С23С2/06. Флюс для горячего цинкования, способ флюсования и способ горячего цинкования / Бондарева О.С., Добычина О.С. // Приоритет от 24.11.2025 (дата заявки). Заявка 2024140243. Оpubл. 27.05.2026. Бюл. №33.
325. Bondareva, O. An investigation into the microstructure of coating defects produced in a zinc melt with aluminum additives / O. Bondareva, H.M. Mahan, S.M. Najm, T. Trzepiecinski // *Kovove Materialy-Metallic Materials*. – 2025. – Vol. 63, No 5–6.
326. Бондарева, О.С. Влияние температуры и времени выдержки в расплаве на микроструктуру и фазовое строение покрытия Zn + 7 % Al на сталях различных марок / О.С. Бондарева // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. – 2025. – Т. 1, № 1. – С. 93–101.
327. Pola, A. Review of Microstructures and Properties of Zinc Alloys / A. Pola, M. Tocci, F.E. Goodwin // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, No 2. – P. 253.
328. Croccolo, D. Tribological properties of bolts depending on different screw coatings and lubrications: An experimental study / D. Croccolo, M. De Agostinis, S. Fini, G. Olmi // *Tribology International*. – 2017. – Vol. 107. – P. 199–205.
329. Nassar, S.A. Effect of Coating Thickness on the Friction Coefficients and Torque-Tension Relationship in Threaded Fasteners / S.A. Nassar, A.M. Zaki // *Journal of Tribology*. – 2009. – Vol. 131, No 2. – P. 021301.
330. Jiang, K. Effects of the joint surface considering asperity interaction on the bolted joint performance in the bolt tightening process / K. Jiang, Z. Liu, C. Yang, C. Zhang, Y. Tian, T. Zhang // *Tribology International*. – 2022. – Vol. 167. – P. 107408.
331. Бондарева, О. Влияние плазменной и лазерной резки на формирование цинкового покрытия на стали / О. Бондарева, О. Добычина // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2022. – № 7. – С. 7.

332. Михайлицын, С.В. Исследование плазменно-дуговой резки низколегированной стали 09Г2С / С.В. Михайлицын, М.А. Шекшеев, О.М. Аюбашев, В.Л. Стеблянка, С.А. Федосеев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2017. – Т. 15, № 2. – С. 48–53.
333. Bondareva, O.S. The influence of preliminary plasma treatment of the 09G2S steel surface on the formation of a coating as a result of hot galvanizing / O.S. Bondareva, O.S. Dobychina, L.S. Kukankov, Yu.N. Korotkova, V.A. Tretyakov // *Frontier Materials & Technologies*. – 2024. – № 2. – С. 23–31.
334. Патент РФ № 2856884 С1. МПК C23C2/06. Способ получения цинкового покрытия на изделиях из сталей с содержанием кремния 0,5-1,0 масс. % / Бондарева О.С. // Приоритет от 29.07.2024 (дата заявки). Заявка 2024121758. Оpubл. 25.02.2026. Бюл. №6.
335. Votava, J. Anticorrosion protection of strength bolts / J. Votava // *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*. – 2013. – Vol. 60, No 1. – P. 181–188.
336. Brahimi, S. ASTM adopts new standard for hot-dip galvanizing of fasteners / S. Brahimi. – 2006. – Vol. 34.
337. Jędrzejczyk, D. The Influence of Heat Treatment on Corrosion Resistance and Microhardness of Hot-Dip Zinc Coating Deposited on Steel Bolts / D. Jędrzejczyk, E. Szatkowska // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No 17. – P. 5887.
338. Mahieu, J. Galvanizability of high-strength steels for automotive applications / J. Mahieu, B.C. De Cooman, S. Claessens // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2001. – Vol. 32, No 11. – P. 2905–2908.
339. Sepper, S. Effect of Hot Dip Galvanizing on the Mechanical Properties of High Strength Steels / S. Sepper, P. Peetsalu, M. Saarna, V. Mikli, P. Kulu // *Key Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 604. – P. 12–15.
340. Grzejda, R. Testing the Mechanical Properties of High-Strength Zinc-Coated Bolts: FEM Approach / R. Grzejda, M. Kobielarz // *Coatings*. – 2022. – Vol. 13, No 1. – P. 27.

