УДК 669.586.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

© 2017 О.С. Бондарева, А.А. Мельников

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва

Статья поступила в редакцию 30.05.2017

При горячем цинковании формируется многофазное покрытие, строение которого зависит от режима цинкования, состава расплава цинка, а также от химического состава цинкуемого металла, особенно содержания кремния. Исследования микроструктуры интерметаллидных слоев покрытия, а также выделений вторичных фаз позволяют объяснить роль кремния в их формировании. Целью данной работы было исследование тонкой структуры и энергодисперсионный элементный микроанализ наноразмерных структурных составляющих цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния.

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

ВВЕДЕНИЕ

Цинковое покрытие, образующиеся на стали при горячем цинковании, состоит из нескольких интерметаллидных слоев. При стандартной температуре цинкования 450 °С возможно образование следующих железо-цинковых фаз: α-фаза (68-100 at. %Fe), Г-фаза (18,0-31,0 at. %Fe), Γ₁-φa3a (18,9-24 at. % Fe), δ-φa3a(8,1-13,8 at. % Fe), ζ-фаза (4,7-7,1 at. %Fe) и η-фаза (до 4,7 at. %Fe) [1]. На структуру покрытия и его фазовый состав могут влиять изменение температуры и времени выдержки изделия в расплаве, а также химический состав оцинковываемой стали, особенно наличие в ней кремния [2-10]. Несмотря на большое количество проведенных исследований, до сих пор нет результатов о влиянии кремния при формировании тонкой структуры интерметаллидных слоев покрытия.

Таким образом, главной целью данной работы было исследование тонкой структуры и энергодисперсионный элементный микроанализ наноразмерных структурных составляющих цинкового покрытия на сталях с различным содержанием кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были выбраны образцы из листовой стали: Ст3кп (Si=0,028%), 09Г2С

E-mail: melnickov.alex@yandex.ru

(Si=0,767%). Образцы прошли 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°С втечение 4 минут. Расплав цинка содержал добавки алюминия 0,002-0,005% и никеля 0,028-0,031%.

Толщина и микроструктура покрытия исследовалась с помощью оптического микроскопа Axiovert 40 МАТ и электронного растрового микроскопа TESCAN Vega SB. Определение элементного состава покрытия по толщине проводилось с применением энергодисперсионного детектора INCAx-act.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Микроструктура покрытия на стали Ст3сп (0,028% Si)

Для исследования механизма формирования покрытия была исследована микроструктура и тонкая структура покрытия, полученного при Тц= 453° С, τ =4 мин (рис. 1).

Исследования показали, что в цинковом покрытии, полученном на стали Ст3сп, с содержанием кремния 0,028%, визуально различимы следующие структурные составляющие: (Γ + Γ_1), δ -, ζ -, η -фазы. Фазы Γ и Γ_1 наблюдаются в виде тонкой черной полосы. Соотношение фаз δ -, ζ - и η примерно одинаково. Покрытие плотное, без пор и трещин. Фаза ζ имеет мелкодисперсную структуру и минимальную толщину, что обеспечивает покрытию пластичность. Толщина покровного цинка (фазы η) составляет примерно

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.



Рис. 1. Общий вид микроструктуры покрытия на стали СтЗ (Si=0.028%), полученного при T_{μ} =450 °C, τ =4 мин

треть от общей толщины покрытия и обеспечивает блеск поверхности изделия.

Анализ элементного состава фаз показал, что приповерхностный слой стали (α -фаза) обогащен кремнием. Его содержание достигает 0,1%, что превышает его концентрацию в стали по сравнению со средним значением 0,028%. Максимальное содержание кремния 0,5% наблюдается в ζ -фазе, а на поверхности покрытия уменьшается до 0,3%. Распределение микродобавок алюминия и никеля в фазах покрытия не одинаково. Наибольшее содержание алюминия 0,32% наблюдается в η -фазе, а никеля 0,29% в ζ -фазе.

