

УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПРОЦЕССА ЦИНКОВАНИЯ В РАСПЛАВАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ОЦИНКОВАННОЙ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ

¹Булойчик И.А., ¹Константинов В.М., ²Жамойда А.П., ²Анацко В.А. ²Конон А.А.

¹Белорусский национальный технический университет

г. Минск, Республика Беларусь

²ГП «КОНУС»

г. Лида, Республика Беларусь

В статье приведены результаты исследований регулирования толщины и декоративных свойств горячецинковых диффузионных слоев путем изменения основных технологических параметров процесса цинкования в расплавах. Подобраны оптимальные режимы цинкования с учетом используемых марок сталей и их химического состава.

Ключевые слова: цинкование в расплавах, толщина диффузионного слоя, диффузионные покрытия, цинк

IMPROVING QUALITY OF ZINC ANTI CORROSIVE COATING BY PROVIDING TECHNOLOGICAL CONTROL FOR HOD DIP GALVANIZING PROCESSES

¹I.A. Buloichyk, ¹V.M. Konstantinov, ²A.P. Zhamojda, ²V.A. Anatska, ²A.A. Konon

¹Belorussian National Technical University

Minsk, Republic of Belarus

²State enterprise Konus

Lida, Republic of Belarus

The article deals with the results of investigation directed on the thickness regulation and improvement of decorative properties of zinc diffusion layers obtained using hot-dip galvanizing method. It is shown that it is possible to regulate the thickness and decorative properties of the zinc layers by varying the main technological parameters of the hot-dip

galvanizing process such as molten zinc temperature, chemical composition of treated steel and cooling temperature of the treated steel articles. The most technologically efficient regimes of zinc diffusion layers formation using hot dip galvanizing method with respect to the treated article chemical composition are described in the results of present investigation.

Keywords: hot-dip galvanizing, layer thickness formation, diffusion layers, zinc

E-mail: v_m_konst@mail.ru, Konon_A_A@mail.ru

Значительные затраты производства по нанесению горячецинковых покрытий связаны с расходами на цинк, которые, в свою очередь, зависят от толщины покрытия и могут достигать до 70 % от себестоимости продукции [1, 2]. Минимальная толщина покрытия ограничена возможным уменьшением ресурса из-за механического повреждения изделия при эксплуатации, приводящего к потере покрытием защитных свойств. Поэтому толщина покрытия регламентируется заказчиком и рядом нормативно-технических документов, согласно которым она может изменяться от 40 до 200 мкм [3]. Управляя технологическим процессом горячего цинкования так, чтобы получать минимальную толщину покрытия при обеспечении его качества, можно получить значительный экономический эффект. Эксплуатационные свойства покрытий, получаемых в данных условиях, не всегда удовлетворяют существующим технологическим и техническим требованиям. Практика работы показывает, что из-за разнообразия состава используемых в настоящее время раскисляющих агентов содержание кремния в полуспокойных сталях может быть самым разным – от 0,04–0,05 (что соответствует кипящим сталям) до 0,13–0,15 % (что ближе по толщине покрытия и его внешнему виду к сталям спокойным). Если содержание кремния в интервалах 0,06–0,07 и 0,11–0,12 % еще допускает образование удовлетворительного по внешнему виду покрытия с приемлемой адгезией, то в интервале содержания кремния 0,08–0,1 % внешний вид покрытия является неудовлетворительным. В связи с этим, определение контролируемых параметров процесса цинкования сталей с учетом влияния технологических параметров цинкования на качество формирования защитных слоев в подобных условиях является важной и актуальной задачей.

Исследования проводили с использованием линии горячего цинкования фирмы «Джимеко» по технологии легирования расплава цинка никелем DAP на ГП «Конус». Процесс формирования горячего цинкового покрытия исследовали для сталей СтЗкп, СтЗсп, СтЗпс, 09Г2С, варьируя время выдержки и характер охлаждения изделия после его извлечения из расплава цинка.