341. Najafabadi, E.P. Hot-dip galvanizing of high and ultra-high strength thin-walled CHS steel tubes: Mechanical performance and coating characteristics / E.P. Najafabadi, A. Heidarpour, S. Raina // *Thin-Walled Structures*. – 2021. – Vol. 164. – P. 107744.
342. Kania, H. Microstructure Characterization and Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained on High-Strength Grade 10.9 Bolts Using a New Thermal Diffusion Process / H. Kania, J. Sipa // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, No 9. – P. 1400.
343. Brahim, S. Effect of Surface Processing Variables on Hydrogen Embrittlement of Steel Fasteners Part 1: Hot Dip Galvanizing / S. Brahim, S. Rajagopalan, S. Yue, J. Szpunar // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2009. – Vol. 48, No 3. – P. 293–301.
344. Berto, F. Effect of hot dip galvanization on the fatigue behaviour of steel bolted connections / F. Berto, F. Mutignani, E. Guido // *International Journal of Fatigue*. – 2016. – Vol. 93. – P. 168–172.
345. Бондарева, О.С. Высокотемпературное цинкование крепежных изделий / О.С. Бондарева // *Ползуновский вестник*. – 2025. – № 2. – С. 199–206.
346. Ефремов, В.В. Влияние структуры, шероховатости, микротвердости и коэффициента трения цинкового покрытия на момент затяжки резьбового соединения / В.В. Ефремов, О.С. Бондарева, О.С. Добычина, К.К. Пилла // *Трение и износ*. – 2023. – Т. 44, № 5. – С. 456–462.
347. Бондарева, О.С. Сравнительный анализ структуры и электрохимических свойств цинковых покрытий для прогнозирования возникновения контактной коррозии на крепеже / О.С. Бондарева, О.С. Добычина, М.О. Дмитриева, С.В. Коновалов // *Черные металлы*. – 2023. – № 10. – С. 35–41.
348. Li, Z. A review of physical properties of hot-dip galvanized coating layer by layer and their respective electrochemical corrosion behavior / Z. Li, D. Li, Y.

- Zhou, H. Peng, A. Xie, J. Wang // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2024. – Vol. 71, No 5. – P. 580–589.
349. Паншин, А.М. Основные пути совершенствования производства цинка на ОАО «Челябинский цинковый завод» / А.М. Паншин, Р.М. Шакирзянов, П.А. Избрехт, А.В. Затонский // *Цветные металлы*. – 2015. – С. 19–21.
350. Казанбаев, Л.А. Гидрометаллургия цинка. Очистка растворов и электролиз / Л.А. Казанбаев, П.А. Козлов, В.Л. Кубасов. // М. : Руда и Металлы, 2006. – 176 с.
351. Колесников, А.В. Электролиз цинка в сульфатных растворах / А.В. Колесников, П.А. Козлов // *Цветные металлы*. – 2018. – С. 45–49.
352. Урбанович, Н.И. Исследование гранулометрического, химического и фазового составов отходов производства горячего цинкования / Н.И. Урбанович, К.Е. Барановский, Е.В. Розенберг, В.Г. Дашкевич, В.Г. Лугин // *Литье и металлургия*. – 2021. – № 3. – С. 106–111.
353. Дриц, М.Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей, и др. ; отв. ред. Н.Х. Абрикосов. // Москва: Наука, 1979. – 249 с.
354. Бондарева, О.С. Влияние примеси меди в цинковом расплаве на ее накопление в ванне горячего цинкования и на структуру и свойства покрытия / О.С. Бондарева, В.А. Третьяков, В.В. Чех // *Черные металлы*. – 2025. – № 5. – С. 63–67.
355. Гель, В.И. Новые технологии и аппаратура для переработки отходов цинкования стали погружением в расплав / В.И. Гель // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 32–38.
356. Бондарева, О.С. Анализ возможности применения катодного цинка для загрузки в ванны цинкования / О.С. Бондарева, О.С. Добычина // *Цветные металлы*. – 2024. – № 1. – С. 46–50.



443022, Россия, Самара
Заводское шоссе, 11
Тел /факс: +7 800 201 98 98
www.zvpm.ru

ОКПО 07525912
ОГРН 1026301507836
ИНН 6318100047
КПП 631801001

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «Завод Продмаш»

Г. Макушкин
«19»

АКТ

**Внедрения технологии горячего цинкования стальных изделий в расплаве
 $Zn+(5+7)\% Al$**

Комиссия в составе советника генерального директора, заслуженного машиностроителя РФ Чех В.В., директора по производству Базанова А.С., менеджера производства горячего цинкования Макушкина И.С., руководителя технологического отдела Чернова В.Г., руководителя проекта НИОКР «Технология антикоррозионной защиты металлоконструкций и крепежа» Добычиной О.С. составила настоящий акт о том, что разработанный в диссертационной работе Бондаревой Ольги Сергеевны (выполненной в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева») технологический процесс погружного горячего цинкования стальных изделий в расплаве $Zn+(5+7)\% Al$ внедрен и используется в условиях производства АО «Завод Продмаш» (г. Самара) при нанесении защитного покрытия на мелкоступные и крепежные изделия (линия АЛЦМ).