Анализ тонкой структуры δ-фазы показал, что в ней присутствуют мелкодисперсные равноосные включения размером 100-1000 нм. По данным элементного микроанализа эти включения более богаты железом, по сравнению со средним элементным анализом δ -фазы. В данном слое покрытия наблюдаются усадочные трещины, расположенные перпендикулярно стальной основе, шириной 350-500 нм (рис. 2).

Фаза ζ представляет собой пластинчатые кристаллиты, сориентированные в направлении отвода тепла при кристаллизации. Визуально ζ -фазу можно разделить на 2 зоны. Первая зона более растравленная состоящая из мелких вытянутых кристаллов столбчатой формы. Ее кристаллиты плотно прилегают друг к другу, а размеры составляют 430-730 нм. Вторая зона расположена на границе ζ -фазы и η-фазы с более крупными ограненными кристаллитами размером 1,2-1,5 мкм (рис. 3).

В η-фазе также можно выделить две области. Первая имеет ровную поверхность с темными включениями в виде полос или канавок, расположенных параллельно поверхности покрытия. Размеры канавок 75-260 нм. Вторая зона имеет структуру ямочного травления, с размерами ямок 530-1540 нм (рис. 4).

2. Микроструктура покрытия на стали 09Г2С (0,767% Si)

Исследования показали, что структура покрытия на стали 09Г2С отличается от покрытия на Ст3 (рис. 5).

Фазы Г и Γ_1 визуально не определяются. Фаза δ имеет столбчатую структуру без четкой границы. Она плавно сменяется на мелкодисперсную смесь фаз, предположительно эвтектической природы. В покрытии преобладает очень развитая ζ-фаза. Она представлена крупными кристаллитами кубической и прямоугольной формы, между которыми наблюдаются круп-



Рис. 2. Тонкая структура δ-фазы покрытия на стали Ст3 (Si=0.028%), полученного при Τ_μ=450 °C, τ=4 мин: а – общий вид; б – включения вторичных фаз



Рис. 3. Тонкая структура ζ -фазы покрытия на стали Ст3 (Si=0.028%), полученного при Τ_μ=450 °C, τ=4 мин: а – общий вид; б – 1 зона; в – 2 зона





ные поры. Ближе к поверхности покрытия кристаллиты ζ-фазы становятся более плотными и вытянутыми в направлении кристаллизации. С увеличением температуры характер строения покрытия принципиально не изменяется. Однако следует отметить, что толщина ζ-фазы растет. На поверхности покрытия наблюдаются мелкие равноосные кристаллиты ζ-фазы. Фаза η практически отсутствует или встречается в виде очень тонкой полосы.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ показал, что поверхностный слой стали обогащен кремнием (1,02%) по сравнению с его средним содержанием в стали 0,767%. В δ -фазе содержание кремния существенно ниже 0,43%. В ζ -фазе можно выделить 3 зоны, отличающиеся и по строению и по элементному анализу. Крупные кристаллы ζ -фазы имеют минимальное содержание кремния 0,28%, алюминия 0,02% и никеля 0,11%. Мелкодисперсная зона





 ζ -фазы между крупными кристаллитами содержит повышенное количество кремния 0,61% и никеля 0,2%, а также максимальное количество алюминия 0,13%. В поверхностной зоне ζ -фазы содержится максимальное количество кремния 0,71%, алюминия 0,2% и никеля 0,25%.

Анализ тонкой структуры δ -фазы показал, что в ней присутствуют мелкодисперсные округлые включения размерами 100-200 нм. Данные включения более богаты железом, по сравнению со средним элементным анализом δ -фазы. В этом слое покрытия наблюдаются усадочные трещины, расположенные перпендикулярно стальной основе, шириной 0,5-2 мкм (рис. 6).

