

УДК 669.586.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ МИКРОДОБАВОК АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЕ ЦИНКА НА СТРОЕНИЕ ФАЗ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ НА КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЯХ

© 2013 О.С. Бондарева, А.А. Мельников

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

Поступила в редакцию 02.12.2013

Целью данной работы было исследование механизма действия микродобавок алюминия и никеля в расплаве цинка на рост железоцинковых слоев при горячем цинковании кремнийсодержащих сталей. Было проанализировано распределение алюминия, никеля и кремния по толщине покрытия. Анализ покрытия проводился методом микрорентгеноспектрального анализа послойно сканированием пучка по полосе шириной 5 мкм от поверхности покрытия до основного металла через каждые 10 мкм. Для объяснения полученных результатов были использованы диаграммы состояния основных взаимодействующих элементов. Установлено, что атомы никеля встраиваются в фазу ζ и частично подавляют ее рост. Атомы алюминия замещают атомы кремния на поверхности детали, образуют алюминиды железа и блокируют влияние кремния на рост покрытия.

Ключевые слова: горячее цинкование, цинковые покрытия, кремнийсодержащие стали, фазовый состав покрытия, микролегирование расплава цинка.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных процессов нанесения защитных покрытий на стальные изделия горячее цинкование в расплаве занимает одно из ведущих мест. Цинковое покрытие образуется на стали в результате реактивной диффузии, т.е. диффузии с химической реакцией образования интерметаллических фаз. Возникающие в процессе диффузии фазы соответствуют в основном диаграмме равновесного состояния взаимодействующих металлов (рис. 1)[1].

Согласно диаграмме состояния железа и цинка при стандартной температуре цинкования 453 °С образуются фазы: α -фаза (около 95,5% Fe), Γ -фаза (21-28% Fe), δ -фазы (7-11,5% Fe), ζ -фаза (6,2-6% Fe) и η -фаза (до 0,028% Fe) (рис. 2) [2].

В основном горячему цинкованию в расплаве подвергают строительные конструкции из сталей обыкновенного качества типа Ст3сп и низколегированной стали типа 08Г2С, 09Г2С, 10ХГСН1Д, 10ХСНД и др. Они содержат кремний в различных количествах: от 0,02-0,3% в Ст3 и до 1% в 09Г2С. Присутствие кремния в стали оказывает влияние на качество покрытия: содержание кремния 0,04-0,11% вызывает аномальный рост толщины покрытия, разнотолщинность – так называемый эффект Санделина, содержание

кремния около 0,8-1% так же ведет к повышенной толщине, изменению цвета поверхности[3].

Основные составляющие цинкового покрытия – это δ и ζ -фазы. Влияя на их толщину и скорость роста, можно регулировать структуру и качество покрытия. Фаза δ – плотная, без пор и трещин, а ζ -фаза обычно имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Иногда ζ -фаза бывает очень дисперсной, ее кристаллы принимают форму расходящихся ветвей и внедряются в вышележащий слой η -фазы. Такие особенности строения делают ζ -фазу очень хрупкой. Кроме этого, рост общей толщины цинкового покрытия определяется ростом фазы ζ . Поэтому при цинковании стали в расплаве цинка стараются подбирать такие технологические параметры, чтобы доля ζ -фазы в покрытии была как можно меньше. На производстве широко используется микролегирование расплава цинка алюминием и никелем для формирования цинкового покрытия нужной толщины и качества.

Целью данной работы было исследование механизма действия алюминия, никеля и кремния на рост железоцинковых слоев. В связи с этим была поставлена задача проанализировать распределение этих элементов по толщине покрытия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования из листовых полуфабрикатов стали 09Г2С и Ст3сп были вырезаны образцы размером 150x150x3 мм. Химический состав образцов был определен на оптико-эмиссионном анализаторе Foundry-Master XPR и приведен в табл. 1.