Технико-экономический эффект от использования легированного покрытия $Zn+(5+7)\% Al$ по сравнению с традиционным цинковым покрытием достигается за счет уменьшения толщины покрытия в 3 раза при такой же коррозионной стойкости, а также за счет использования меньшей рабочей температуры расплава 400-410°C, что подтверждено испытаниями. Требования к покрытию отражены в нормативной документации предприятия. Расчетные капитальные затраты на изменение технологии составляют 18946740 руб. на лигатуру Zn-Al и 5471740 руб. на замену ванны флюсования на запатентованный раствор флюса. Экономическая оценка проекта определяется скоростью выхода на проектные мощности, при полной загрузке линии срок окупаемости может составить менее 1 года, при постепенном выводе продукции на рынок – 2,8 года. Расчет приведен в таблице 1.

В научном плане представляют интерес установленные зависимости формирования структуры $Zn+(5+7)\% Al$ покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Установлено, что добавка алюминия (5+7)% в расплаве цинка нейтрализует реактивное влияние кремния, содержащегося в сталях за счет образования интерметаллида Fe_2Al_3 , выполняющего роль диффузионного барьера.

Разработан рецепт флюса для погружного цинкования сталей в расплаве $Zn+(5+7)\% Al$, обеспечивающий требуемый уровень смачивания изделия расплавом, зарегистрирован патент на изобретение № 2851458 (2025г).

Таблица 1

Параметр	Старая технология горячее цинкование в расплаве цинка	Новая технология - горячее цинкование в расплаве Zn+(5+7)%Al, распределение по периодам с учетом загрузки мощностей				
		0 год	1 год	2 год	3 год	4 год
Расход цинка удельный, кг/т	110	35	30	30	30	30
Годовой объем, т	2 200	500	600	1 000	1 500	2 200
Цена цинка, руб/кг	294,28	280	280	294	294	323,4
Затраты на покрытие в руб.	71 215 760	4 900 000	5 040 000	8 820 000	13 230 000	21 344 400
Экономия от внедрения по сырью, руб		10 500 000	13 440 000	23 520 000	35 280 000	56 918 400
Капзатраты на смену технологии, руб		6 315 580	6 315 580	6 315 580	0	0
Выручка от реализации, руб	169 400 000	38 500 000	46 200 000	77 000 000	115 500 000	169 400 000
Прогноз денежного потокав оценке проекта без дисконтирования на фазе освоения, руб		42 684 420	53 324 420	94 204 420	150 780 000	226 318 400
EBITDA (для max мощности), руб	98 184 240					112 481 600
EBIT, руб						93 534 860

Советник генерального директора

Заслуженный машиностроитель РФ

Чех В.В.

Директор по производству

Базанов А.С.

Менеджер производства горячего цинкования

Макушкин И.С.

Руководитель технологического отдела

Чернов В.Г.

Руководитель проекта НИОКР

«Технология антикоррозионной защиты металлоконструкций и крепежа»

Добычина О.С.



Открытое акционерное общество
«Магнитогорский метизно-калибровочный завод «ММК-МЕТИЗ»
(ОАО «ММК-МЕТИЗ»)

ул. Метизников, 5, г. Магнитогорск, Челябинская область, Россия, 455019
Для телеграмм: 455019 Магнитогорск Челябинской Метизников 5
ОАО «Магнитогорский метизно-калибровочный завод ММК-МЕТИЗ»

ММК-МЕТИЗ СМК АХО-26-0

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

АКТ

о возможности внедрения результатов научно-исследовательской работы
«Формирование горячих цинковых покрытий сложного состава на
кремнийсодержащих сталях»
Бондаревой Ольги Сергеевны

Настоящим актом подтверждается, что представленные результаты в научно-исследовательской работе «Формирование горячих цинковых покрытий сложного состава на кремнийсодержащих сталях» Бондаревой Ольги Сергеевны (выполненной в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева») были использованы при совершенствовании и корректировке технологии горячего цинкования проволоки с различным содержанием кремния в условиях сталепроволочного производства ОАО «ММК-МЕТИЗ», а также могут быть применены при разработке и внедрении технологии высокотемпературного цинкования для крепежных резьбовых изделий на нашем предприятии.

В научном плане представляют интерес установленные количественные зависимости формирования структуры фазового строения цинкового покрытия на стали с содержанием в ней кремния с использованием расчета параметров диффузии и анализа кинетики этого процесса.

