На правах рукописи



Бондарева Ольга Сергеевна

ФОРМИРОВАНИЕ ГОРЯЧИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЯХ

Специальность 2.6.17. Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Самара – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева"

Научный консультант	**Амосов Александр Петрович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
Официальные оппоненты	**Пряхин Евгений Иванович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт- Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», зав. кафедрой материаловедения и технологии художественных изделий, г.Санкт-Петербург **Шморгун Виктор Георгиевич**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», профессор кафедры материаловедения и композиционных материалов, г. Волгоград **Емелюшин Алексей Николаевич**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», профессор кафедры литейных процессов и материаловедения, г. Магнитогорск
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва

Защита состоится 05 февраля 2027 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета 99.2.039.02. при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва», по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, Главный корпус, ауд. 200.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке СамГТУ и на сайте: https://d99203902.samgtu.ru/spisok-dissertatsii.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения принять участие в заседании диссертационного совета или прислать свой отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью организации, по указанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «____» _____ 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент А.Р. Луц

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Конструкционные углеродистые стали обыкновенного качества, а также низколегированные конструкционные стали являются основным материалом для производства строительных и дорожных металлоконструкций, так как обладают хорошей свариваемостью, необходимым комплексом механических и технологических свойств, а также низкой стоимостью из-за отсутствия 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. Эффективным и востребованным способом защиты крупногабаритных стальных металлоконструкций дорожного и строительного назначения от коррозии является горячее цинкование, заключающееся в погружении стальных изделий в цинковый расплав. 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. 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.

Степень разработанности темы исследования. Впервые Sandelin в 1940-х годах прошлого века обнаружил, что присутствие кремния в стали в количестве 0,03–0,12 масс. % и более 0,3 масс. % может ускорять диффузионный рост цинкового покрытия и увеличивать его толщину. Остальные элементы, присутствующие в конструкционных сталях, такие как марганец и углерод, не оказывают такого значительного влияния на формирование цинкового покрытия, как кремний. Эти исследования были продолжены Sebisty, Sepper, Kania. Также Koester, Foct, Perrot, Tang, Su изучали равновесия в тройной диаграмме Fe-Zn-Si для объяснения этого

влияния и предложили несколько гипотез, требующих дальнейшего изучения и подтверждения. Были разработаны и всесторонне изучались системы легирования цинкового расплава никелем (Kong, Pistofidis, Shibli, Kania), алюминием (Lee, Han, Luo, Емелюшин) и другими элементами, так как было обнаружено, что легирующие элементы в расплаве цинка могут влиять на взаимную диффузию железа и цинка и тормозить рост покрытия. Наибольшее применение в промышленности для легирования расплава нашла добавка никеля в количестве около 0,04–0,06 масс. %, показавшая эффективное снижение толщины покрытия на сталях с содержанием кремния 0,03–0,12 масс.%. Однако отсутствуют расчеты коэффициента диффузии и анализ кинетики роста фаз в покрытии на сталях для объяснения механизма подавления диффузионного роста покрытия. 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. Известно, что легирование цинкового расплава изученными добавками не эффективно для сталей с содержанием кремния более 0,5 масс. %. Есть данные по перспективному использованию высокотемпературного цинкования (530–560 °С) для снижения толщины покрытия, однако эти исследования проведены не для всех сталей изучаемого диапазона по кремнию. Решение этих проблем невозможно без дальнейшего глубокого изучения физико-химических и диффузионных процессов, протекающих при образовании цинкового покрытия на сталях. 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.

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 δ($FeZn_{10}$)- и ζ($FeZn_{13}$)-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.

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 δ($FeZn_{10}$)-фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону, тогда как на сталях с содержанием кремния 0,04–0,51 масс. % рост ζ($FeZn_{13}$)-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 спектрометрии 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.
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 °C покрытие формируется как двухслойная система из барьерного слоя интерметаллида Fe_2Al_5 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 $Fe_2Al_5Zn_x$, 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 η(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 ζ($FeZn_{13}$)-фаза не образуется, а покрытие представлено смесью δ($FeZn_{10}$)- и Γ(Fe_3Zn_{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÷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 °C. 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» (г. Магнитогорск); 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÷7) масс.% Al на АО «Завод Продмаш» (г. Самара); 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.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы определяется использованием современного оборудования и аттестованных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных, применением статистических методов обработки результатов и сравнением полученных результатов с данными других учёных.

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.

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-Петербург, 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 80-летию ЦНИИЧЕРМЕТ им. Бардина (Москва, 2024); IV Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы защиты от коррозии нефтегазового оборудования и трубопроводов (Коррозия-2026)» (Уфа, 2026).

Положения, выносимые на защиту:

1. Рост фазовых слоёв цинкового покрытия при 450 °С подчиняется разным кинетическим законам: δ($FeZn_{10}$)-фаза растёт по параболическому закону независимо от состава стали, а ζ($FeZn_{13}$)-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±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 $Fe_2Al_5Zn_x$ 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 мкм²/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 δ($FeZn_{10}$)- и Γ(Fe_3Zn_{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

формирование диффузионного барьера Fe_2Al_5 при легировании алюминием или повышением температуры расплава выше температуры её перитектического образования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения, изложенных на 318 страницах машинописного текста, включая 154 рисунка, 79 таблиц и список литературы из 356 наименований, в том числе 24 работы диссертанта.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе выполнен критический обзор зарубежной и отечественной литературы в области нанесения цинковых покрытий на стальные изделия методом погружения в расплав. Проведен анализ основных физико-химических условий, необходимых для образования цинкового покрытия на стали. Систематизированы представления о механизме образования железоцинковых фаз в результате реакционной диффузии. Определены начальные и граничные условия для решения дифференциального уравнения второго закона Фика применительно к условиям формирования цинкового покрытия в расплаве. Приведены последние данные о системе Fe-Zn, об интерметаллидах данной системы и условиях их образования при температуре горячего цинкования. Показана известная информация по влиянию химического состава стали на формирование железоцинковых фаз покрытия.

В главе систематизируются основные известные данные по влиянию кремния в стали на толщину покрытия и его структуру. Приводятся гипотезы механизма участия кремния в образовании фаз покрытия. Общепринято, что стали делят на 4 типа с точки зрения влияния кремния на формирование цинкового покрытия и его толщину:

- сталь с низким содержанием кремния (кипящая сталь) <0,03 масс. % Si,
- сталь с содержанием кремния в «диапазоне Санделина» (по R.W. Sandelin), т.е. (от 0,03 до 0,12 масс.% Si),
- сталь в «диапазоне Себисти» (по J.J. Sebisty), т.е. от 0,15 до 0,25 масс.% Si),

- сталь с высоким содержанием кремния (> 0,25 масс. % Si).

Стали с содержанием кремния от 0,03 до 0,12 масс.% в литературе часто называют «реакционными», а скачок толщины покрытия, характерный для этих сталей, получил название «пик Санделина» (рисунок 1).

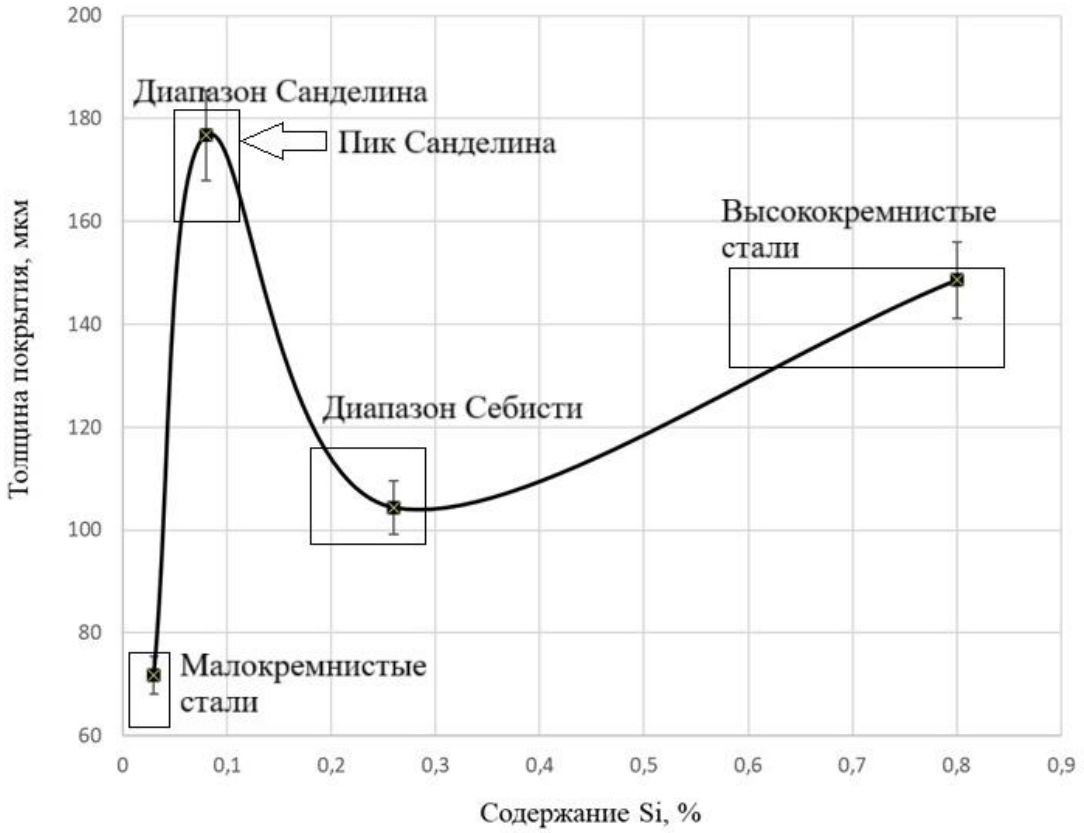


Рисунок 1 – Влияние кремния в стали на общую толщину цинкового покрытия (T=450 °C, τ=2 мин)

В рамках более ранних исследований автора в кандидатской диссертации по влиянию кремния, содержащегося в стали, на толщину покрытия, его микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства, было показано, что рост покрытия определяется его фазовым составом, а именно ростом ζ($FeZn_{13}$) –фазы (рисунок 2). На малокремнистой стали Ст3кп (0,01 масс.% Si) покрытие состоит из трех фазовых слоев δ, ζ и η равномерной толщины (рисунок 2а). В покрытии на «реакционной» стали Ст3сп (0,08 масс.% Si) ζ-фаза имеет разветвленную структуру неодинаковой толщины, в некоторых местах кристаллиты ζ-фазы выходят на поверхность покрытия (рисунок 2б). Покрытие на стали 20 (0,21 масс. % Si) на половину состоит из ζ-фазы, которая меняет свою структуру на крупнокристаллическую (рисунок 2в). На стали с высоким содержанием кремния 09Г2С (0,62 масс. % Si) покрытие почти полностью представлено крупными кристаллами ζ-фазы, поверхностная η(Zn)-фаза отсутствует (рисунок 2г).

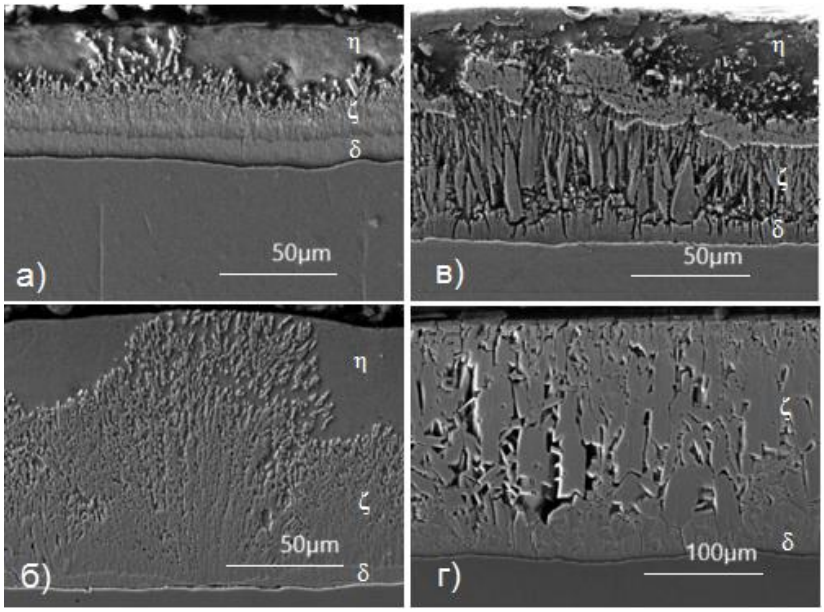


Рисунок 2 – Микроструктура покрытий (Т=450 °С, τ=120 сек)
а) Ст3кп (0,01 масс.% Si); б) Ст3пс (0,08 масс.% Si);
в) сталь 20 (0,21 масс. % Si); г) 09Г2С (0,62 масс. % Si)

Были установлены физико-механические свойства покрытий в зависимости от их структурных и морфологических характеристик. Кроме того, в кандидатской диссертации были заложены направления последующих исследований диссертанта по способам управления толщиной покрытия на кремнистых сталях, которые представлены в данной докторской диссертации. В главе 1 также представлен обзор имеющихся исследований ученых разных стран, направленных на контроль толщины цинкового покрытия на кремнийсодержащих сталях. В основном они сводятся к управлению температурой расплава и легированию расплава цинка различными добавками для управления фазовыми превращениями при образовании покрытия. Показано, что высокотемпературное цинкование является эффективной технологией для снижения толщины покрытия, ряд ограничений сужает применение данной технологии и делает ее перспективной только для крепежных изделий, однако отсутствуют исследования эксплуатационных свойств, таких как коэффициент трения, момент затяжки, свинчиваемость. Большое количество исследований посвящено разработкам составов легирующих добавок и установлению диапазонов их концентраций в ванне. Проанализированы известные данные по влиянию Ni, Ti, V, Mn, Al, Mg, Pb, Bi, Sn на толщину, микроструктуру покрытия и его внешний вид. Установлено, что наиболее перспективными легирующими добавками для контроля реакционной способности стали в диапазоне содержания кремния 0,03–0,12 масс. % являются никель и алюминий. Однако отсутствуют данные по распределению легирующих элементов в покрытии, а также фундаментальные представления об их влиянии на диффузионные процессы и фазовые превращения. Отсутствуют решения по контролю реакционности кремния при

цинковании конструкционных сталей с его содержанием в пределах 0,5–1 масс.%. На основании проведенного обзора литературы сделаны выводы об актуальности цели диссертации и поставлены задачи дальнейших исследований.

Вторая глава посвящена описанию материалов образцов, режимов нанесения цинкового покрытия и методик исследования его толщины, микроструктуры, фазового состава, а также физико-механических свойств и коррозионной стойкости. Здесь же представлены формулы для диффузионных расчетов. Образцы для исследований представляли собой листовые полуфабрикаты и крепежные изделия из сталей с разным содержанием кремния. Химический состав сталей варьировался в зависимости от партии в различных экспериментах (таблица 1), поэтому уточнялся методом искровой спектрометрии на спектрометре Oxford Foundry Master.

Перед цинкованием образцы прошли операции обезжиривания, травления, флюсования и сушки. Нанесение покрытия на сталь проводилось методом погружения в расплавы на основе цинка на большой промышленной линии горячего цинкования с размерами ванны 12,5х1,5м АО «Завод Продмаш», а также в экспериментальном тигле. Температура расплава варьировалась в диапазоне 390–560 °С, время выдержки 1–8 мин. в зависимости от поставленных задач. Покрытия получали в расплавах чистого цинка, а также с добавками 0,01÷0,05 масс. % никеля и 5÷7 масс. % алюминия.

Таблица 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

Металлографический и элементный анализы проводились на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN Vega SB с применением приставки энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) INCAx-act, идентификация отдельных фаз проводилась на растровом электронном микроскопе TESCAN LYRA 3 GMH с системой дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) AZtecHKL; размерный и количественный анализ структурных составляющих – на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioVert 40 MAT. Съемка рентгеновских спектров проводилась с использованием автоматизированного дифрактометра марки Дрон-7 при непрерывном сканировании в интервале

углов 2θ от 20 до 120 град со скоростью 2 град/мин Co, Fe и Cu-излучения. На полученных покрытиях оценка физических, химических, механических, технологических, коррозионностойких и эксплуатационных свойств осуществлялась по соответствующим методикам ГОСТ.

Расчет эффективного коэффициента взаимной диффузии железа и цинка проводился методом Матано — Больцмана с использованием диаграммы фазового равновесия по формуле (1):

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

где:
C- концентрация диффузанта, масс. %;
x- координата оси, по которой изменяется концентрация диффундирующего вещества, м;
$\widetilde{D}$ – эффективный коэффициент взаимной диффузии, м^2/с;
τ – время, с;
$X_м$ – координата плоскости Матано, рассчитываемая по формуле (2)

$$X_M = \frac{1}{c'-c''}\int_{c''}^{c} xdc \qquad (2)$$

Метод применим при условии локального равновесия на межфазных границах и пренебрежимо малых перекрестных диффузионных потоках, что выполняется для бинарной пары Fe–Zn в ζ-фазе при 450 °C.

Отмечается, 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.

В третьей главе приведен анализ кинетики диффузионного роста цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Установлено, что кинетика роста фазовых слоёв горячего цинкового покрытия при 450 °C различна для δ- и ζ-фаз и управляется содержанием кремния в стали. Рост δ($FeZn_{10}$)-фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону ($x = k\cdot\tau^n$, $n \approx 0{,}50$), тогда как на сталях с содержанием кремния 0,04–0,51 масс. % рост ζ($FeZn_{13}$)-фазы, определяющей толщину всего покрытия, отклоняется от параболического в сторону линейного ($n \to 0{,}9$), что свидетельствует о смене диффузионного контроля процесса на смешанный с участием жидкой фазы (рисунок 3).

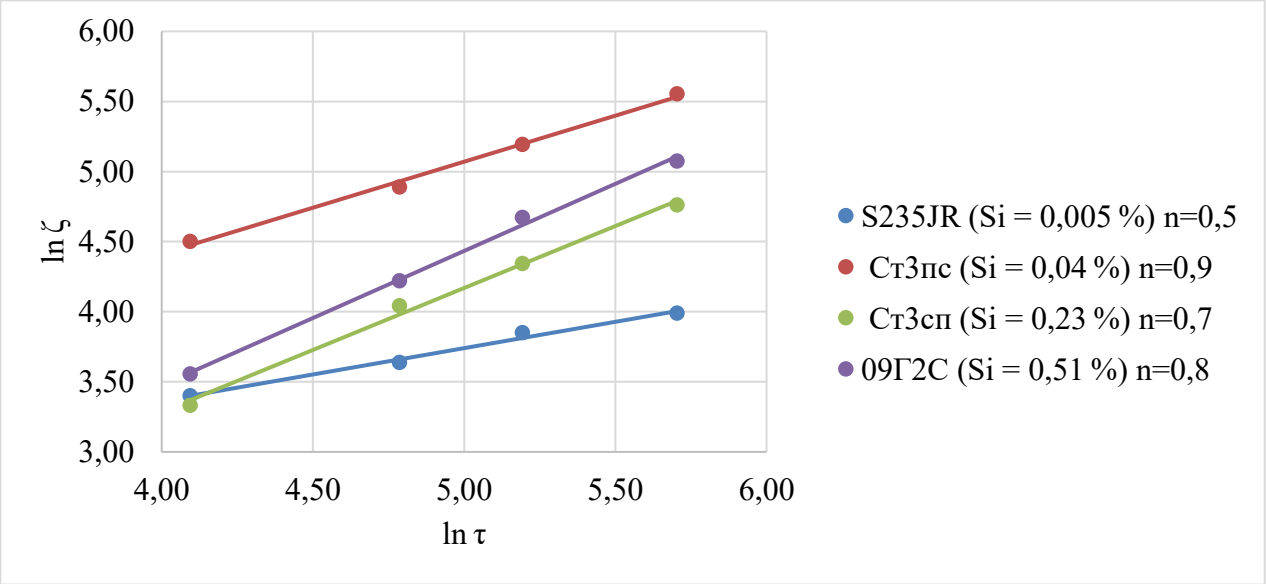


Рисунок 3 – Кинетические логарифмические зависимости роста ζ-фазы на сталях с различным содержанием кремния (T=450 °C).

Количественной мерой этого перехода служит эффективный коэффициент взаимной диффузии Fe-Zn в ζ-фазе. Установлено, что в δ($FeZn_{10}$) -фазе эффективный коэффициент взаимной диффузии не зависит от концентрации диффузанта, а в ζ-фазе наблюдается скачок эффективного коэффициента взаимной диффузии вблизи границы фаз до максимального значения с последующим снижением, кроме того, эффективный коэффициент взаимной диффузии в ζ-фазе зависит от содержания кремния в стали (рисунок 4). В связи с этим особый интерес представляют диффузионные расчеты для ζ-фазы.

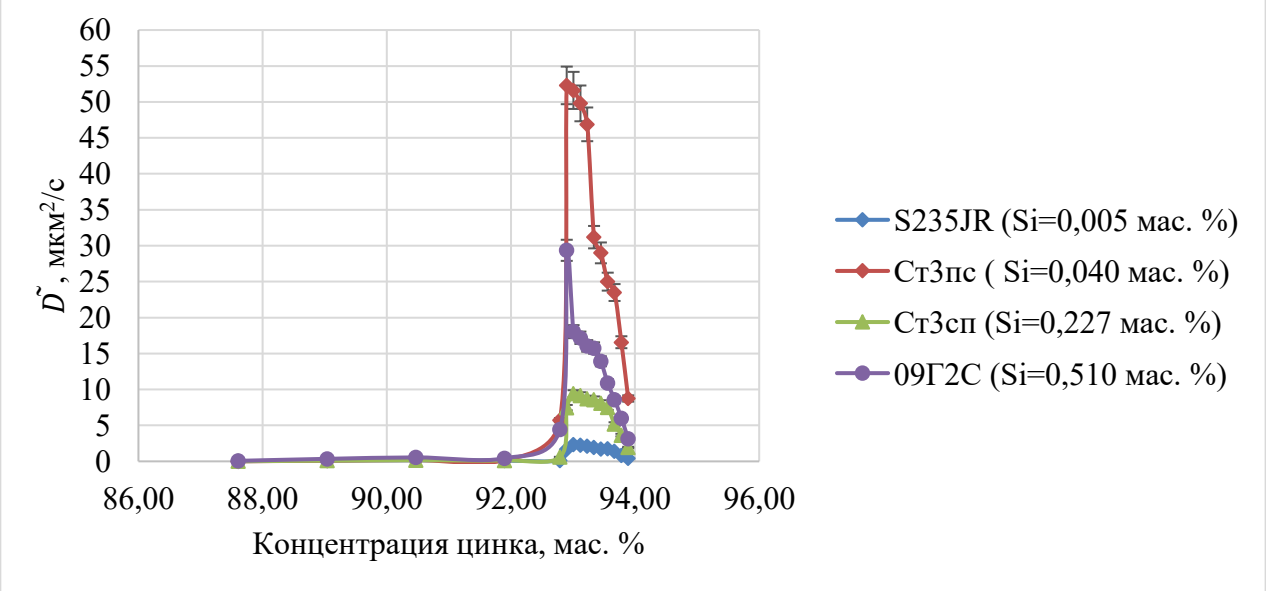


Рисунок 4 – Зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии от концентрации цинка для покрытия на сталях с различным содержанием кремния (T=450 °C, τ=300 с.)

В ζ-фазе эффективный коэффициент взаимной диффузии не зависит от продолжительности цинкования только для малокремнистой стали S235JR

(Si=0,005 масс. %) и составляет 2,2 мкм^2/с. На остальных сталях наблюдается линейный рост эффективного коэффициента взаимной диффузии при увеличении времени цинкования с 2,8 до 8,6 мкм^2/с для стали Ст3сп (Si=0,23 масс.%), с 4,6 до 15,8 мкм^2/с для стали 09Г2С (Si=0,510 масс.%) и наибольшие значения для реакционной стали Ст3пс (Si=0,040 масс.%) с 21 до 31 мкм^2/с, что 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 (рисунок 5).

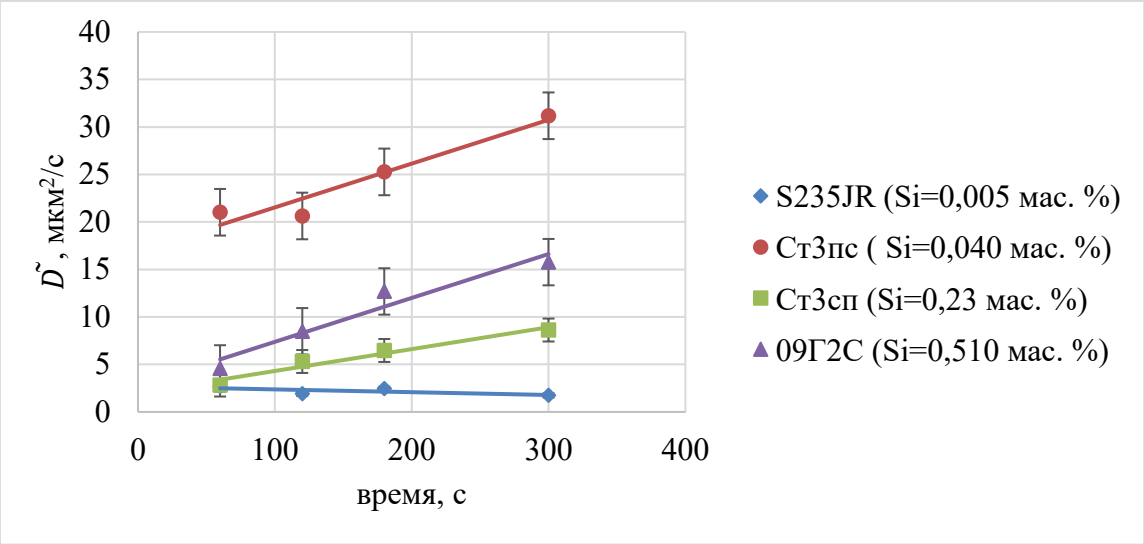
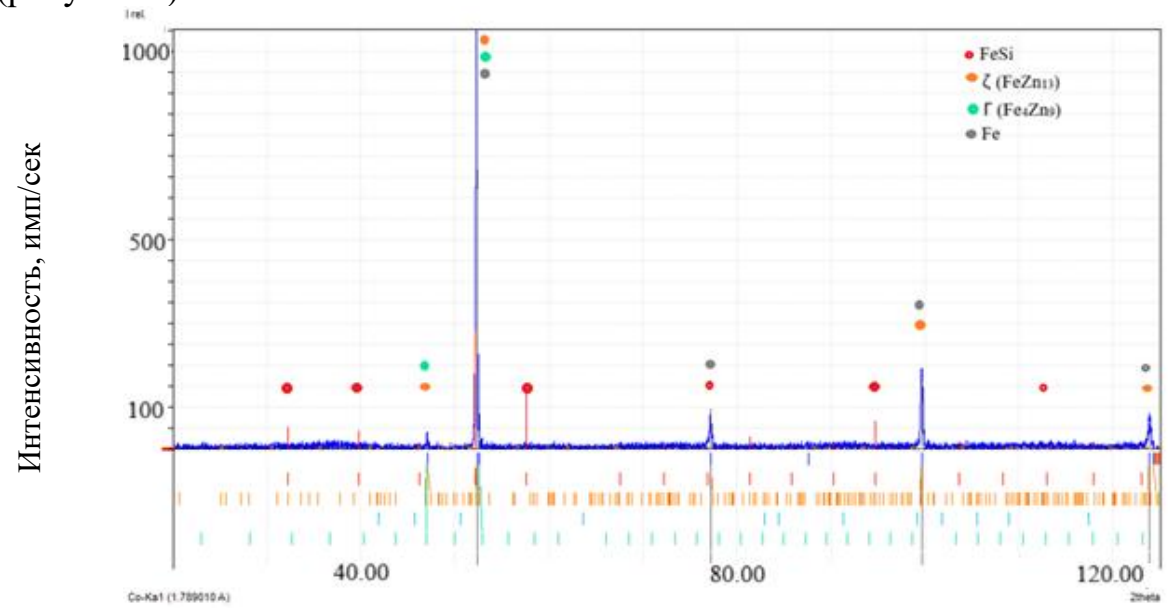


Рисунок 5 – Зависимость эффективного коэффициента взаимной диффузии для ζ-фазы от времени выдержки изделия в расплаве

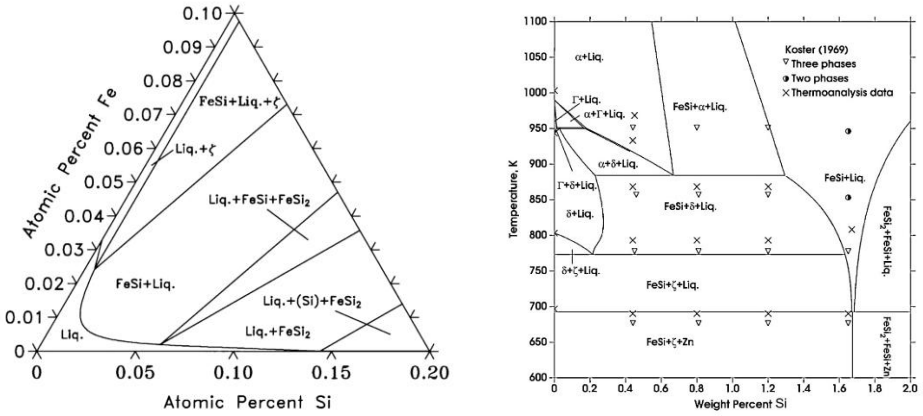
Для объяснения механизма роста ζ-фазы в покрытии в присутствии кремния был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) покрытия на стали 09Г2С (Si=0,51 масс. %), который показал наличие в покрытии фазы FeSi (рисунок 6).



2Θ, град

Рисунок 6 – Рентгенофазовый анализ цинкового покрытия на стали 09Г2С (Si=0,51 масс. %)

Влияние кремния на формирование цинкового покрытия объясняется с помощью анализа тройной системы Fe–Zn–Si, наиболее полно изученной Su (рисунок 7).



а) б)

Рисунок 7- Система Fe–Si–Zn: а) Zn-угол изотермического разреза при 450 °C; б) политермический разрез при 95 масс. % Zn[1]

По данным диаграммы кремний, вводимый в сталь, практически не растворяется в ζ-фазе ($FeZn_{13}$) и вытесняется на границы зёрен ζ-кристаллитов в виде фазы FeSi. Ключевое равновесие, наблюдаемое при типичной температуре ванны 723 К (450 °C): ζ-фаза + FeSi + жидкость. Таким образом наличие FeSi создаёт жидкие Zn-прослойки, которые служат каналами быстрой диффузии, разрушают компактный ζ-слой и переводят рост покрытия с параболического (диффузионного) на линейный (реакционно-контролируемый).

Результаты натурных коррозионных испытаний покрытий по ГОСТ 9.905–2007 в средней полосе России (коррозионная агрессивность атмосферы С3) 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.

Выводы по главе: Установлено, что присутствие кремния в стали изменяет механизм роста цинкового покрытия. Показано, что определяющим фактором является нарушение сплошности ζ-фазы вследствие образования силицида железа и возникновения трёхфазного равновесия с участием жидкого цинка, что обусловливает смену диффузионного контроля роста на смешанный жидкофазный. В качестве количественной меры данного перехода предложен эффективный коэффициент взаимной диффузии Fe–Zn в ζ-фазе.

[1] 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.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию влияния 0,05 масс. % никеля в расплаве цинка на формирование покрытия на сталях с различным содержанием кремния. Показано, что увеличение содержания никеля в расплаве приводит к уменьшению максимума толщины покрытия на «реакционной» стали Ст3пс (Si=0,06 масс.%). «Пик Санделина» полностью сглаживается при времени выдержки 3–5 мин в расплаве с содержанием Ni=0,05 масс. % (рисунок 8).

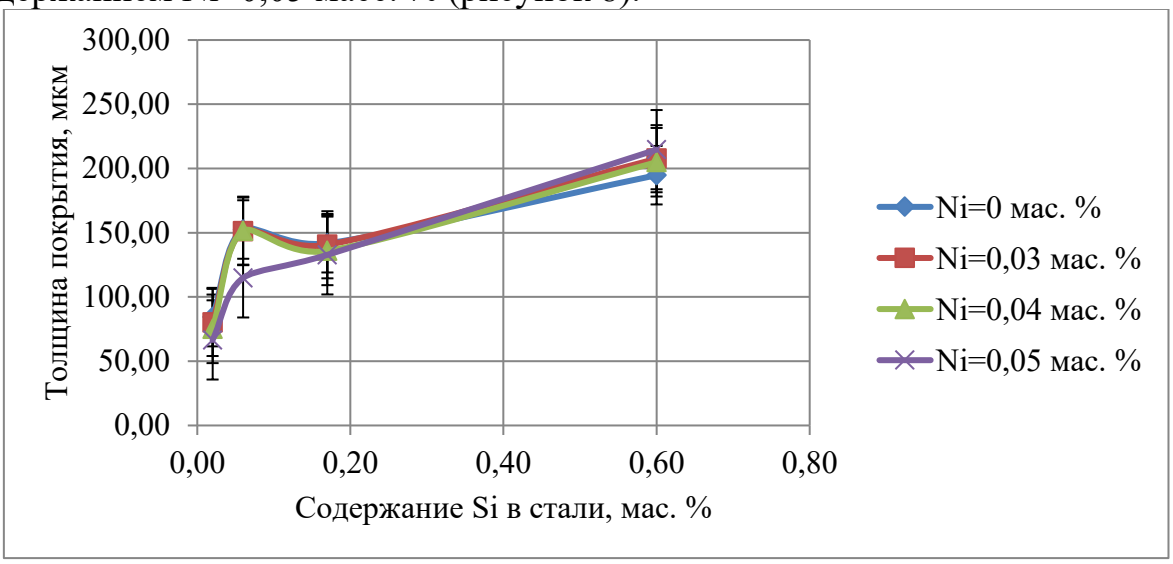
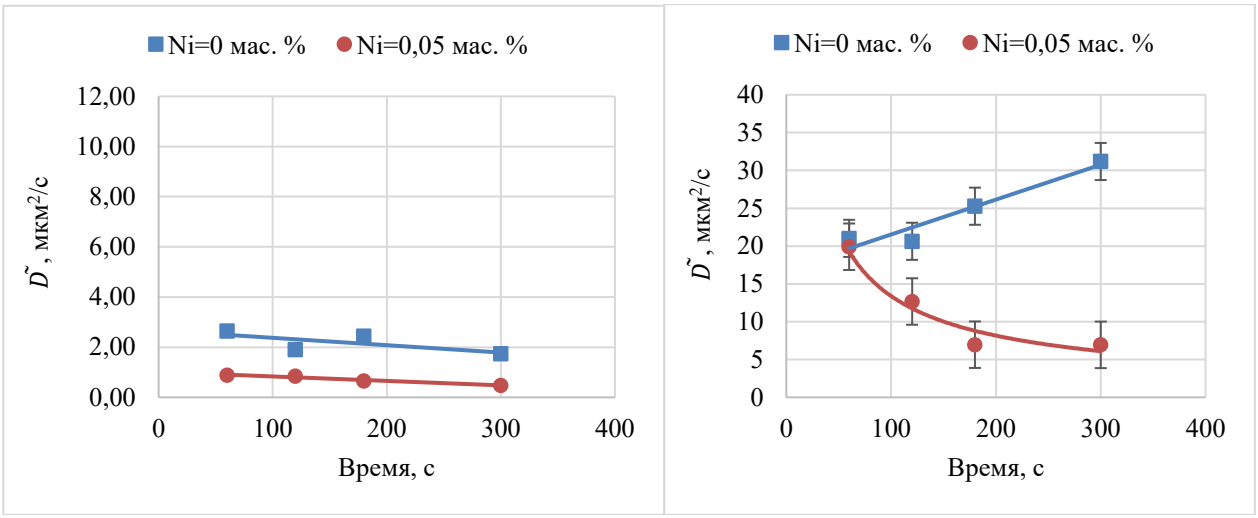


Рисунок 8 – Влияние легирования цинкового расплава никелем на толщину покрытия на сталях с различным содержанием кремния (T=450 °C, τ=5 мин)

Установлено, что присутствие в расплаве никеля в количестве около 0,04–0,05 масс.% приводит к снижению толщины покрытия на стали S235JR (0,005 масс.% Si) на 9%, а на Ст3сп (0,17 масс.% Si) на 22%. На высококремнистой стали 09Г2С (0,62 масс. % Si) влияние легирования расплава никелем на толщину покрытия не наблюдается. Уменьшение толщины покрытия связано с изменением морфологии ζ-фазы покрытия, полученного в легированном никелем расплаве. Фаза ζ становится более плотной и менее разветвленной. Показано, что на стали с низким содержанием кремния S235JR (Si=0,005 масс. %) эффективный коэффициент взаимной диффузии $\widetilde{D}$ для ζ-фазы постоянен во времени и в чистом цинковом расплаве составляет в среднем 2,2 мкм^2/с, а при легировании расплава добавкой никеля снижается в 3 раза до 0,72 мкм^2/с (рисунок 9а). Эффективный коэффициент взаимной диффузии $\widetilde{D}$ для ζ-фазы покрытия на «реакционной» стали Ст3пс (Si=0,06 масс.%) в чистом цинковом расплаве имеет значения, характерные для диффузии в присутствии жидкой фазы – около 21 мкм^2/с при времени выдержки 1 минута и увеличивается до 31 мкм^2/с при времени выдержки 5 минут. В легированном никелем расплаве эффективный коэффициент взаимной диффузии $\widetilde{D}$ для ζ-фазы покрытия при времени цинкования 1 минута составляет около 20 мкм^2/с, но с увеличением времени цинкования интенсивность диффузии уменьшается практически в 4,5 раза и эффективный коэффициент взаимной диффузии $\widetilde{D}$ снижается до 7 мкм^2/с. Следовательно, на «реакционной» стали наблюдается значительный тормозящий эффект влияния

никеля (рисунок 9б). Для сталей с содержанием кремния более 0,2 масс. % тормозящий эффект никеля отсутствует.



а) б)

Рисунок 9 – Влияние добавки никеля на эффективный коэффициент взаимной диффузии железа и цинка в ζ-фазе в зависимости от времени цинкования (T=450 °C): а) сталь S235JR (Si=0,005 масс.%) б) «реакционная» сталь Ст3пс (Si=0,06 масс.%)

Распределение никеля в фазовых слоях покрытия имеет одинаковую закономерность на всех исследуемых сталях (рисунок 10).

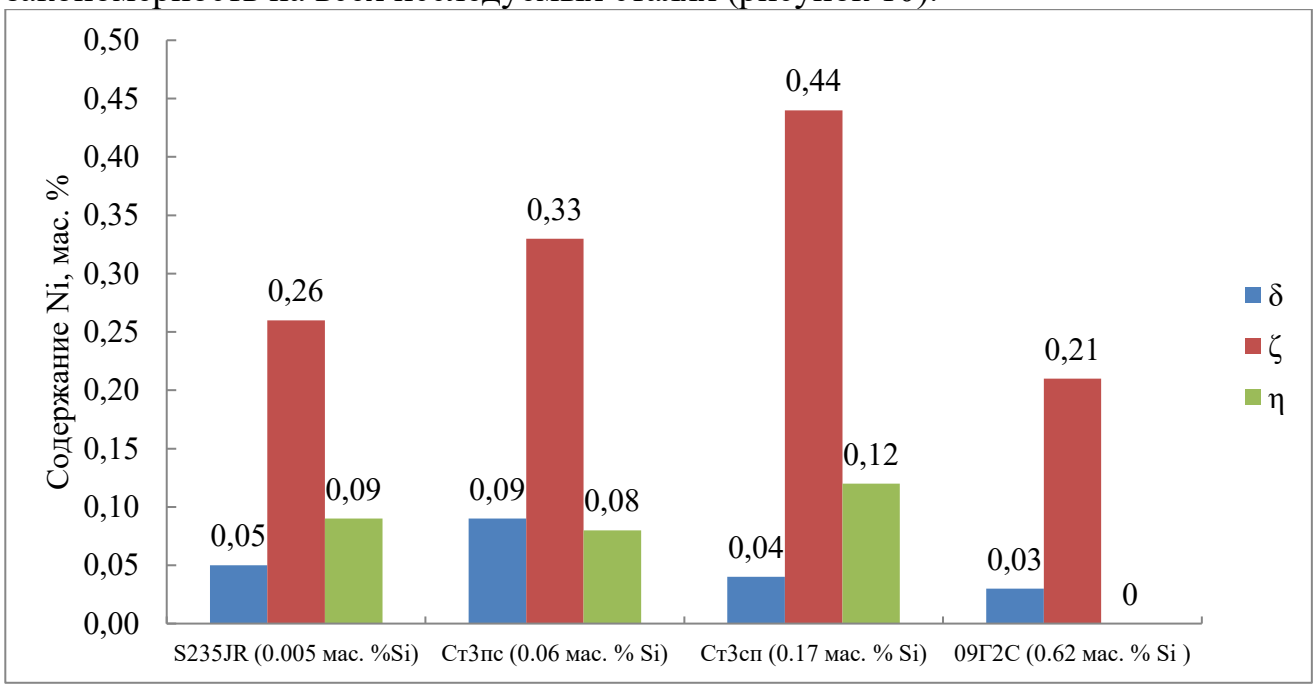


Рисунок 10 – Распределение никеля в фазах покрытия на различных сталях

На всех представленных сталях в ζ-фазе наблюдается скачок концентрации никеля. Согласно теории образования диффузионных слоев,

скачок концентрации элемента указывает на образование химического соединения (фазы). Идентификацию образующейся фазы с повышенным содержанием никеля проводили с помощью метода ЭДС совместно с методом ДОРЭ, заключающемся в расшифровке картин Кикучи. Установлено, что в покрытии на сталях с содержанием кремния 0,05-0,17 масс.% сохраняется исходный структурный тип ζ–фазы и его соответствии интерметаллиду $FeZn_{13}$ с моноклинной кристаллической решеткой, в которой 0,26–0,44 масс.% железа замещены никелем, о чем говорит высокое совпадение картин Кикучи (9 полос со средним угловым отклонением 0,76) (рисунок 11).

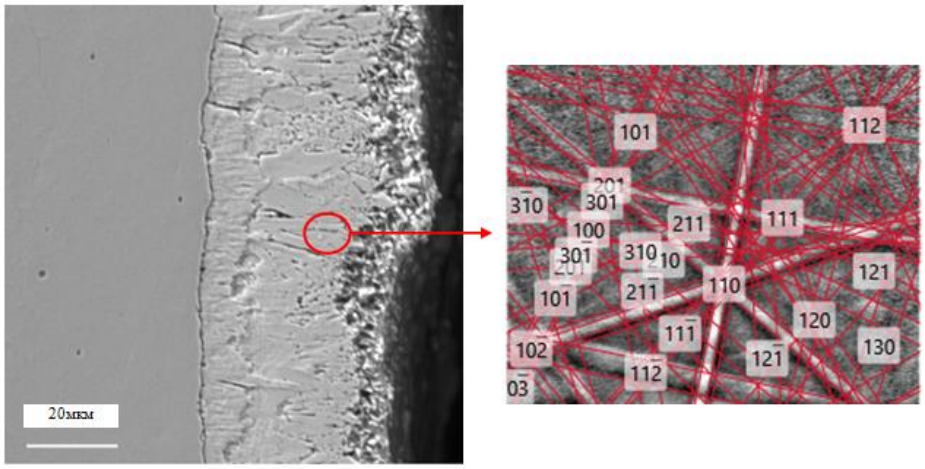


Рисунок 11 – РЭМ-изображение поперечного сечения Zn+0,05% Ni покрытия на стали Ст3сп (а), картины Кикучи с наложенными симуляциями решения с области ζ-фазы (б), обозначенной на (а)

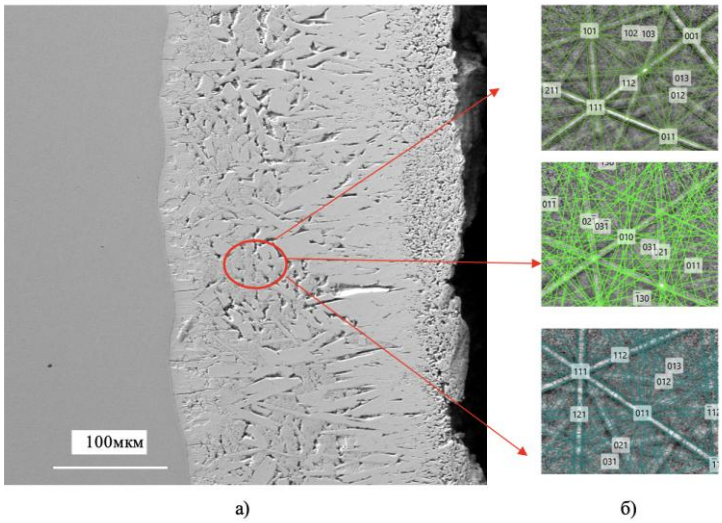


Рисунок 12 – РЭМ-изображение поперечного сечения Zn+0,05% Ni покрытия на стали 09Г2С (а), картины Кикучи с наложенными симуляциями решения с области смеси фаз (б), обозначенной на (а)

ЭДС-анализ мелкодисперсной смеси фаз на высококремнистой стали 09Г2С показал повышенное содержание кремния (0,61 %) и никеля (0,2 %) в

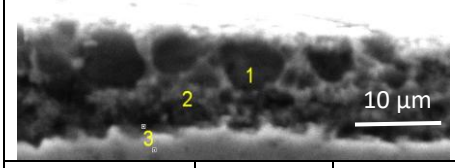
этих областях. Результаты ДОРЭ-анализа показали совпадение картин Кикучи и малые значения среднего углового отклонения для интерметаллидов Fe_3Zn_{10}, $FeZn_{13}$, Ni_2Zn_3Si (рисунок 12). Таким образом, совместный анализ данных энергодисперсионной спектрометрии и дифракции обратно рассеянных электронов 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.

По полученным экспериментальным данным о содержании никеля в фазах покрытия на различных сталях была разработана программа для расчета на ЭВМ расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего цинкования. При заполнении данных о содержании кремния в оцинковываемой стали программа производит расчет расхода никеля на выпадение в гартцинк, окисление и удаление вместе с изгарью, а также на вынос его из ванны вместе с покрытием на изделиях. Результаты расчета дают представление о расходовании легирующей добавки никеля при цинковании одной тонны стальной продукции и позволяют планировать объем и сроки загрузки легирующей добавки в ванну. В данной главе также описывается разработанный патент на изобретение нового способа получения лигатуры, содержащей порошок никеля и хлористые соли флюса. Порошковая лигатура сохраняет свою форму за счет использования расплава солей кристаллических безводных хлоридов: хлорид натрия, с температурой плавления 801°С, хлорид калия, с температурой плавления 771°С и хлорид цинка с температурой плавления 318°С. Согласно диаграмме плавкости, в определенной пропорции в мольных долях: NaCl - 13,4%, KCl - 33,7%, $ZnCl_2$ - 52,9% данные соли образуют эвтектическую смесь с низкой температурой плавления – 204°С. Порошкообразный никель (60–80%) и сплавленная тройная соль (40–20%) тщательно смешивались в сухом виде, засыпались в силиконовую форму и помещались в разогретую до 210°С печь. После охлаждения лигатура обрабатывалась гидрофобизатором на основе силан-силоксановой эмульсии. Экспериментально подтверждено, что такая обработка обеспечивает сохранность формы и прочность лигатуры в течение 3 месяцев.

Выводы по главе: Установлено, что легирование цинкового расплава никелем эффективно лишь при содержании кремния в стали до 0,2 масс. %. Механизм действия никеля обусловлен образованием твёрдого раствора замещения в ζ-фазе, что приводит к уплотнению её структуры и торможению диффузии. При более высоком содержании кремния сдерживающий эффект никеля отсутствует, что ограничивает его применение для высококремнистых сталей и определяет необходимость поиска альтернативных технологических решений. Разработана программа для расчета на ЭВМ расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего цинкования в отход и на покрытие. Зарегистрирован патент на изобретение нового способа получения лигатуры, содержащей порошок никеля и хлористые соли флюса.

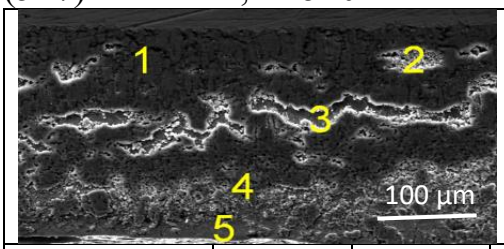
Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию влияния добавки 5÷7 масс. % алюминия в расплаве цинка на формирование покрытия при погружном цинковании сталей с содержанием кремния в диапазоне 0,005–0,92 масс. %. Разработан флюс, в состав которого в качестве активного компонента входит хлорид олова, обеспечивающий смачивание стали расплавом (патент на изобретение № 2851458). Показано, что толщина покрытий Zn-(5÷7) масс. % Al в среднем составляет около 10±2,3 мкм в диапазоне температур от 390 °C до 450 °C и времени цинкования 1–8 мин, и не зависит от марки стали и содержания в ней кремния, что означает контроль толщины покрытия не диффузией, а стеканием расплава при извлечении изделия. При достижении температуры 480 °C, толщина покрытия начинает активно расти и достигает примерно 300 мкм при температуре 520 °C. Рост толщины покрытия связан с изменением его структуры и фазового состава. Анализ ЭДС данных с учетом влияния области генерации сигнала в слое толщиной около 10 мкм позволяет сказать, что покрытие, полученное при 420 °C, представляет собой тонкий слой интерметаллида Fe_2Al_5 и расположенную поверх него Zn-Al эвтектику с включениями зерен твердого раствора алюминия в цинке (таблица 2). Покрытие, полученное при температуре 520 °C, имеет слоистое строение, где слои фазы η-$Fe_2Al_5Zn_X$ чередуются с Zn-Al эвтектикой (таблица 3).

Таблица 2 – ЭДС-анализ фазовых слоев в поперечном сечении покрытия Zn-(5÷7) мас.% Al, T= 420 °C



Точка анализа	Al, мас.%	Fe, мас.%	Zn, мас.%	Итог	Фаза
Спектр 1	4,49	2,85	92,66	100,00	Эвтектика Zn/Al
Спектр 2	20,36	3,81	75,83	100,00	Тв.р-р Zn(Al)
Спектр 3	26,27	32,80	40,93	100,00	Fe_2Al_5

Таблица 3 – ЭДС-анализ фазовых слоев в поперечном сечении покрытия Zn-(5÷7) мас.% Al, T=520 °C



СТочка анализа	Al, мас.%	Fe, мас.%	Zn, мас.%	Итог	Фаза
1	45,81	36,18	18,01	100,00	$Fe_2Al_5Zn_X$
2	43,31	30,37	26,31	100,00	$Fe_2Al_5Zn_X$
3	7,16	3,23	89,62	100,00	Эвтектика Zn/Al
4	41,42	16,54	42,04	100,00	$Fe_2Al_5Zn_X$
5	1,17	0,32	98,51	100,00	Тв.р-р Zn(Al)

Полученные данные согласуются с диаграммой состояния Zn-Al-Fe и подтверждаются РФА (рисунок 13).

Покрытие Zn-(5÷7) мас.% Al более пластичное чем цинковое, что подтверждено испытаниями на изгиб 90°. Микротвердость избыточной фазы твердого раствора алюминия в цинке и мелкозернистой эвтектической смеси фаз составляет 120 $HV_{0,05}$, а интерметаллидные слои фазы η-$Fe_2Al_5Zn_X$ около 204 $HV_{0,05}$. 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. Полученный комплекс физико-механических и коррозионных свойств в совокупности с малой толщиной покрытия позволяет считать его перспективным для нанесения на мелкоштучную продукцию и крепежные изделия – болты и гайки с резьбой, к которой предъявляются высокие требования по свинчиваемости.

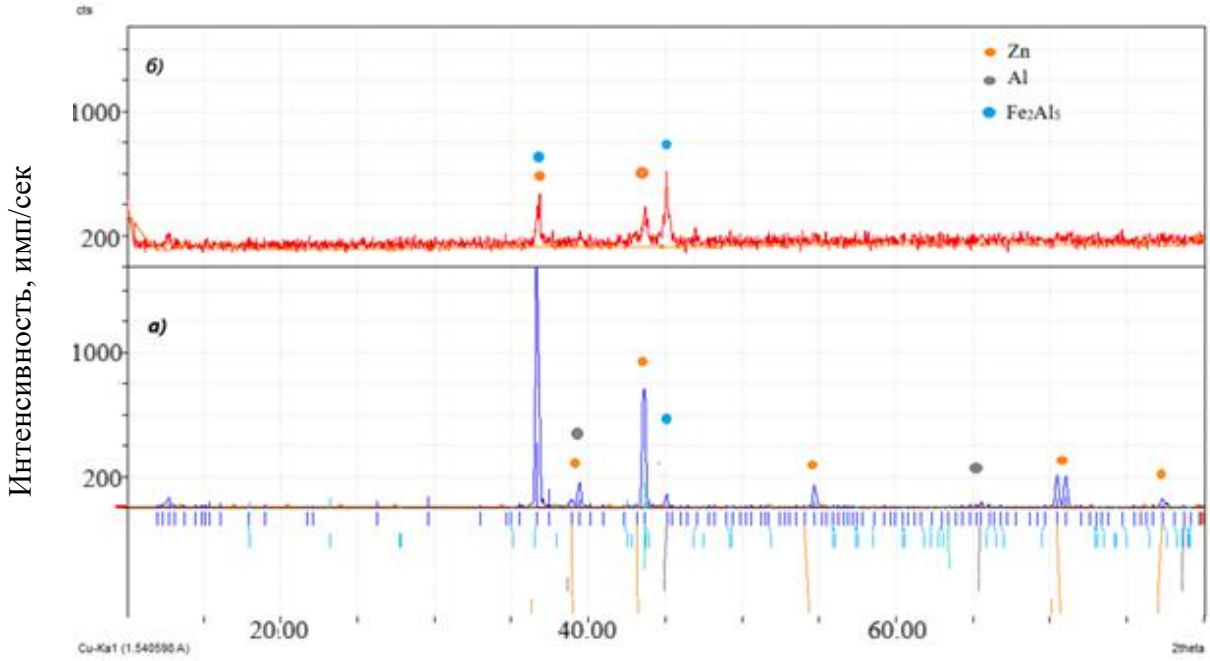


Рисунок 13 – Рентгенофазовый анализ покрытия Zn-(5÷7) мас.% Al, полученного в расплаве: а) при 420 °С; б) при 520 °С

Выводы по главе: Показано, что легирование расплава алюминием (5÷7 масс. %) обеспечивает полную нейтрализацию реакционного влияния кремния во всём исследованном диапазоне за счёт формирования барьерного слоя Fe_2Al_5. Установлено, что температурный интервал стабильности барьера ограничен 450 °С; при 480 °С и выше барьер разрушается, что определяет границы применимости технологии. Разработанный флюс с хлоридом олова обеспечивает смачивание стали, делая возможным применение данного расплава в периодическом погружном цинковании. Исследование свойств покрытия Zn-(5÷7) масс. % Al показало, что по сравнению с нелегированным покрытием, оно более мягкое, пластичное и коррозионностойкое.

Шестая глава посвящена исследованию влияния предварительной высокоэнергетической обработки поверхности стали на взаимную диффузию железа и цинка, а также на формирование цинкового покрытия на

высококремнистых сталях типа 09Г2С (Si=0,61 масс. %). Высокоэнергетическая обработка поверхности стали может представлять собой воздействие факелом установки плазменной резки или поверхностную плазменную закалку на установке УДГЗ-200. Установлено, что после плазменной резки структура в приповерхностном слое стали представляет собой игольчатый мартенсит толщиной около 200 мкм. После поверхностной плазменной закалки общая глубина измененного приповерхностного слоя составила около 300 мкм. Его структура соответствует неполной закалке стали-мартенсит и феррит. Показано, что на поверхности без обработки образуется цинковое покрытие, имеющее характерное строение для покрытия на высококремнистой стали – 80–90% ζ-фаза и тонкий слой δ-фазы, η-фаза отсутствует, что приводит к матовой и разнотонной поверхности покрытия (рисунок 14а). После плазменной обработки в микроструктуре цинкового покрытия наблюдаются все три основные фазы: δ-фаза плотная, столбчатая, дендритная ζ-фаза и η-фаза - покровный цинк, обеспечивающий глянцевую поверхность покрытия (рисунок 14б, в).

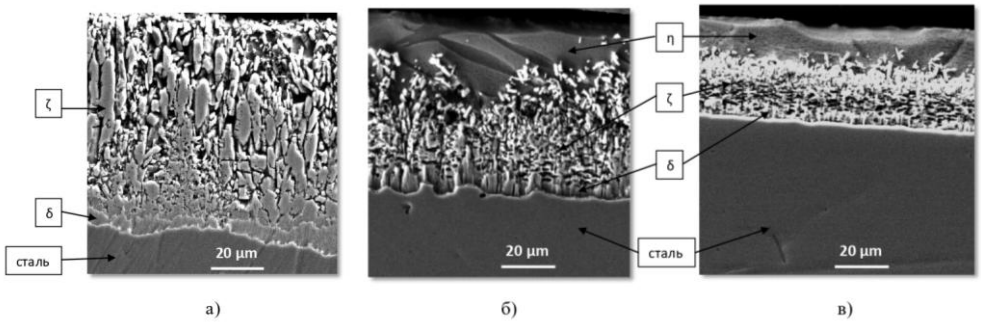


Рисунок 14 – Микроструктура цинкового покрытия образца, х2000:
а) без обработки, б) после плазменной закалки, в) после плазменной резки

Такое покрытие характерно для малокремнистых сталей. Причем толщина ζ-фазы в покрытии на поверхности после плазменной резки составляет 30% от общей толщины покрытия, а на поверхности после плазменной закалки – 50% от общей толщины покрытия. Следовательно, приповерхностная мартенситная структура является диффузионным барьером для кремния, находящегося в стали и влияющего на образование и морфологию ζ-фазы цинкового покрытия. Общая толщина покрытия снижается на 30% при времени выдержки 4 минуты и на 50% при времени выдержки в расплаве 6 минут. Микроструктурные исследования подтверждаются анализом изменения твердости образцов по сечению. Установлено, что предварительная закалка стали перед горячим цинкованием сильно подавляет рост ζ-фазы, уменьшает эффективный коэффициент взаимной диффузии $\widetilde{D}$ в 3 раза до 1,8 мкм^2/с при времени выдержки 2 минуты и делает его нечувствительным к увеличению времени выдержки, что характерно для малокремнистых сталей (рисунок 15).

Полученные результаты свидетельствуют о барьерном действии мартенситного слоя по отношению к кремнию, влияющему на образование и морфологию ζ-фазы.

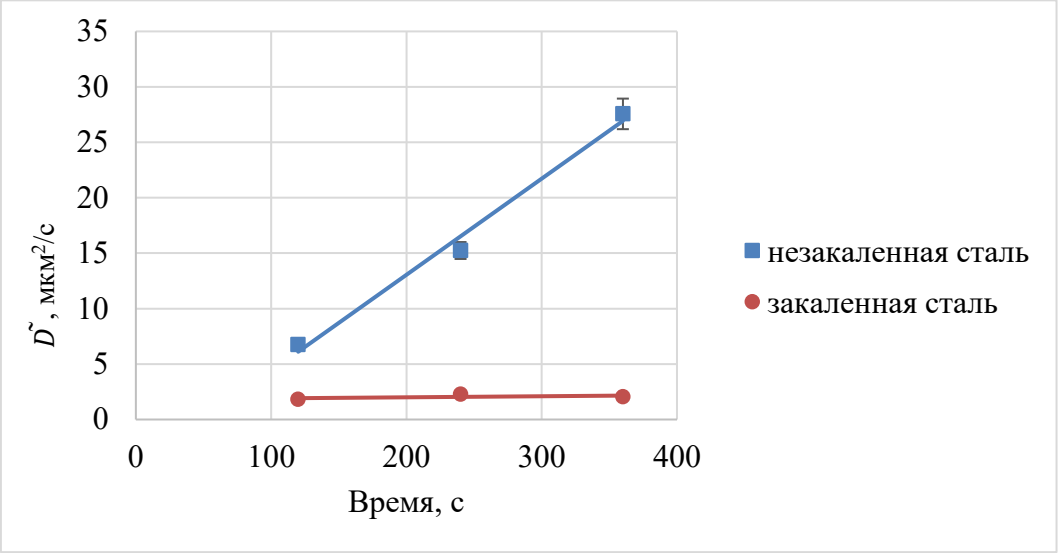


Рисунок 15 – Влияние предварительной закалки стали 09Г2С (Si=0,60 масс. %) на эффективный коэффициент взаимной диффузии при формировании ζ-фазы, Т=450 °С

Выводы по главе: Установлено, что формирование мартенситного приповерхностного слоя плазменной или лазерной закалкой создаёт эффективный диффузионный барьер для кремния. Это открывает самостоятельное направление управления структурой и толщиной покрытия путём модификации поверхности стали без изменения состава расплава, переводя формирование покрытия в режим, характерный для малокремнистых сталей. На предложенный способ зарегистрирован патент №2856884.

Седьмая глава посвящена высокотемпературному цинкованию кремнистых сталей. В двойной системе Fe-Zn ζ-фаза образуется по перитектической реакции при температуре около 530 °С, следовательно, при более высоких температурах фазовый состав покрытия не должен содержать ζ-фазу, от которой зависит толщина покрытия. Поэтому повышение температуры процесса цинкования выше 530 °С может быть возможным решением проблемы контроля толщины покрытия для кремнийсодержащих сталей. Имеющиеся в литературе данные не охватывают весь диапазон сталей по содержанию кремния. Информация по влиянию высокотемпературной структуры на свойства цинкового покрытия фрагментированная и не полная. В данной работе эти пробелы устранены.

Образцы для исследования структуры и свойств цинковых покрытий, образующихся в расплаве при температуре 450-560 °С, представляли собой болты из наиболее распространенных марок сталей Ст3кп (Si=0,01 масс.%), Ст3сп (Si=0,08 масс.%), 20 (Si=0,37 масс.%), 09Г2С (Si=0,72 масс.%) класс прочности 5.8. Время выдержки образцов в расплаве 80 сек. Установлено, что для каждой стали в исследуемом диапазоне температур цинкования наблюдается максимум толщины покрытия. Минимальные значения для всех исследуемых марок сталей толщина цинкового покрытия имеет в интервале температур цинкования 530–560 °С (рисунок 16).

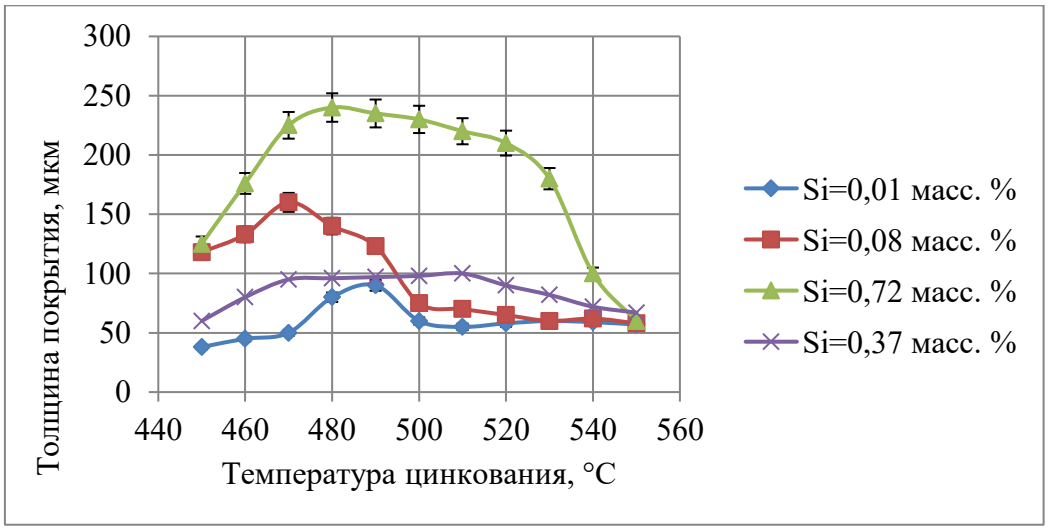


Рисунок 16 – Зависимость толщины покрытия от температуры цинкования для исследуемых сталей

Анализ микроструктуры покрытия, полученного при температуре цинкования 480 °С и 530 °С на резьбе болтов из стали 20, показал, что с повышением температуры меняется толщина и его фазовое строение.

Для идентификации фаз был проведен рентгенофазовый анализ поверхности покрытия и энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ фазовых слоев в поперечном сечении покрытия (рисунок 17, таблица 4, таблица 5).

Совместный анализ данных рентгенофазового анализа и энергодисперсионного микроанализа показал, что с увеличением температуры расплава с 480 °С до 530 °С поверхностный слой покрытия состоит преимущественно из смеси $\delta(FeZn_{10})+\Gamma(Fe_3Zn_{10})$-фаз. Это объясняется тем, что при температуре 530 °С ζ-фаза не образуется.

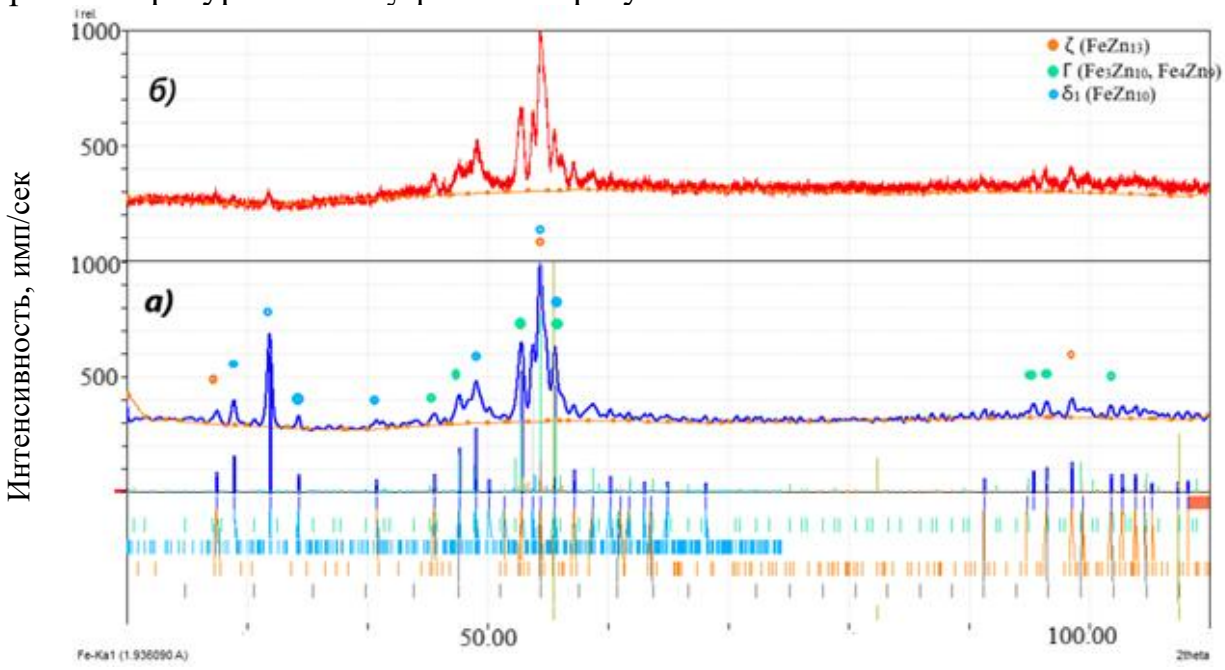
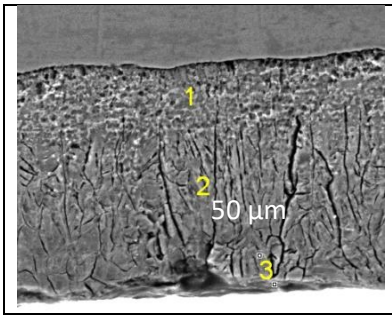


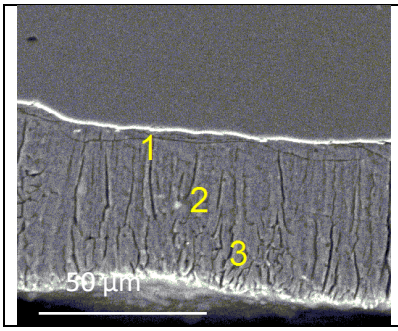
Рисунок 17 – Рентгенофазовый анализ покрытия:
а) температура цинкования 530 °С; б) температура цинкования 480 °С

Таблица 4 – ЭДС-анализ фазовых слоев в поперечном сечении покрытия, T=480 °C



Точка анализа	Al, мас.%	Fe, мас.%	Zn, мас.%	Итог	Фаза
1	0,94	13,74	85,32	100,00	Г-фаза
2	0,95	9,89	89,16	100,00	δ-фаза
3	0,91	9,80	89,29	100,00	δ-фаза

Таблица 5 – ЭДС-анализ фазовых слоев в поперечном сечении покрытия, T=530 °C



Точка анализа	Al, мас.%	Fe, мас.%	Zn, мас.%	Итог	Фаза
1	0,65	15,38	83,97	100,00	Г-фаза
2	0,52	12,35	87,13	100,00	δ+Г-фаза
3	0,87	11,69	87,44	100,00	δ+Г-фаза

Условия эксплуатации крепежных изделий с резьбой накладывают ряд требований к наносимым покрытиям. Исследования показали, что цинковые покрытия, полученные при высокотемпературном горячем цинковании, имеют в 1,5–2 раза большую твердость, что косвенно свидетельствует об их более высокой прочности и износостойкости. Также высокотемпературные цинковые покрытия имеют несколько большую шероховатость поверхности, коэффициент трения снижается незначительно, с 0,134 до 0,126, оставаясь в пределах, требуемых для резьбовых соединений. Измерение стационарного потенциала относительно водородного электрода, характеризующего химическую активность металла при образовании гальванических пар, показало, что покрытие, образующееся в расплаве при 530°C, более химически устойчиво по сравнению со стандартным цинковым покрытием.

Выводы по главе: Установлено, что высокотемпературное цинкование (530–560 °C) обеспечивает минимальную толщину покрытия независимо от содержания кремния за счёт исключения ζ-фазы из фазового состава. Показана принципиальная возможность применения данного подхода для крепёжных изделий с учётом свойств, критичных для резьбовых соединений. Полученные данные расширяют представления о фазовых равновесиях в системе Fe–Zn при повышенных температурах и открывают перспективы для разработки ресурсосберегающих технологий.

Восьмая глава посвящена влиянию примесей в расплаве цинка на процесс горячего цинкования.

Примеси меди в цинковом расплаве представляют особый интерес, так как часто наблюдаются в цинке технических марок. В настоящий момент, при дефиците челябинского цинка высокой чистоты предприятия вынуждены использовать цинк производства Ирана с примесями меди. При этом исследований по влиянию меди в расплаве на формирование покрытия крайне мало, исследований о накапливании меди в ванне расплава, в гартцинке, изгари и в покрытии из малых количеств примесей меди нет. Данные о риске жидкометаллического охрупчивания конструкций при цинковании в расплаве с примесями меди также отсутствуют. Было установлено, что содержание меди в расплаве цинка в ванне цинкования за год увеличилось с 0,01 масс. % до 0,03 масс. %, в гартцинке с 0 до 0,02 масс. %, в изгари до 0,05 масс.%. Основное накопление меди происходит в цинковом покрытии в ζ-фазе (около 0,27 масс. %). Растрескивания сварных швов не обнаружено. Показано, что микротвердость ζ-фазы, содержащей медь, уменьшается. Поэтому применение цинка производства Ирана для добавления в расплав в качестве альтернативы цинку высокой чистоты возможно.

Также представляет интерес возможность использования для загрузки в ванну цинкования промежуточного продукта при гидрометаллургическом производстве цинка – катодного цинка производства АО «Алмалыкский ГЛК», а также анализ возможных технологических сложностей, связанных с его применением. Установлено, что исходная поверхность катодного цинка покрыта оксидами и сульфатами. Показано, что для эффективного очищения поверхности от соединений серы можно использовать выдержку в 5–10% соляной кислоте. После загрузки катодного цинка в ванну цинкования обнаружено, что на зеркале ванны помимо изгари образовалась металлическая пена, содержащая не расплавившиеся пластины катодного цинка. Несмотря на предварительную очистку кислотой, металлическая пена загрязнена небольшими количествами серы. Наличие серы в расплаве при длительном использовании неочищенного цинка может повлиять на ускорение коррозионных процессов стенок ванны. Использование катодного цинка, как замещение чушкового возможно только в период дефицита и может быть рекомендовано к использованию совместно с цинком высокой чистоты.

Выводы по главе: Установлены закономерности накопления примесей меди в цинковом расплаве, гартцинке, изгари и фазовых слоях покрытия. Показано, что медь преимущественно концентрируется в ζ-фазе, снижая её микротвёрдость, при этом растрескивания сварных швов не обнаружено. Определены технологические ограничения применения катодного цинка, связанные с загрязнением расплава серой и образованием металлической пены, что требует предварительной очистки и контроля состава расплава.

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 δ($FeZn_{10}$)-фазы на всех исследованных сталях подчиняется параболическому закону ($x = k \cdot \tau^n$, $n \approx 0,5$). Рост ζ($FeZn_{13}$)-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 Si> 0,2 масс. %. Совместный анализ энергодисперсионной спектрометрии 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 (δ+Г)-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($FeZn_{13}$)-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.

Основное содержание изложено в следующих работах:

Публикации в рецензируемых журналах и в изданиях из баз цитирования Scopus, Web of Science

1. 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 РАН. — 2017. — Т. 19. № 1 (3). — С. 511-516.
2. 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 РАН. — 2017. — Т. 19. № 1 (3). — С. 506-510.
3. 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.

4. 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.

5. 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 MSF. — P. 689-694.

6. Бондарева, О.С. Влияние плазменной и лазерной резки на формирование цинкового покрытия на стали / О.С. Бондарева, О.С. Добычина // Международный научно-исследовательский журнал. — 2022. — № 10 (124).

7. Бондарева, О.С. Обзор систем легирования цинкового расплава для погружного горячего цинкования / О.С. Бондарева, О.С. Добычина // Черные металлы. — 2022. — № 12. — С. 76-85.

Переводная версия (Scopus, Web of Science, Springer): Bondareva, O.S. Overview of zinc melt alloying systems for hot dip galvanizing / O.S. Bondareva, O.S. Dobychina // Chernye Metally - 2022. — Vol. 2022. Issue 12. № 12. — P. 76-85

8. 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. — 2022. — Vol. 16, № 6. — P. 1069-1073.

9. 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.

Переводная версия (Scopus, Web of Science, Springer): Bondareva, O.S. Comparative analysis of the structure and electrochemical properties of zinc coatings to predict the contact corrosion on fasteners / O.S. Bondareva, O.S. Dobychina, M.O. Dmitrieva, S.V. Konovalov // Chernye Metally 2023. — Vol. 2023. Issue 10. № 10. — P. 35-41.

10. 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. — 2023. — Vol. 17, № 6. — P. 1282-1286.

11. 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.

Переводная версия (Scopus, Web of Science, Springer): Efremov, V.V. Influence of structure, roughness, microhardness, and friction coefficient of zinc coating on the tightening torque of a threaded connection / V.V. Efremov O.S. Bondareva.,

O.S. Dobychina, C.K. Pilla // Journal of Friction and Wear 2023. — Vol. 44. Issue 5. № 5. — P. 304-308.

12. Бондарева, О.С. Влияние модифицирования флюса $ZnCl_2$–NH_4Cl 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.

13. 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.

Переводная версия (Scopus, Web of Science, Springer): Bondareva, O.S. Analyzing possible use of cathode zinc in zinc pots / O.S. Bondareva , O.S. Dobychina // Tsvetnye Metally 2024. — Vol. 2024. Issue 1. № 1. — P. 46-50.

14. Бондарева, О.С. Влияние предварительной плазменной обработки поверхности стали 09Г2С на формирование покрытия в результате горячего цинкования / О.С. Бондарева, О.С. Добычина, Л.С. Куканков Ю.Н. Короткова, В.А. Третьяков // Frontier Materials & Technologies. — 2024. — № 2. — С. 23-31.

Переводная версия (Scopus, Web of Science, Springer): 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 and Technologies 2024. — Issue 2. № 2. — P. 23-31.

15. 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.

16. Бондарева, О.С. Высокотемпературное цинкование крепежных изделий / О.С. Бондарева // Ползуновский вестник. — 2025. — № 2. — С. 199-206.

17. 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.

Переводная версия (Scopus, Web of Science, Springer): Bondareva, O.S. Influence of copper impurity in zinc melt on its accumulation in the hot-dip galvanizing bath and on the structure and properties of the coating / O.S. Bondareva, V.A. Tretyakov, V.V. Chekh // Chernye Metally 2025. — Vol. 2025. Issue 5. № 5. — P. 63-67.

18. 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. — № 1 (51). — С. 93-101.

19. 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.

Патенты и свидетельства о регистрации программ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020619643 «Расчет падения температуры цинкового расплава и времени ее восстановления после погружения стали» авторы: Бондарева О. С. Приоритет изобретения 03.08.2020; Зарегистрировано в ГРИРФ 20.08.2020
2. Патент на изобретение № 2827007 «Порошковая никелевая лигатура для горячего цинкования и способ её приготовления» авторы: Бондарева О. С., Дмитриева М. О. Приоритет изобретения 04.09.2023; Зарегистрирован в ГРИРФ 19.09.2024
3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024689127 «Расчет расхода легирующей добавки никеля в ванне горячего цинкования в отход и на покрытие» авторы: Бондарева О. С. Приоритет изобретения 14.11.2024; Зарегистрировано в ГРИРФ 04.12.2024
4. Патент на изобретение № 2856884 «Способ получения цинкового покрытия на изделиях из сталей с содержанием кремния 0,5–1,0 масс. %» авторы: Бондарева О. С. Приоритет изобретения 29.07.2024; Зарегистрировано в ГРИРФ 25.02.2026
5. Патент на изобретение № 2851458 «Флюс для горячего цинкования, способ флюсования и способ горячего цинкования» авторы: Бондарева О.С. Добычина О.С. Приоритет изобретения 28.12.2024; Зарегистрировано в ГРИРФ 24.11.2025

Монографии

1. Бондарева, О.С. Горячее цинкование кремнийсодержащих сталей / О.С. Бондарева, А.А. Мельников, Г.В. Макаров, В.В. Чех // Москва: Инновационное машиностроение, 2019. - 183с.

Статьи в других изданиях

1. Фролова, А.А. Изменение структуры и свойств горячецинковых покрытий с помощью диффузионного отжига / А.А. Фролова, К.Е. Алимова, О.С. Бондарева // IX Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», LXI Международная конференция, посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала «Актуальные проблемы прочности». — 2019. — С. 233-234. (Тольятти)
2. Розенштейн, Е.О. Расчет коэффициента реактивной диффузии по толщине диффузионного слоя (фазы) при влиянии ультрадисперсного никеля на диффузионные и фазовые превращения при образовании цинкового покрытия / Е.О. Розенштейн, О.С. Бондарева, С.В. Коновалов // XXII Международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество». — 2021. — Ч. 1. — С. 255-261. (Новокузнецк)

3. Розенштейн, Е.О. Влияние добавки никеля в цинковый расплав на коэффициент взаимной диффузии железа и цинка при образовании покрытия / Е.О. Розенштейн, О.С. Добычина, О.С. Бондарева // Двенадцатая Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов-2022», памяти академика Г.В. Курдюмова. — 2022. — С. 62. (Черноголовка)

4. Бондарева, О.С. Исследование коррозионного разрушения оцинкованной стали в результате натурных 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». — 2024. — С. 163-175. (Москва)

5. Бондарева, О.С. Сравнительный анализ коррозионной стойкости цинкового и Zn+7%Al покрытия на стали / О.С. Бондарева // IV Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы защиты от коррозии нефтегазового оборудования и трубопроводов (Коррозия-2026)». – 2026 – С. 19-21. (Уфа)

Личный вклад автора. В представленных работах, большинство из которых выполнено в соавторстве с другими исследователями, автором определены основные направления проводимых исследований, предложены и обоснованы новые технологические решения, осуществлено изучение формируемых структуры и свойств цинковых покрытий, произведено обобщение результатов и сформулированы основные выводы.

Автореферат отпечатан с разрешения объединенного диссертационного совета 99.2.039.02 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени С. П. Королева» (протокол № 11 от «26» октября 2026 г.)

Заказ № _____ Тираж 100 экз. Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.