Фазу ζ можно условно разделить на 3 зоны. Первая зона представляет собой мелкодисперсную структуру похожую на эвтектическую смесь. Анализ тонкой структуры показал, что размеры структурных составляющих этой смеси фаз колеблются в пределах 100-350 нм (рис. 7).

Вторая зона толщиной около 85 мкм представлена крупными кристаллитами, вытянутыми в направлении кристаллизации. Отдельные кристаллиты достигают размеров 60 мкм в длину и 17 мкм в ширину. Между кристаллитами расположены крупные поры. Третья зона толщиной около 30 мкм расположена в приповерхностном слое и представлена более мелкими равноосными кристаллитами, размерами 1-2 мкм (рис. 8).

Анализ тонкой структуры отдельных кристаллитов ζ-фазы показал, что в теле кристаллита также присутствуют мелкодисперсные выделения размерами 100-300 нм и усадочные канавки шириной 100-450 нм (рис. 9).

Особенности строения цинкового покрытия на стали 09Г2С можно объяснить влиянием высокого содержания кремния, который наруша-



Рис. 6. Тонкая структура δ-фазы в покрытии на стали с содержанием кремния 0,767%: а – общий вид; б – выделения вторичных фаз



Рис. 7. Зона 1 ζ-фазы покрытия на стали с содержанием кремния 0,767%: а – общий вид; б – тонкая структура, x50000



Рис. 8. Структура ζ-фазы в покрытии на стали с содержанием кремния 0,767%: а – зона 2; б – зона 3



Рис. 9. Тонкая структура ζ-фазы покрытия в зоне 2 на стали с содержанием кремния 0,767%: а – поры; б – выделения фаз

ет фазовые равновесные состояния в системе Zn-Fe и тем самым стимулирует образование ζ -фазы. Интенсивный рост ζ -кристаллов сопровождается образованием пористости. Это вызывает неустойчивое состояние между слоем δ -фазы и жидкой η -фазой, и приводит к образованию их эвтектической смеси. Кристаллы ζ -фазы выходят на поверхность покрытия и придают ему серый цвет.

Таким образом, исследования показали, что микроструктура покрытия определяется морфологическими особенностями ζ-фазы. На сталях с содержанием кремния в 0,028% она имеет дендритное строение. На высококремнистых сталях (Si=0,767%) ζ-фаза имеет крупнокристаллическую структуру и составляет 80-90% всего покрытия, что приводит к резкому увеличению толщины покрытия. Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры позволили выявить выделения вторичных фаз в покрытии размерами от 100 до 1000 нм. Элементный микроанализ наноразмерных структурных составляющих покрытия показал, что в покрытии на Ст3 максимальная концентрация кремния наблюдается в дендритах ζ-фазы. В покрытии на стали 09Г2С максимальное содержание кремния наблюдается в эвтектической смеси фаз FeSi и Zn, которая образуется при взаимодействии δ-фазы и жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

содержащих сталей. М.: Металлургия, 1984. 72 с.

- 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.
- 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.

- 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.
- 9. Maass P. Handbook of Hot-Dip Galvanization. Germany, Wiley-VCH, 2011. p 494.
- Liberski P., Tatarek 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.

STUDY OF ZINC COATING FINE STRUCTURE AND ENERGY-DISPERSIVE ELEMENTAL MICROANALYSIS OF NANOSIZED STRUCTURAL COMPONENT OF THE ZINC COATING ON STEEL WITH DIFFERENT CONTENTS OF SILICON

© 2017 O.S. Bondareva, A.A. Melnikov

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

After the hot-dip galvanizing the multi-phase coating is formed. Its structure depends on the galvanizing regime, the composition of the molten zinc, as well as on the chemical composition of the metal, especially the silicon content. Research of the microstructure of the intermetallic layers and the secondary phase precipitates allows us to explain the role of silicon in their formation. The aim of this work is to study the fine structure and holding elemental microanalysis of nanoscale structural components of the zinc coating on steels with different contents of silicon.

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

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