УДК 669.586.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ГОРЯЧИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОФИЛЯХ

© 2015 О.С. Бондарева, И. В. Таразанов, К.Н.Петрова

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Статья поступила в редакцию 06.11.2015

Для оценки качества горячих цинковых покрытий на стальных строительных профилях были исследованы микротвердость, пористость и прочность сцепления покрытия с основой. Было показано, что данные свойства цинковых покрытий зависят от фазового состава, который в свою очередь определяется содержанием кремния в цинкуемой стали. Исследования показали, что все типы исследуемых цинковых покрытий можно отнести к не пористым, т.к. их пористость не превышает 6%. Поры локализуются в основном в ζ -фазе. Наиболее плотные покрытия с минимальным размером пор образуются на низкокремнистой стали Ст3сп (0,027%Si) при стандартной температуре цинкования и после высокотемпературного цинкования высококремнистой стали 09Г2С(0,767%Si). Микротвердость железоцинковых фаз покрытия зависит от кристаллической решетки, структуры и пористости фазы. Из всех фаз максимальной твердостью обладает δ -фаза (до 80 HV). Минимальной микротвердостью обладает пористая ζ -фаза (20-45 HV). Проанализирована коррозионная стойкость цинкового покрытия в разных электролитах, а также характер коррозионного разрушения на сталях различного химического состава. Анализ значений стандартных электрохимических потенциалов цинковых покрытий на различных сталях показал, что наиболее коррозионно-агрессивной средой для цинковых покрытий являются фториды. Исследования позволили оценить ресурс работы строительных профилей в реальных условиях эксплуатации. Ключевые слова: горячее цинкование, свойства покрытий, пористость, микротвердость, прочность сцепления, коррозионная стойкость, кремнийсодержащие стали.

Качественное цинковое покрытие должно быть сплошным, иметь хорошее сцепление с основным металлом, быть непроницаемым для агрессивной среды, равномерно распределяться по поверхности, обладать достаточной твердостью[1]. Поэтому особое внимание в данном исследовании уделяется таким свойствам цинковых покрытий как пористость, микротвердость, прочность сцепления с основой и коррозионная стойкость.

Большинство физических, механических и эксплуатационных свойств покрытий зависит от такой важнейшей характеристики покрытий, как пористость. Покрытия называют пористыми, если общая пористость превышает 20%. Пористость отдельных фаз покрытия влияет на их микротвердость и хрупкость.

Прочность сцепления покрытия с основой является одним из основных свойств, так как определяет эксплуатационные характеристики покрытия. Прочность сцепления с основой при нанесении покрытий обеспечивается за счет таких процессов, как схватывание, смачивание и т.д. [2]. Коррозионная стойкость цинкового покрытия – его основное функциональное свойство. Цинковое покрытие анодно по отношению к стали во всех коррозионных средах. Характерно, что скорость коррозии цинковых покрытий практически не меняется за весь срок их службы, что позволяет довольно точно рассчитывать время до их разрушения. Задачи коррозионных испытаний сводятся к изучению кинетики коррозионных процессов получению характеристик коррозионной стойкости и защитной способности покрытий и прогнозированию срока службы изделия с покрытием в реальных условиях эксплуатации [3].

Образцы для исследования свойств цинковых покрытий представляли собой листовую сталь Ст3 с содержанием кремния 0,027%, 0,085%, 0,230%, и сталь 09Г2С с содержанием кремния 0,767%. Химический состав образцов был определен на оптикоэмиссионном анализаторе Foundry-Master XPR. Перед цинкованием все образцы прошли предварительную химическую подготовку поверхности по обычной технологии ОАО «Завод Продмаш». Цинкование производилось в экспериментальной ванне оцинкования при температуре 450 °С, для стали 09Г2С также использовалась повышенная температура – 535 °С. Расплав цинка содержал добавку алюминия в количестве- 0,002-0,005%.

Определение элементного состава покрытия по толщине проводилось на электронном растровом микроскопе TESCAN Vega SB с применением

Бондарева Ольга Сергеевна, аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения. E-mail: osbond@yandex.ru Таразанов Иван Васильевич, студент. E-mail: vanek446575@mail.ru Петрова Ксения Николаевна, студентка. E-mail: petrova-ksuxa@mail.ru

энергодисперсионного детектора INCAx-act.

Определение пористости проводилось с использованием микроскопического (металлографического) метода на нетравленых шлифах. Процентная доля пор в покрытии рассчитывалась как отношение площади пор к площади покрытия на полученном изображении микроструктуры. Для расчета использовалось программное обеспечение электронного сканирующего микроскопа TESCAN Vega SB. Замеры проводились не менее чем в 10 местах на каждом образце.

Исследование микротвердости отдельных фаз покрытия проводилось вдавливанием четырехгранного алмазного индентора на микротвердомере ПМТ 3 по ГОСТ 9450-76.

Исследования прочности сцепления цинкового покрытия с основой проводились по ГОСТ 9.307-89 методом удара поворотным молотком и методом нагрева. Для количественной оценки прочности цинкового покрытия были проведены испытания методом нормального отрыва по ГОСТ 27890-88. Данный метод основан на измерении силы, необходимой для отрыва покрытий в направлении, перпендикулярном его поверхности. Образцы для испытания были получены склеиванием цианакрилатным клеем двух оснований цилиндрической формы: одно с нанесенным испытуемым покрытием, второе без покрытия.

Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий, образующихся на сталях с различным содержанием кремния, проводились измерения стандартного электрохимического потенциала цинковых покрытий в разных электролитах и его сравнение со стандартным электрохимическим потенциалом чистого цинка. Исследование коррозионных поражений проводилось металлографическим методом. Поверхность и микроструктуру покрытия исследовалась в исходном состоянии и повторно после 4 месяцев выдержки в 10% растворе соли KCl.

Исследования показали, что цинковое покрытие, образующееся на всех образцах из СтЗ, состоит из всех основных фаз: δ , ζ , η , которые описываются диаграммой состояния системы FeZn [4]. Строение железоцинковых фаз покрытия зависит от содержания кремния в стали. В зависимости от степени раскисления сталь Ст3 может содержать разное количество кремния.

Цинковое покрытие на стали, содержащей 0,027% Si, имеет компактную, равномерную по толщине δ -фазу, плотную ζ -фазу и не менее 30% покрывного цинка – η -фазы (рис. 1а). Средняя пористость такого цинкового покрытия составляет 1,5%, размеры пор – 1,5-2 мкм.

На стали с содержанием кремния 0,085% образуется разнотолщинное цинковое покрытие. Фаза δ – компактная, но не равномерная по толщине. В местах утонения δ -фазы наблюдается разветвленная ζ -фаза, кристаллиты которой выходят на поверхность. Между дендритами ζ -фазы расположена η – фаза (рис.16). Средняя пористость данного цинкового покрытия составляет 4,3%, размер пор 1-12 мкм, средний размер – 7 мкм

Цинковое покрытие на стали с содержанием кремния 0,23% имеет структуру аналогичную покрытию на первом образце, однако фаза ζ – менее плотная и более развитая, поверхностная η -фаза - однородная, составляет примерно 15-20% покрытия (рис. 1в). Средняя пористость цинкового покрытия на этом образце составляет 3,1%, размеры пор – 1,5-20 мкм, средний размер пор – 10 мкм.

На стали марки 09Г2С, с содержанием кремния 0,767%, при стандартной температуре цинкования 450 °С формируется толстое цинковое покрытие, на 80% состоящее из ζ -фазы (рис. 2a). Данная фаза представляет собой крупные кристаллиты с порами между ними. Фаза η практически отсутствует. Средняя пористость цинкового покрытия на этом образце составляет 5,3%, размеры пор – 2-35 мкм, средний размер – 25 мкм.

Цинковое покрытие, полученное на этой стали при повышенной температуре цинкования – 535 °С, имеет другое строение. В структуре данного покрытия границы фаз не просматриваются (рис. 26). Методом EDX было определено, что ближе к стальной основе расположена δ -фаза, затем мелкодисперсная смесь фаз ($\delta + \zeta$). Средняя



Рис. 1. Цинковое покрытие на Ст3:а - 0,0276% Si, б - 0,085% Si, в - 0,23% Si



Рис. 2. Цинковое покрытие на 09Г2С с 0,767% Si: а - Т=450 °С, б - Т=535 °С

пористость цинкового покрытия на этом образце составляет 1,7%, средний размер пор– 1 мкм.

Таким образом, все типы представленных цинковых покрытий можно отнести к не пористым, т.к. их пористость не превышает 20%. Поры локализуются в основном в ζ -фазе. Наиболее плотные покрытия с минимальным размером пор образуются на низкокремнистой стали (0,027%) при стандартной температуре цинкования и после высокотемпературного цинкования стали 09Г2С.

Микротвердость стальной основы зависит от содержания углерода, легирующих элементов и состояния поставки и составляет от 33 HV для стали Ст3 до 49 единиц для стали 09Г2С. Микротвердость железоцинковых фаз покрытия зависит от кристаллической решетки, структуры и пористости фазы. Из всех фаз максимальной твердостью обладает δ -фаза (до 80 HV). Минимальной микротвердостью обладает пористая ζ -фаза (20-45 HV). Мелкодисперсная смесь фаз (δ + ζ), формирующаяся при высокотемпературном цинковании, имеет промежуточное значение микротвердости 45-61 ед. Фаза η по микротвердости соответствует цинковому сплаву – 10-20 HV.

Испытания прочности сцепления цинковых покрытий со стальной основой на всех образцах методом удара поворотным молотком и методом нагрева показали, что покрытия не отслаиваютсяи не вздуваются. Это позволяет сделать вывод, что покрытия качественные и имеют хорошее сцепление с основой.

Испытания методом нормального отрыва показали, что усилие отрыва на образцах из стали Ст3 составляет 10,8 МПа, а на образцах из стали 09Г2С – 16,3 МПа. Для того чтобы определить, по какому фазовому слою произошел отрыв, исследовали микроструктуру поверхности цинкового покрытия в исходном состоянии и после испытания на отрыв с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3).

Исходная поверхность покрытия ровная, крупнозернистая. По границам зерен в некоторых местах на поверхность покрытия выходят кристаллиты ζ -фазы. Поверхность покрытия имеет рельеф, образованный усадочными ка-



Рис. 3. Поверхность цинкового покрытия на Ст3: а – исходная, б – после испытания на отрыв

навками (рис 3а). После испытания на отрыв, поверхность покрытия деформирована. В центре зерен покрывной цинк удален полностью и на поверхность выходят кристаллиты ζ -фазы (рис 3б).

Фаза η имеет многочисленные дефекты поверхности – надрывы в форме правильных шестиугольников и треугольников с углами при вершине 120° (рис. 4б). Ориентация надрывов постоянна внутри каждого зерна. Образование данных дефектов можно объяснить гексагональным типом кристаллической решетки цинка. При пластической деформации кристалла цинка сдвиг происходит по плоскостям и направлениям с наибольшей плотностью упаковки. Для решетки ГПУ плоскость наибольшей упаковки - это плоскость основания элементарной ячейки, представляющая собой правильный шестиугольник с углами при вершинах 120°. Таким образом, геометрия надрывов подтверждает, что отрыв покрывного цинка (η -фазы) произошел по плоскостям с наибольшей плотностью упаковки.

Поверхность образцов из стали 09Г2С после испытаний на отрыв имеет такое же строение, как исходная поверхность и представляет собой кристаллиты ζ -фазы. Покровный цинк (η -фаза) отсутствует. Можно предположить, что в результате испытания разрушения покрытия не произошло, и отрыв прошел по клеевому соединению. Это позволяет сделать вывод, что цинковое покрытие на стали 09Г2С более прочное, чем на стали Ст3.

Анализ значений стандартных электрохимических потенциалов цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния показал, что наиболее коррозионно-агрессивной средой для цинковых покрытий являются фториды. Наиболее отрицательное значение ЭХП имеет чистый цинк в 1% растворе фторида натрия. Следующими по коррозионной агрессивности являются хлориды, затем сульфаты и наименьшая агрессивность у нитратов (рис. 5).

Фазовый состав поверхности цинкового покрытия зависит от содержания кремния в стали. На стали Ст3 поверхность покрытия представляет собой покрывной цинк – η -фазу, на стали 09Г2С после цинкования при стандартной температуре на поверхности покрытия железоцинковая ζ -фаза, а после цинкования при повышенной температуре – мелкодисперсная смесь ($\delta + \zeta$) – фаз. Из полученных результатов стандартных ЭХП можно сделать вывод, что чистый цинк менее коррозионностойкий по сравнению с железоцинковым покрытием. Фаза η более коррозионно устойчива, чем ζ -фаза в растворах хлоридов и менее устойчива в растворах нитратов и фторидов. В растворах сульфатов значения ЭХП для всех цинковых покрытий практически одинаковы.