По результатам изучения микроструктуры, микротвердости, коэффициента трения и коррозионных свойств подтверждено, что цинковое покрытие, полученное при температуре расплава 530°-560°С имеет минимальные значения толщины покрытия для всех исследуемых марок сталей Ст3, 20, 09Г2С с диапазоном содержания кремния от 0,01 до 0,75%.

В практическом плане разработана технология использования расплава Zn+5-7% Al для погружного цинкования сталей с различным содержанием кремния. Установлено, что добавка алюминия 5-7% в расплаве цинка нейтрализует реактивное влияние кремния, содержащегося в сталях за счет образования интерметаллида Fe_2Al_5 , выполняющего роль диффузионного барьера. Разработан рецепт флюса для погружного цинкования сталей в расплаве Zn+5-7% Al, обеспечивающий удовлетворительное смачивание изделия расплавом с подачей заявки на предполагаемое изобретение.

Начальник Технологического центра-
Главный технолог, к.т.н.

А.Ю. Столяров

Ведущий специалист Управления
перспективного развития и технического
первооружения, к.т.н.

А.А. Соколов





ООО "Дистек-Урал", 454091, Россия, г. Челябинск, ул. Советская, 21
 тел./факс: (351) 265-88-36, e-mail: info@distek-ural.ru, www.distek-ural.ru

УТВЕРЖДАЮ



Директор

Туровский Я.М.

06 ноября 2025 г.

Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы.

Настоящим актом подтверждается, что научно-исследовательские работы на тему «Влияние содержания никеля в цинковом расплаве на структуру и элементный состав покрытия» проводились с использованием порошковой никелевой лигатуры производства ООО «Дистек-Урал». Результаты исследований, представленные в диссертационной работе Бондаревой Ольги Сергеевны (выполненной в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»), показали эффективное снижение толщины цинкового покрытия при легирования цинкового расплава никелевой лигатурой производства ООО «Дистек-Урал». Установлено, что толщина цинкового покрытия на стали C235 ($Si=0,02\%$) при содержании в расплаве $Ni=0,04\%$ сокращается на 11-19%, а при $Ni=0,05\%$ на 21-25%. Толщина покрытия на «реактивной» стали СтЗпс ($Si=0,04\%$) при содержании в расплаве $Ni=0,05\%$ сокращается на 15% при времени выдержки 1-2 минуты и на 25% при времени выдержки 3-5 минут. Также присутствие никеля в расплаве цинка существенно уменьшает разнотолщинность покрытия. Толщина покрытия на стали СтЗсп ($Si=0,17\%$) при содержании в расплаве $Ni=0,05\%$ сокращается на 3-9%. Толщина покрытия на стали 09Г2С ($Si=0,62\%$) при содержании в расплаве $Ni=0,04\%$ при времени выдержки 2 минуты снижается на 12%, а при времени 3 минуты на 22,5%.

Таким образом, концентрация никеля $Ni=0,04-0,05\%$ является эффективной и приводит к уменьшению толщины покрытия на сталях C235, СтЗсп при времени цинкования 1-2-3-5 минут, на «реактивной» стали СтЗпс при времени 1-3 минуты, и на стали 09Г2С при времени цинкования 2-3 минуты. «Пик Санделина» полностью сглаживается при времени выдержки 3-5 мин в расплаве с содержанием $Ni=0,05\%$. Данная технология по легированию цинкового расплава порошковыми лигатурами производства ООО «Дистек-Урал» используется на 18 заводах горячего цинкования в России и на 15 заводах за рубежом.

Заместитель директора по производству  Шаталов А.С.



ООО «Промхимпермь»
 ИНН 5903134340, КПП 590301001
 ОГРН 1175958037782
 Почтовый адрес: 614109, Пермь, а/я 7
 Юридический адрес: 614109, г.
 Пермь,
 ул. Адмирала Ушакова, 36Б, этаж 1.

№ 452 от 07.11. 2025г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Промхимпермь»

Василий Викторович Зорин

«07» ноября 2025г

АКТ

О возможности внедрения результатов научно-исследовательской работы

Настоящим актом подтверждается, что представленные в научно-исследовательской работе Бондаревой Ольги Сергеевны (выполненной в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева») результаты по влиянию состава флюсов для горячего цинкования на смачиваемость стали расплавом и на сплошность и качество образующегося покрытия могут быть внедрены в промышленное производство флюсов для горячего цинкования.

Считаем, что полученные результаты могут быть полезны для расширения производимого ассортимента флюсов для нанесения цинковых покрытий сложного состава на сталях различных марок.