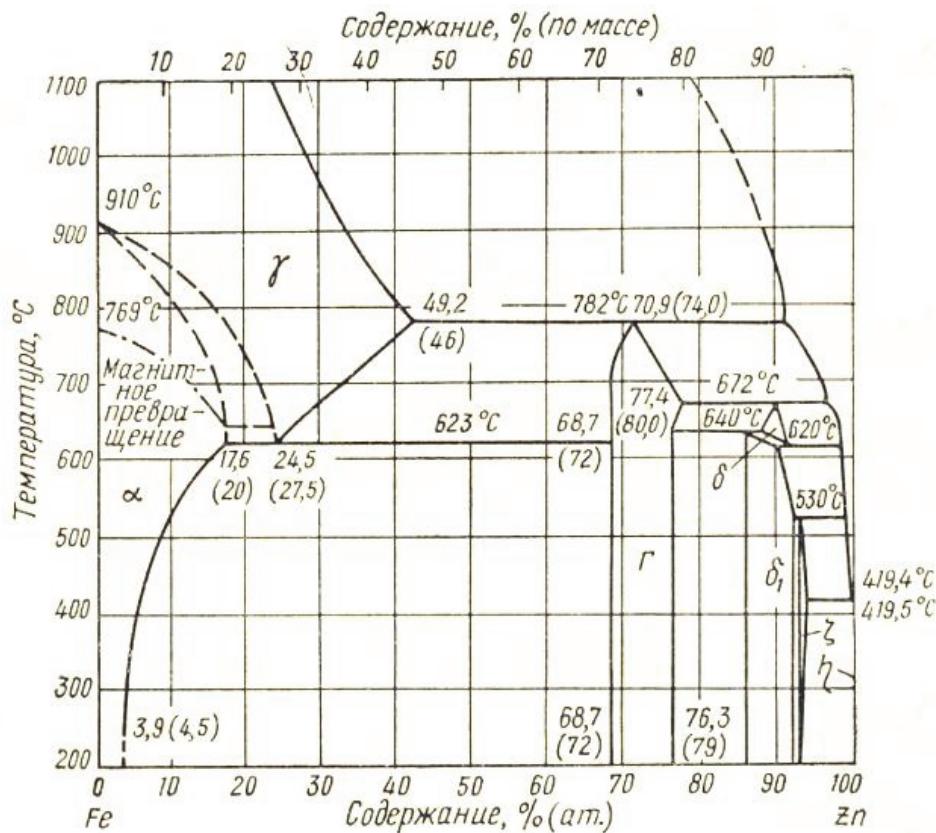


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe-Zn

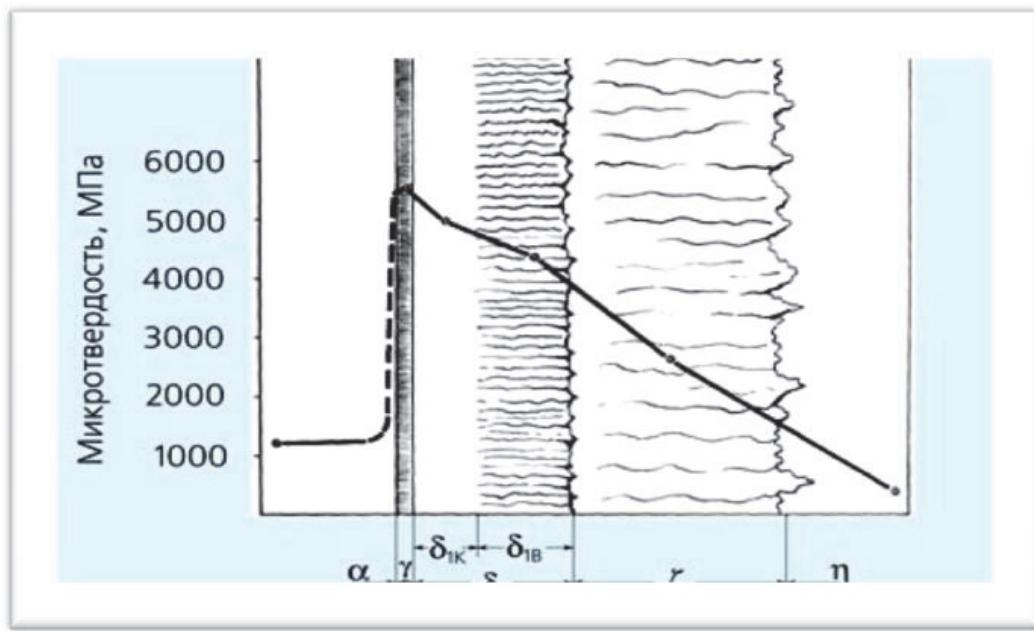


Рис. 2. Схема расположения фаз цинкового покрытия

Образцы принципиально отличаются друг от друга содержанием кремния.

Каждая партия образцов прошла предварительную химическую подготовку поверхности по обычной заводской технологии по схеме: обезжиривание, промывка, травление, промывка, флюсование, сушка.

Цинкование происходило в экспериментальной ванне оцинкования при температуре 453°C,

время выдержки 4 мин. Расплав цинка содержал добавки никеля -0,03% и алюминия - 0,002%.

Исследовалось поперечное сечение образцов. Определение элементного состава покрытия по толщине проводилось на электронном растровом микроскопе TESCAN Vega SB с применением энергодисперсионного детектора INCAx-act. Анализ покрытия проводился методом микрорентгеноспектрального анализа послойно сканированием пуч-

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей

№ образца	Марка стали	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
№1	09Г2С	0,122	0,767	1,53	0,0094	0,0094	0,033	0,0569
№2	Ст3сп	0,176	0,0278	0,327	0,0037	0,0140	0,089	0,0560

ка по полосе шириной 5 мкм от поверхности покрытия до основного металла через каждые 10 мкм.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что концентрация алюминия, никеля и кремния по толщине покрытия зависит от его фазового строения (рис. 3). Распределение фаз в покрытии хорошо демонстрируется на фотографиях микроструктуры. Фазы отличаются строением, что позволяет четко проследить их границы.

Цинковое покрытие на стали 09Г2С с содержанием кремния 0,767% на 80-90% представляет собой ζ -фазу, остальное составляет фаза δ . Покровный цинк (η -фаза) отсутствует. Фазовый состав цинкового покрытия на стали Ст3сп с содержанием кремния 0,028% включает в себя все основные фазы: δ -фаза примерно 20-30%, доля ζ -фазы - 30-40%, покровный цинк – фаза η -составляет порядка 30%.

Исследования распределения кремния в покрытии на стали 09Г2С показали, что его содержание уменьшается от основы к краю покрытия,

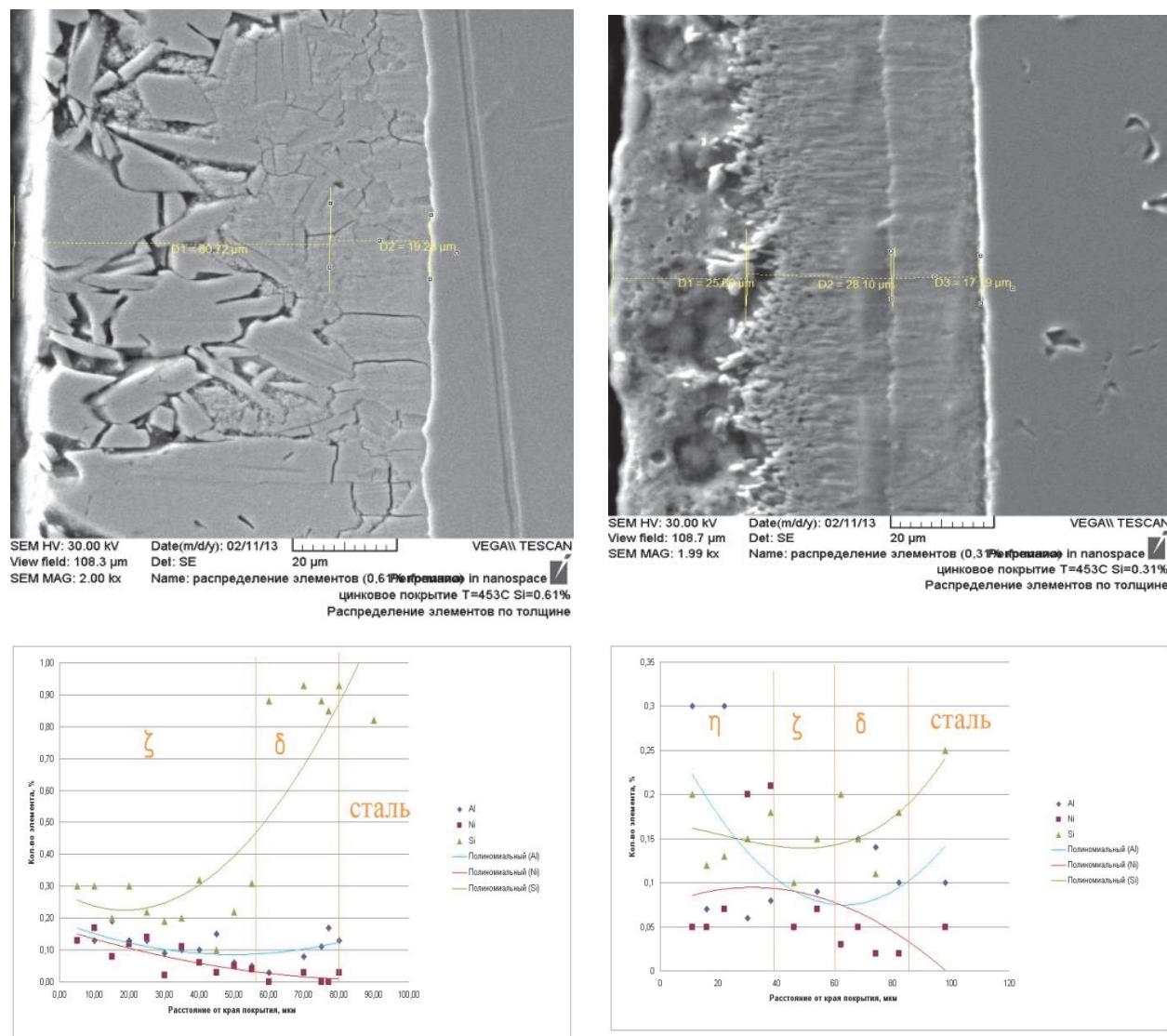


Рис. 3. Распределение Al, Ni и Si по толщине покрытия на сталях 09Г2С (а) и Ст3сп (б)

что соответствует второму закону Фика. Причем на границе фаз δ и ζ наблюдается скачок концентрации с 0,9% до 0,3%, что говорит о пределе растворимости кремния в ζ -фазе около 0,3%. На стали СтЗсп такого скачка не наблюдается, что можно объяснить малым содержанием кремния в стали. Содержание алюминия и никеля плавно уменьшается от края покрытия к стали, в соответствии с направлением диффузии этих элементов. Это справедливо для обеих марок сталей. Следует отметить, что в стальной основе содержание алюминия снова повышается.

Для анализа полученных результатов были использованы диаграммы состояния основных взаимодействующих элементов [1]. Структура железоцинковой ζ -фазы имеет прототип CoZn_{13} . Аналогичной структурой обладает никель-цинковая фаза δ (рис. 4).

Это позволяет предположить, что атомы железа ζ -фазы могут замещаться атомами никеля. На поверхности образца может формироваться слой очень малой толщины соединения $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Zn}_{13}$ постоянного химического состава. Дальнейший рост покрытия обеспечивается диффузией реагирующих элементов через образовавшийся слой [4]. По мере выдержки СтЗсп в расплаве под сформировавшимся слоем $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Zn}_{13}$ -соединения образуется плотная фаза ζ небольшой толщины. Это может объясняться торможением диффузии цинка из расплава через слой $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Zn}_{13}$ -соединения.

Из всех элементов, входящих в состав стали, наиболее существенное и разнообразное влияние на формирование покрытия оказывает кремний. Как легко окисляемый элемент, кремний может отрицательно влиять на смачиваемость поверхности стали из-за накопления в

поверхностном слое в виде двойных оксидов $(\text{FeO})_2^*\text{SiO}_2$ [3]. Кроме того, согласно диаграмме состояния Fe-Si, при малых количествах кремния образуется твердый раствор Si в α -Fe, который также может иметь упорядоченную структуру $\alpha 1$ и $\alpha 2$. (рис. 5) [1].

Структура этих твердых растворов соответствует прототипу BiF_3 и CsCl соответственно. Аналогичной структурой обладают соединения Fe_3Al и FeAl , а также AlNi и -твердый раствор Ni в Zn. Можно предположить, что атомы Si замещаются атомами Al и это облегчает образование алюминидов железа на поверхности детали. Наряду с двойными интерметаллидами могут образовываться тройные соединения Fe-Zn-Al. Наличие этих соединений может объяснить увеличение содержания алюминия в стальной основе. Существуют экспериментальные подтверждения того, что Al тормозит взаимодействие Fe с Zn, особенно, если содержание Si в железе высоко [3]. Это может объясняться тем, что тонкая пленка из этих соединений может временно препятствовать образованию Г-фазы и подавлять рост δ и ζ фаз.

Кроме того, из описания диаграмм состояния Ni-Si, Ni-Fe, Ni-Al известно, что Ni образует химические соединения с Si, Fe, Al со структурой AuCu , следовательно, могут образовываться сложные четырехкомпонентные соединения, со средоточенными в основном в фазе ζ [1].

Тем не менее, покрытие, полученное на стали 09Г2С, имеет большую толщину и состоит в основном из ζ -фазы. Можно предположить, что высокое содержание кремния в стали-основе способствует взаимной диффузии железа и цинка и нейтрализует тормозящий эффект от присутствия в расплаве цинка никеля и алюминия.

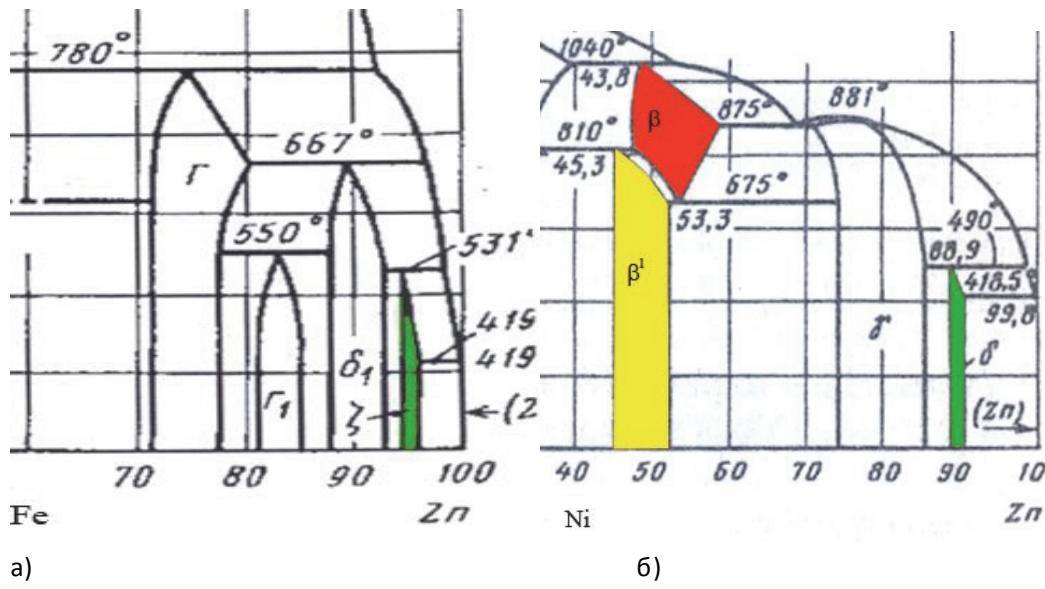


Рис. 4. Диаграммы состояния Fe-Zn (а) и Ni-Zn (б)

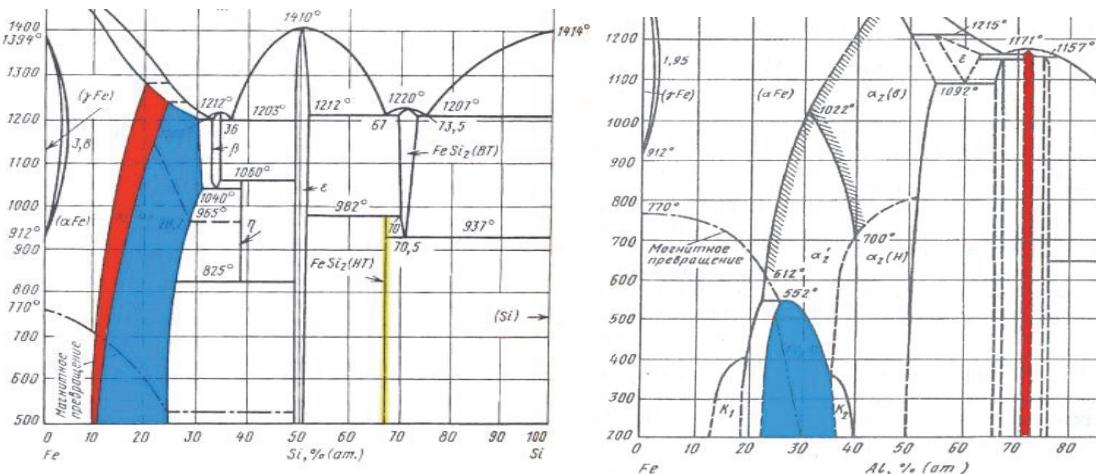


Рис. 5. Диаграммы состояния Fe-Si и Fe-Al

Таким образом, алюминий и никель, введенные в расплав цинка, во многом определяют механизм формирования фазового состава цинкового покрытия. Атомы никеля могут встраиваться в фазу γ и частично подавлять ее рост. Атомы алюминия могут замещать атомы кремния на поверхности детали, образовывать алюминиды железа и частично блокировать влияние кремния на рост покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник [под общ. ред. Н.П. Лякишева]. М.: Машиностроение, 1997.
2. Проскуркин Е.В. Диффузионные цинковые покрытия. М.: Металлургия, 1972. 248 с.
3. Тарасова А.А. Особенности цинкования кремнийсодержащих сталей. М.: Металлургия, 1984. 72 с.
4. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

STUDY OF THE MECHANISM OF INFLUENCE MICROADDITIVES ALUMINUM AND NICKEL ON THE PHASES STRUCTURE OF ZINC COATINGS ON SILICON-CONTAINING STEELS

© 2013 O.S. Bondareva, A.A. Melnikov

Samara State Aerospace University named after Academician S.P. Korolyov
(National Research University)

The aim of this study was to investigate the mechanism of action of micro-additives of aluminum and nickel in zinc melt on the growth of layers in iron-silicon steel at hot dip zinc plating. We analyzed the distribution of aluminum, nickel, silicon about the thickness of the coating. Analysis of the coating by electron microprobe analysis was conducted by scanning the beam in layers over the strip width of 5 micrometers from the surface of the coating to the base metal after every 10 microns. Diagrams of state basic interacting elements were used to explain the results. It was found that nickel atoms are incorporated into the γ phase and partially inhibit its growth. Aluminum atoms replace the silicon atoms on the surface of the workpiece to form iron aluminide and block the effect of silicon on the growth of the coating.

Keywords: hot dip zinc plating, zinc coating, silicon steel, phase composition of the coating, micro-alloying zinc melt.

Olga Bondareva, Graduate Student at the Metal Technology and Aviation Materials Department.

E-mail: osbond@yandex.ru

Alexey Melnikov, Candidate of Technics, Associate Professor at the Metal Technology and Aviation Materials Department.

E-mail: melnikov.alex@yandex.ru