Для стали СтЗкп длительность выдержки в расплаве влияет на толщину и фазовый состав формируемого цинкового покрытия, в то время как внешний вид покрытия остается практически неизменным [4]. В табл. 1 и на рис. 1 представлены данные об изменении толщины цинкового покрытия для стали 3 КП при температуре расплава 450 °С и охлаждении в воду с учетом изменения длительности нахождения образца в расплаве. В указанном температурно-временном диапазоне зависимость близка к линейной. Однако, есть основания предполагать о наличии отклонений от линейности при увеличении времени выдержки. При охлаждении на воздухе оцинкованных металлоизделий кинетика цинкования аналогична представленной на рис. 1. Существенное значение имеет внешний вид оцинкованных металлоизделий, представленный на рис. 2.

Табл. 1

**Влияние времени выдержки в расплаве на толщину
покрытия при охлаждении в воде для стали Ст3кп**

Марка стали	Длительность цинкования, мин	Температура расплава, °С	Среда охлаждения	Толщина покрытия, мкм	Содержание фосфора и кремния
Ст 3 кп	5	450	вода	83	Si 0,05 %, P до 0,04 %
Ст 3 кп	10	450	вода	94	Si 0,05 %, P до 0,04 %
Ст 3 кп	15	450	вода	99	Si 0,05 %, P до 0,04 %
Ст 3 кп	20	450	вода	108	Si 0,05 %, P до 0,04 %
Ст 3 кп	25	450	вода	113	Si 0,05 %, P до 0,04 %

Примечание: * в таблице берется среднее арифметическое значение измерений

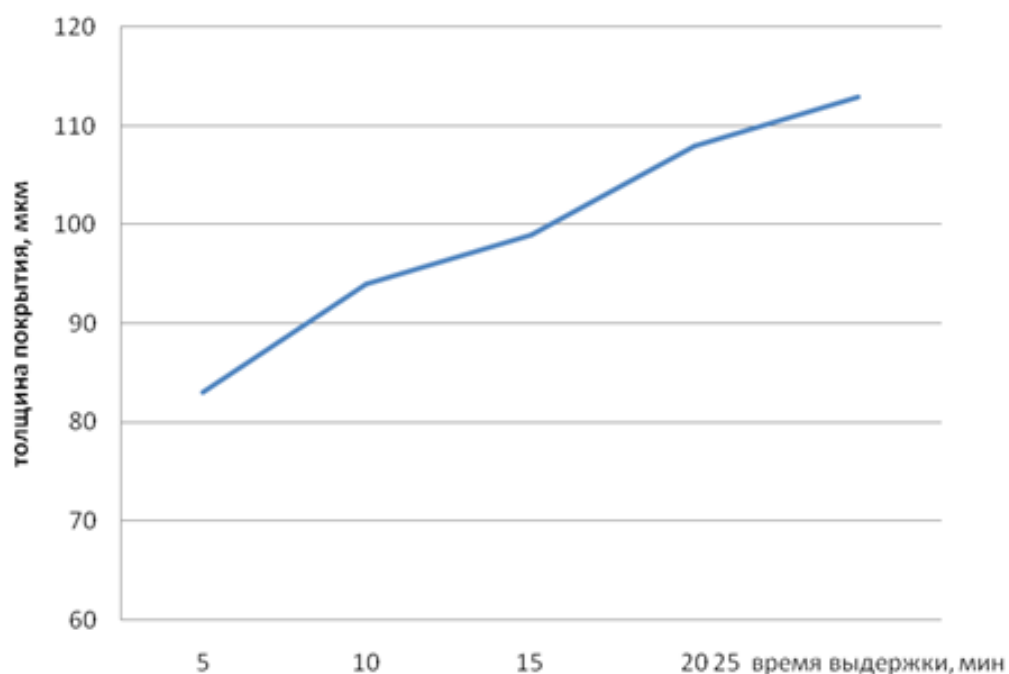


Рис. 1. Изменение толщины покрытия на стали Ст3 кп в зависимости от времени выдержки

Табл. 2

**Влияние времени выдержки в расплаве на толщину
покрытия при охлаждении на воздухе стали Ст3 КП**

Длительность цинкования, мин	Температура расплава, °С	Среда охлаждения	Толщина покрытия, мкм
5	450	воздух	85
10	450	воздух	96
15	450	воздух	103
20	450	воздух	110
25	450	воздух	115