Директор по техническому развитию

В.Г. Пономарев





Общество с ограниченной ответственностью
 «Екатеринбургский метизный завод» (ООО «ЕМЗ»)
 ИНН 6670301808 КПП 667001001 ОГРН 1106670022293
 Юридический и фактический адрес: 620000, г. Екатеринбург,
 тер. Ново-Свердловская ТЭЦ, строение 26/2
 Р/с 40702810516540035288 в Уральский Банк ПАО Сбербанк
 К/с 30101810500000000674 БИК: 046577674
 Тел.: 8(343) 357-92-77

УТВЕРЖДАЮ:
 Начальник производства
 Попов И.А.
 «12» ноября 2025 г.



АКТ

внедрения технологии высокотемпературного горячего цинкования

Комиссия в составе зам. начальника производства Балеевских А.С., инженера-технолога Поляковой В.В. и инженера-конструктора Дягилева Н.М. составила настоящий акт о том, что исследованные в диссертационной работе Бондаревой Ольги Сергеевны (выполненной в ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева») технологические параметры высокотемпературного цинкования для крепежа внедрены и используются при нанесении цинкового покрытия на крупногабаритный крепеж класса прочности 5.8 из стали 20.

По результатам изучения микроструктуры и физико-механических свойств подтверждено, что оптимальными технологическими параметрами являются температура расплава 530°C и время выдержки 60-80 с.

Зам. начальника производства

Балеевских А.С.

Инженер-технолог

Полякова В.В.

Инженер-конструктор

Дягилев Н.М.



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
/Гаврилов А.В.
«10» апреля 2026 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования Бондаревой Ольги Сергеевны «Формирование горячих цинковых покрытий сложного состава на кремнийсодержащих сталях» внедрены в учебный процесс на кафедре технологии металлов и авиационного материаловедения на основании решения кафедры (протокол №8 от «06» марта 2025 г.).

Указанные результаты используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлениям 22.03.02 - Metallurgy and 15.03.02- Machine Building, а также магистров по направлению 22.04.02- Metallurgy.

Заведующий кафедрой ТМиАМ
д.т.н., доцент

«10» 04 /Носова Е.А.
2026 г.

Соискатель ученой степени
Доцент кафедры ТМиАМ

«10» 04 /Бондарева О.С.
2026 г.

Начальник методического отдела
учебно-методического управления
к.т.н., доцент

«10» 04 /Вдовин Р.А.
2026 г.

Начальник отдела сопровождения
научных исследований
к.т.н., доцент

«10» 04 /Родионов Л.В.
2026 г.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2851458

ФЛЮС ДЛЯ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ, ВАННА
ДЛЯ ФЛЮСОВАНИЯ И СПОСОБ ГОРЯЧЕГО
ЦИНКОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙПатентообладатель: **ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ЗАВОД ПРОДМАШ" (RU)**Авторы: **Бондарева Ольга Сергеевна (RU), Добычина Ольга
Сергеевна (RU)**

Заявка № 2024140243

Приоритет изобретения 28 декабря 2024 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 ноября 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 28 декабря 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственностиДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 00a570e477add8d531b4b8818e75f29506
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 04.09.2025 по 28.11.2026

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2827007

**Порошковая никелевая лигатура для горячего
цинкования и способ ее приготовления**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева"
(Самарский университет) (RU)*

Авторы: *Бондарева Ольга Сергеевна (RU), Дмитриева Мария
Олеговна (RU)*

Заявка № 2023123017

Приоритет изобретения 04 сентября 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 сентября 2024 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 04 сентября 2043 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2856884

**Способ получения цинкового покрытия на изделиях из
сталей с содержанием кремния 0,5-1,0 мас. %**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева"
(Самарский университет) (RU)*

Автор(ы): *Бондарева Ольга Сергеевна (RU)*

Заявка № 2024121758

Приоритет изобретения **29 июля 2024 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **25 февраля 2026 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **29 июля 2044 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024689127

**Расчет расхода легирующей добавки никеля в ванне
горячего цинкования в отход и на покрытие**

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

Автор(ы): *Бондарева Ольга Сергеевна (RU)*



Заявка № 2024687487

Дата поступления 14 ноября 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 04 декабря 2024 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020619643

Расчет падения температуры цинкового расплава и времени
ее восстановления после погружения стали

Правообладатель: *Бондарева Ольга Сергеевна (RU)*Автор: *Бондарева Ольга Сергеевна (RU)*

Заявка № 2020618577

Дата поступления 03 августа 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 20 августа 2020 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев