

УДК 669.586.5

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ НА СТРОЕНИЕ И СКОРОСТЬ РОСТА ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

© 2017 О.С. Бондарева, А.А. Мельников

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва

Статья поступила в редакцию 30.05.2017

Цель исследования заключалась в выяснении влияния содержания кремния в конструкционных сталях на микроструктуру и скорость роста цинкового покрытия при постоянной температуре процесса и неизменном химическом составе расплава. Установлено, что увеличение содержания кремния в стали ускоряет процессы взаимной диффузии и приводит к росту общей толщины покрытия за счет роста ζ -фазы. Показано, что для получения требуемой толщины покрытия 80-100 мкм на изделиях из стали с низким содержанием кремния (Ст235 Si=0,005%) необходимо выдерживать в расплаве цинка 4-8 мин, а детали из стали Ст3 (Si=0,22%) и 09Г2С (Si=0,51%) - не более 2 мин.

Ключевые слова: горячее цинкование, цинковые покрытия, кремнийсодержащие стали, фазовый состав покрытия, диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

Структура цинкового покрытия на стали при горячем цинковании представляет собой несколько интерметаллидных слоев образующихся в результате взаимной диффузии цинка и железа. Согласно диаграмме состояния Fe-Zn при стандартной температуре цинкования 450 °С в покрытии могут образовываться следующие фазы: α -фаза (68-100 at. %Fe), Γ -фаза (18,0-31,0 at. %Fe), Γ_1 -фаза (18,9-24 at. % Fe), δ -фаза (8,1-13,8 at. % Fe), ζ -фаза (4,7-7,1 at. %Fe) и η -фаза (до 4,7 at. %Fe) [1]. Однако изменение технологических параметров процесса - температуры и времени выдержки изделия в расплаве, а также химический состав оцинковываемой стали могут влиять на фазовый состав и структуру покрытия.

Особое влияние на формирование цинкового покрытия оказывает кремний, который вводят в состав машиностроительных сталей в качестве раскислителя или упрочняющего элемента. Несмотря на большое количество проведенных исследований, механизм влияния кремния на процессы взаимной диффузии Fe и Zn при формировании покрытия до сих пор полностью не ясен [2-9].

Таким образом, главной целью данной работы было исследование влияния содержания кремния в стали на микроструктуру, фазовый состав и скорость роста покрытия при постоянной температуре цинкования и неизменном химическом составе расплава цинка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для исследований представляли собой листовые полуфабрикаты из сталей с разным содержанием кремния. Химический состав образцов был определен на оптико-эмиссионном анализаторе Foundry-Master XPR и представлен в табл. 1.

Перед цинкованием образцы прошли операции обезжиривания, травления, флюсования и сушки. Цинкование проводилось в экспериментальной ванне при 450°С. Время выдержки листовых образцов в расплаве цинка изменялось с 2 до 8 мин. Скорость опускания и подъема образцов из ванны с расплавом для всех партий была одинаковой. Расплав ванны был легирован алюминием в количестве 0,002-0,005% и никелем 0,028-0,031%.

Измерение толщины покрытия осуществлялось магнитным и металлографическим методом при помощи микроскопа Axiovert 40 MAT. Исследование микроструктуры покрытия проводилось на электронном растровом сканирующем микроскопе TESCAN Vega SB. Фазовый состав цинкового покрытия определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Termo Scientific» в монохроматизированном CuK_α излучении. Идентификация микроструктурных составляющих покрытия проводилась методом определения локального элементного состава с помощью энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения влияния продолжительности цинкования на морфологию и фазовый состав покрытия были проведены исследования микроструктуры.

*Бондарева Ольга Сергеевна, аспирант кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения.
E-mail: osbond@yandex.ru*

*Мельников Алексей Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения.
E-mail: melnikov.alex@yandex.ru*

Таблица 1. Химический состав образцов

Марка стали	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Ст235	0,176	0,005	0,327	0,0037	0,0140	0,089	0,0560
Ст3	0,175	0,220	0,406	0,0070	0,0026	0,038	0,0276
09Г2С	0,122	0,510	1,53	0,0094	0,0094	0,033	0,0569

Микроструктура покрытия, образующегося на низкокремнистой стали Ст235 (Si=0.005%) при разном времени выдержки в цинковом расплаве, показана на рис. 1.

Исследования показали, что фазовый состав покрытия соответствует диаграмме состояния. При этом строение δ-фазы столбчатое, ζ-фаза представляет собой плотно расположенные кристаллы, вытянутые в направлении кристаллизации. С ростом времени выдержки характерные особенности строения фаз сохраняются. При общем увеличении толщины покрытия ширина слоя δ-фазы и ζ-фазы увеличивается с ростом времени выдержки, а ширина слоя η-фазы уменьшается.

Микроструктура покрытия, образующегося на стали Ст3сп (Si=0,22%), показана на рис. 2.

Анализ микроструктуры, что в покрытии строение δ-фазы столбчатое также как и на низкокремнистой стали Ст235. Строение ζ-фазы, напротив, имеет другой характер. Кристаллиты

ζ-фазы гораздо крупнее, сориентированы в основном в направлении кристаллизации. Переходная область между ними представляет собой мелкодисперсную смесь фаз. На поверхности покрытия кристаллиты ζ-фазы более плотные, равноосные, покровный цинк (η-фаза) полностью отсутствует. Толщина δ-фазы с ростом времени выдержки изменяется незначительно, а толщина ζ-фазы увеличивается с 53-55 мкм при выдержке 2 мин. до 215-220 мкм при 8 мин.

Микроструктура покрытия, образующегося на высококремнистой стали 09Г2С (Si=0,51%), показана на рис. 3.

Исследования показали, что строение δ-фазы также, как и в покрытии на низкокремнистой стали Ст235, столбчатое с отсутствием явной границы с ζ-фазой. Между крупными кристаллитами ζ-фазы наблюдаются области, представляющие собой мелкодисперсную смесь фаз. После выдержки в расплаве в течение 2 минут кристаллиты ζ-фазы в основном сори-

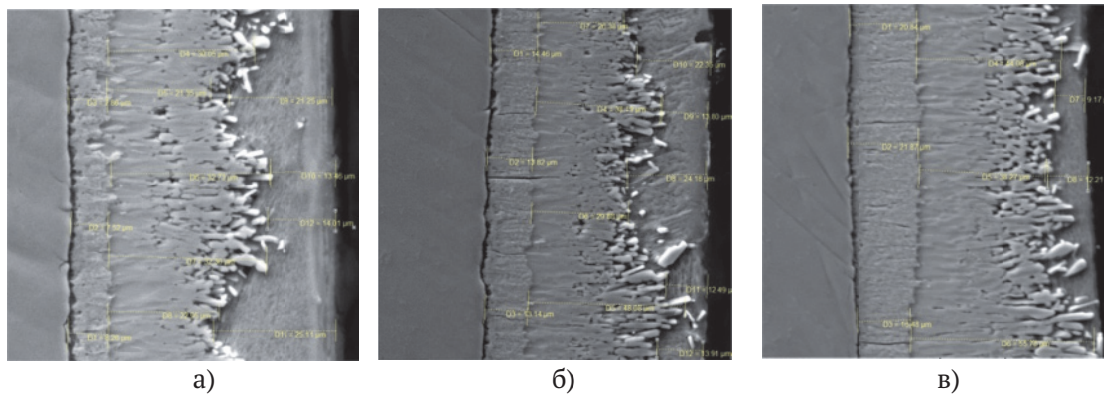


Рис. 1. Микроструктура покрытия на стали Ст235 (Si=0.005%), $T_{ц} = 450$ °C, время выдержки в расплаве: а – 2 мин; б – 4 мин; в – 8 мин

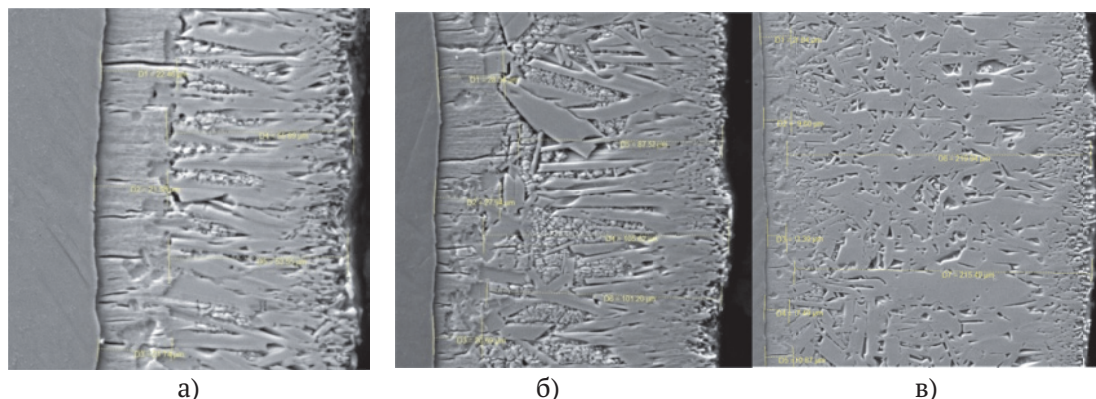


Рис. 2. Микроструктура покрытия на стали Ст3сп (Si=0,22%) $T_{ц} = 450$ °C, время выдержки в расплаве: а – 2 мин; б – 4 мин; в – 8 мин

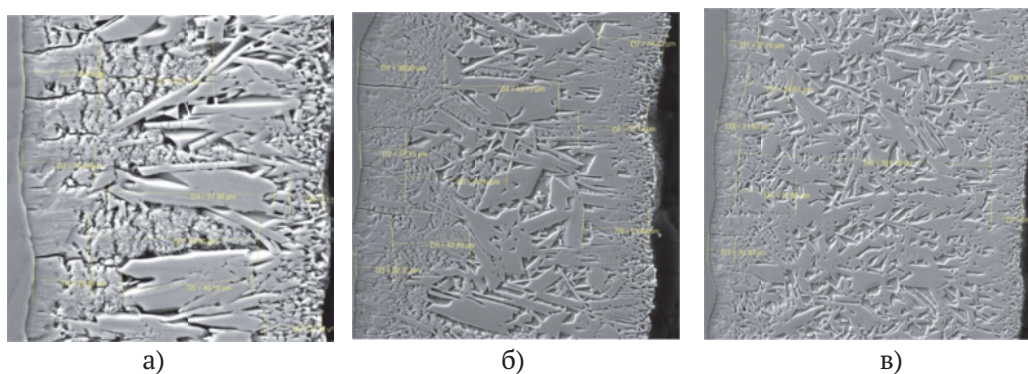


Рис. 3. Микроструктура покрытия на стали 09Г2С (Si=0,51%), $T_{ц}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки в расплаве: а – 2 мин; б – 4 мин; в – 8 мин

ентированы в направлении кристаллизации. При увеличении времени выдержки до 4 минут и более, ориентация кристаллитов ζ -фазы становится хаотичной. Возможно, это вызвано уменьшением скорости теплоотвода при кристаллизации из-за большой толщины покрытия. На поверхности покрытия кристаллиты ζ -фазы более плотные, равноосные, покровный цинк (η -фаза) полностью отсутствует. Толщина δ -фазы с ростом времени выдержки не значительно увеличивается, в то время как толщина ζ -фазы увеличивается с 90-100 мкм при 2 мин. до 340-350 мкм при 8 мин. (рис. 3).

Таким образом, интенсивный рост толщины покрытия с увеличением времени выдержки в расплаве наблюдается на сталях с содержанием кремния более 0,005% и определяется ростом толщины ζ -фазы.

Графически влияние времени выдержки образцов в расплаве цинка на толщину получаемого покрытия для сталей с различным содержанием кремния показано на рис. 4.

Анализ результатов показал, что рост толщины покрытия во времени происходит по-разному в зависимости от содержания кремния в стали.

Как известно, в соответствии с теорией реактивной диффузии образование интерметаллидных фаз описывается параболой

$$x^2 = 2pt, \quad (1)$$

где:

x - толщина слоя, см;

t - время, сек;

p – параметр параболы пропорциональный коэффициенту диффузии [8].

Проведенные исследования показали, что с этим выражением наиболее близко согласуются результаты для стали с содержанием кремния близком к нулю (0,005%). Чем выше содержание кремния в стали, тем ближе к линейной зависимость толщины покрытия от продолжительности выдержки в расплаве. Это объясня-

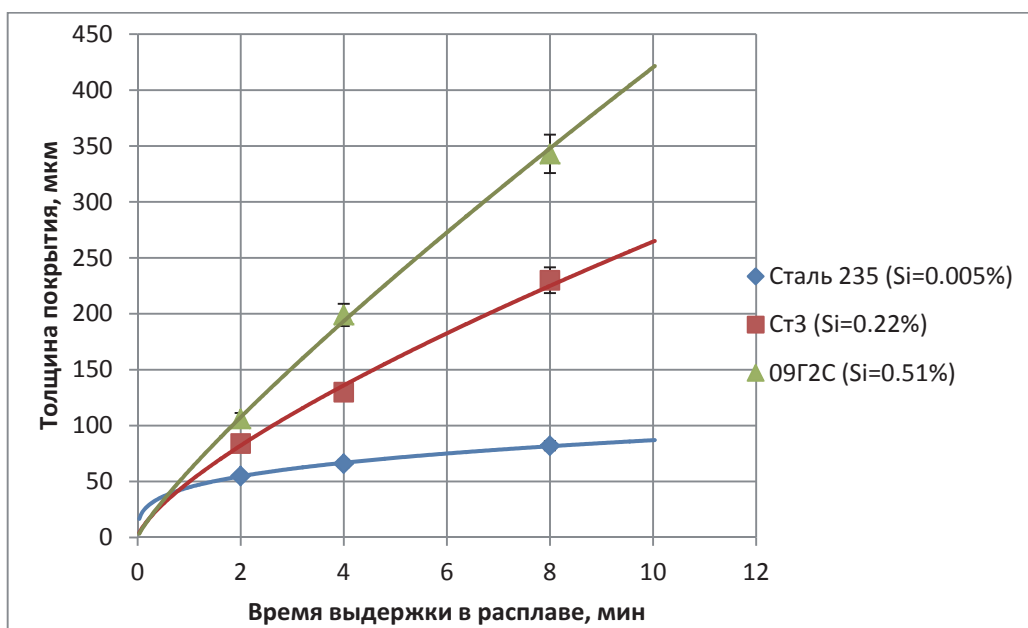


Рис. 4. Толщина покрытия в зависимости от времени выдержки в расплаве, $T_{ц}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$

ется присутствием третьего элемента, в нашем случае кремния, влияющего на коэффициент диффузии основных взаимодействующих элементов [8].

Качественно скорость роста покрытия можно оценить по коэффициенту линейной аппроксимации зависимости толщины покрытия от времени выдержки. Толщина покрытия на низкокремнистой стали (0,005%) растёт с увеличением времени выдержки со скоростью примерно 5 мкм/мин. В то время как на стали с содержанием кремния 0,22% скорость роста покрытия примерно в 5 раз выше, чем на низкокремнистой стали, а на стали 09Г2С (0,51%) - в 8 раз выше. Следовательно, увеличение содержания кремния в стали приводит к росту скорости образования покрытия.

Анализ политепического разреза тройной системы Zn-Fe-Si (рис. 5) показал, что присутствие кремния в стали вызывает появление в цинковом покрытии новой фазы – FeSi [9]. Она образуется в результате эвтектической реакции распада жидкости на смесь фаз $\zeta + \eta + \text{FeSi}$.

Это подтверждается зарубежными исследованиями [10-13]. Наличие эвтектического превращения вызывает перестроение кристаллической решетки и нарушает целостность фаз Γ и δ в покрытии. В результате жидкий цинк непосредственно контактирует со стальной основой, что вызывает ускорение взаимной диффузии железа и цинка.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что увеличение содержания кремния в стали вызывает эвтектическую реакцию распада жидкости на смесь фаз $\zeta + \eta + \text{FeSi}$. Этот процесс приводит к прямому контакту расплава и стальной основы и ускоряет взаимную диффузию железа и цинка. В результате интенсивно образуется ζ -фаза, что приводит к стремительному росту толщины покрытия. Можно сделать вывод, что для получения требуемой толщины покрытия 80-100 мкм изделия из стали с низким содержанием кремния (Ст235 Si=0,005%) необходимо выдерживать в расплаве цинка 4-8 мин, а детали из стали Ст3 (Si=0,22%) и 09Г2С (Si=0,51%) - не более 2 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М. : Машиностроение, 1997.
2. Проскуркин Е.В. Диффузионные цинковые покрытия : учеб.для вузов. М. : Металлургия, 1972. 248 с.
3. Тарасова А.А. Особенности цинкования кремнийсодержащих сталей. М.: Металлургия, 1984. 72 с.

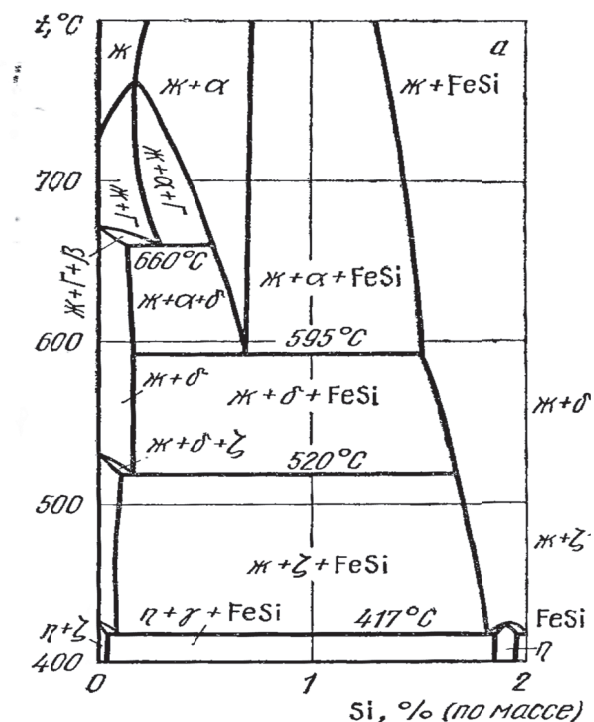


Рис. 5. Политепический разрез системы Zn-Fe-Si – 95% Zn

4. Che C, Lu J, Kong G., Xu Q. Role of silicon in steels on galvanized coatings. // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2009 Vol.22 pp 138-145
5. Inoue J, Miwa S., Koseki T. Effect of Si content in steel on formation of Fe-Zn intermetallic compound layer at pure Zn melt/steel interface // Tetsu-To-Hagane/ Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 2014 Vol. 100. pp. 390-396.
6. Tang N. Y. Control of Silicon Reactivity in General Galvanizing // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2008. Vol.29. pp. 337-344.
7. Sepper S., Peetsalu P., Kulu P., Saarna M., Mikli V. The role of silicon in the hot dip galvanizing process [Räni mõju kuumtsinkimisprotsessis] // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. 2016. Vol. 65, Issue 2. pp 159-165.
8. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах: учеб.для вузов. М. : Металлургия, 1978. 247 с.
9. Sha C, Liu S., Du Y., Xu H., Zhang L., Liu Y. Experimental investigation and thermodynamic reassessment of the FeSiZn system // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2010. Vol.34(4). pp. 405-414.
10. Maass P. Handbook of Hot-Dip Galvanization. Germany, Wiley-VCH, 2011. p. 494.
11. Pokorny P., Kolisko J., Balik L., Novak P. Reaction kinetics of the formation of intermetallic Fe – Zn during hot-dip galvanizing of steel. // Metalurgija. 2016. Vol. 55, Issue 1. pp 111-114.
12. Liberski P., Taterek A. Mendala J. Investigation of the initial stage of hot dip zinc coatings on iron alloys with various silicon contents // Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena. 2014. Vol. 212.

pp 121-126.

13. Inoue J., Miwa S., Koseki T. Effect of Si content in steel on formation of Fe-Zn intermetallic compound layer

at pure Zn melt/steel interface // Tetsu-To-Hagane/ Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. 2014 Vol.100. pp 390-396.

EFFECT OF THE SILICON CONTENT IN STRUCTURAL STEELS ON THE STRUCTURE AND GROWTH RATE OF THE ZINC COATING

© 2017 O.S. Bondareva, A.A. Melnikov

Samara National Research University named after Academician S.P. Korolyov

The purpose of the study is to determine the influence of the silicon content in structural steels on the zinc coating microstructure and the coating growth rate at the constant temperature of the process and constant chemical composition of the melt. It is found that increasing the silicon content in the steel accelerates the interdiffusion process and leads to increasing of general coating thickness due to growth of ζ -phase. It is shown that to obtain the required coating thickness of 80-100 microns, low-silicon steel products (Si = 0.005%) shall be kept in the zinc melt 4-8 minutes, and steel parts with silicon content 0.22% and 0.51% shall be kept 2 minutes.

Keywords: hot dip zinc plating, zinc coating, siliconcontaining steel, phase composition of the coating, diffusion.

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

E-mail: osbond@yandex.ru

Alexey Melnikov, Candidate of Technics, Associate Professor at the Metals Technology and Aviation Materials Department. E-mail: melnickov.alex@yandex.ru