Примечание: * в таблице берется среднее арифметическое значение измерений

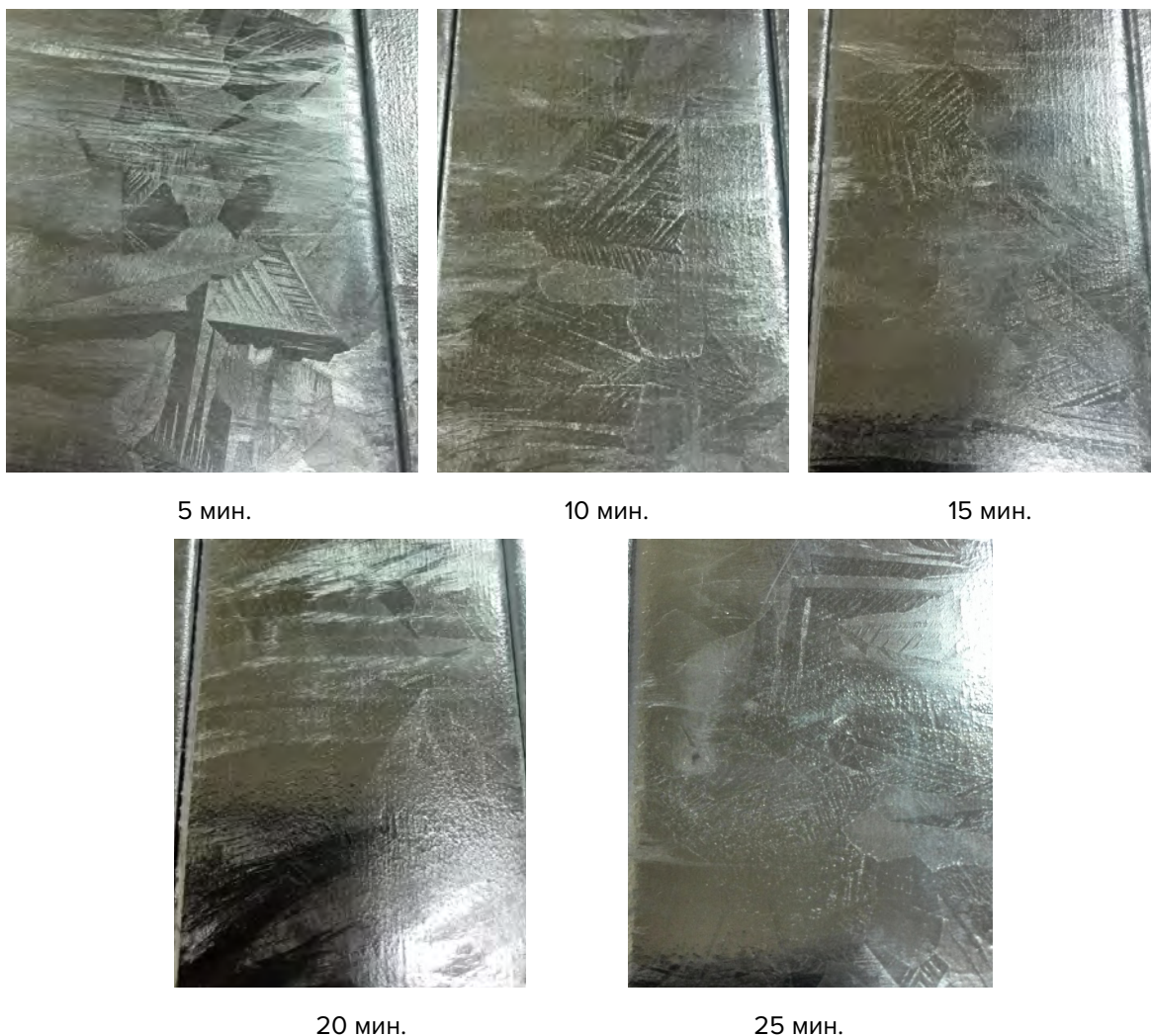


Рис. 2. Внешний вид образцов в зависимости от времени выдержки в расплаве при охлаждении на воздухе стали Ст3 КП