Смесь фаз ($\delta + \zeta$), образующая покрытие на стали 09Г2С после высокотемпературного цинкования, имеет наиболее положительное значение по сравнению с другими покрытиями во всех растворах электролитов. Следовательно, покрытие, образующееся после высокотемпературного цинкования, должно быть наиболее коррозионно-стойким по сравнению с остальными покрытиями.

Металлографические исследования коррозионных поражений цинковых покрытий показали, что на сталях Ст3 и 09Г2С, оцинкованных при стандартных температурах цинкования, покрытие не разрушено, продукты коррозии присутствуют только на поверхности. Толщина продуктов коррозии не превышает 20 мкм, коррозия стальной основы отсутствует. Цинковое покрытие на стали 09Г2С, полученное при 535 °С, имеет поверхностные трещины. После коррозионных испытаний эти покрытия растрескиваются и выкрашиваются. Это можно объяснить тем, что электролит проникает по трещинам вглубь покрытия, продукты коррозии образовываются не только на поверхности покрытия, но и в трещине.



Рис. 4. Дефекты поверхности после отрыва: а – увеличение х 1000, б – увеличение х 7000





Так как продукты коррозии имеют больший объем, чем покрытие, они могут вызывать растрескивание покрытия при механической обработке в процессе изготовления шлифа.

Таким образом, проведенные исследования показали, что физико-механические и коррозионные свойства цинковых покрытий зависят от их строения и фазового состава. Все исследуемые покрытия соответствуют ГОСТ 9.307–89, что позволяет прогнозировать долгосрочный ресурс работы оцинкованных строительных профилей в реальных условиях эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Проскуркин Е.В. Диффузионные цинковые покрытия: учеб. для вузов.М.: Металлургия, 1972. 248 с.
- Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. Методы исследований материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий : учеб. для вузов. М.: Мир, 2004. 384 с
- Кайдриков Р.А. Стандартизованные методы коррозионных испытаний: учебное пособие. Казань: КГТУ, 2011. 151 с.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т2: Справочник. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.

STUDY OF THE PHYSICOMECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF HOT-DIP ZINC COATINGS ON THE CONSTRUCTION PROFILES

© 2015 O.S. Bondareva, I.V. Tarazanov, K.N. Petrova

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

To assess the quality hot-dip zinc coating on steel construction, microhardness, porosity and adhesion strength of the coating to the substrate were investigated. It was shown that these properties of zinc coatings depend on the phase composition, which in turn are determined by the content of silicon in the steel. Studies have shownthat all types of zinc coatings can be classified as non-porous, because porosity does not exceed 6%. Pores are localized mainly in ζ -phase. The most dense coatings with a minimum pore size formed at low silicate steel (0.027% Si) at standard temperature and after high temperature hot-dip galvanizing of high-silicon steel (0.767% Si). The microhardness of the iron-zinc coating depends on the lattice structure and porosity of phases. δ -phase has a maximum hardness (HV 80). The porous ζ -phase has minimum micro-hardness (20-45 HV). The corrosion resistance of zinc coating in different electrolytes and the nature of the corrosion destruction with different chemical composition were analyzed. Analysis of the standard electrochemical potential of zinc coatings on various steels has shown that the most corrosive environment for zinc coatings are fluorides. The research allowed us to evaluate the service life of the steel construction in real-world conditions. *Keywords*: hot dip zinc galvanizing, zinc coating, properties of the coatings, porosity, microhardness,

Reywords: not dip zinc galvanizing, zinc coating, properties of the coatings, porosity, microhardness, adhesion strength, corrosion resistance, siliconcontaning steel.

Olga Bondareva, Graduate Student at the Metals Technology and Aviation Materials Science Department. E-mail: osbond@yandex.ru Ivan Tarazanov, Student. E-mail: vanek446575@mail.ru Kseniya Petrova, Student. E-mail: petrova-ksuxa@mail.ru