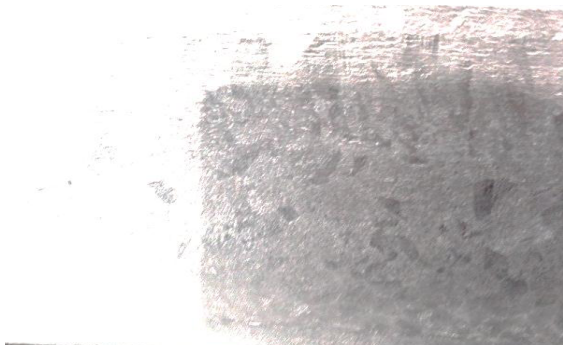



В отличие от водяного охлаждения, охлаждение на воздухе оцинкованной стали Ст3кп приводит к формированию на поверхности покрытия «дендритного» рисунка, с блестящей поверхностью. Снижение длительности выдержки, при контролируемой скорости погружения и извлечения, позволяет обрабатывать изделия из более тонкой стали. Причем, скорость погружения должна быть выше скорости прогрева изделий, что позволяет «холодному» металлу равномерно прогреваться при полном погружении в расплав.

Как видно из рис. 3, охлаждение в воде позволяет получать более тонкие покрытия, что связано с подавлением диффузионных процессов между насыщаемой стальной основой и расплавом цинка за счет ускоренного охлаждения.

Уменьшение температуры расплава так же приводит к уменьшению толщины покрытия (диффузионная активность цинка снижается). Однако, следует отметить, что с учетом практических производственных данных, регулирование толщины горячецинковых покрытий путем снижения температуры расплава подходит для сталей с содержанием Si более 0,2 % [5]. Данные о влиянии температуры расплава на толщину покрытия и внешний вид образцов из Ст3сп при охлаждении на воздухе приведены в табл. 3.

Табл. 3

Оценка технологических параметров для стали СтЗсп

Длительность цинкования, мин	Температура расплава, °С	Толщина покрытия*, мкм	Внешний вид цинкового покрытия
4	435	78	
4	440	93	
4	445	114	
4	450	130	

Примечание: * в таблице берется среднее арифметическое значение измерений

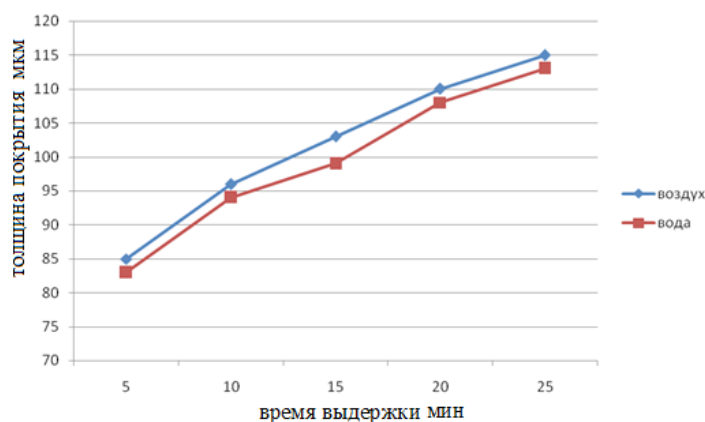


Рис. 3. Влияние способа охлаждения на толщину покрытия и времени выдержки, СтЗкп

С учетом данных табл. 3, матовое покрытие толщиной от 120 до 180 мкм с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками возможно получить на спокойных сталях с содержанием кремния в интервале 0,15–0,25 %.

Следует учитывать, что увеличение содержания Si и P в стали увеличивает средство железа к цинку и толщину покрытия, что напрямую влияет на внешний вид покрытия и пластичность. При увеличении толщины покрытия уменьшается адгезия покрытия к стальной подложке, что может привести к отслаиванию покрытия. Поэтому при рассмотрении влияния содержания кремния на характеристики покрытия часто рассматривают кремниевый эквивалент. Помимо кремния, активность взаимодействия расплава цинка со стальной поверхностью также определяется и содержанием в стали фосфора, которое должно быть минимальным. Фосфор в стали находится в значительно меньших количествах СтЗ КП, СтЗ ПС, СтЗ СП, но примерно в 2,5 раза химически активнее кремния. Ограничения по кремнию и фосфору для сталей, подвергаемых горячему цинкованию, принято описывать следующей эмпирической формулой [6]:

$$\text{Si}\% + 2,5\text{P}\% < A, \quad (1)$$

где A – кремниевый эквивалент.

С учетом графического отображения кремниевого эквивалента, представленного на рис. 4 и формулы (1), значение кремниевого эквивалента не должно превышать 0,09 % для горячекатаных сталей и $A = 0,05$ % для холоднокатаных.

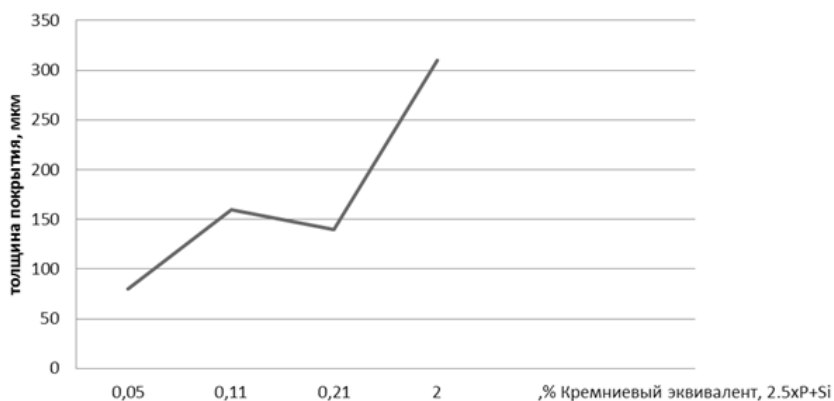


Рис. 4. Зависимость содержания кремниевого эквивалента от толщины покрытия

Для примера, в табл. 4 представлены данные о влиянии содержания кремния в стали на толщину формируемого цинкового покрытия и его внешний вид при охлаждении в воздушно-водной среде (рис. 5).

Влияние содержания Si в стали на толщину покрытия [3]

Марка стали	Длительность цинкования	Температура расплава, °С	Среда охлаждения	Толщина покрытия, мкм	Содержание фосфора и кремния
Ст 3 КП	4 мин.	450 °С	воздух+ вода	80	Si 0,05 %, P до 0,04 %
Ст 3 ПС, содержание Ni в расплаве менее 0,001 %	4 мин.	450 °С	воздух+ вода	180	Si 0,11 %, P до 0,04 %
Ст 3 ПС	4 мин.	450 °С	воздух+ вода	160	Si 0,11 %, P до 0,04 %
Ст 3 СП	4 мин.	450 °С	воздух+ вода	140	Si 0,21 %, P до 0,04 %
09Г2С	4 мин.	450 °С	воздух+ вода	310	Si 0,5 %, P до 0,035 %

Примечание: * в таблице берется среднее арифметическое значение измерений



а



б



в



г



д

Рис. 5. Поверхность оцинкованных образцов из сталей с различным содержанием кремния при обработке в течение 4 мин., при температуре расплава 450 °С и охлаждении в среде воздух + вода: а – Ст3кп; б – Ст3сп; в – Ст3пс с добавкой в расплав Ni менее 0,001 %, Al, Pb; г – Ст3пс с добавкой в расплав Ni менее 0,001 %; д – 09Г2С

Заключение

На основании проведенных экспериментов установлено, что для получения изделий товарного вида с необходимой прогнозируемой толщиной покрытия следует:

1) исключить из обработки конструкции из низкоуглеродистых сталей с содержанием кремния 0,08–0,1 % в связи с нестабильностью получаемых данных по толщине покрытия при одинаковых условиях испытаний;

2) использовать конструкции из низкоуглеродистых сталей с содержанием кремния ниже 0,06; а также с содержанием кремния от 0,12 до 0,25 %.

Формирование покрытий наименьшей толщины, с наилучшими декоративными свойствами получают на кипящих сталях с содержанием кремния в пределах 0,01–0,05 %.

Определено, что при содержании Si более 0,3 % цинковое покрытие получается очень толстое и хрупкое, в результате чего отслаивается при механическом воздействии. Цинкование сталей с содержанием Si в интервале 0,07–0,12 приводит к получению большой толщины покрытия, что обуславливается активацией диффузионного взаимодействия расплава цинка со стальной основой в интервале указанных концентраций.

Содержание в минимальных количествах в расплаве Ni уменьшает данный эффект, снижая скорость образования покрытий при прочих одинаковых условиях.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют контролировать толщину цинкового покрытия и его внешний (товарный) вид, а также обеспечивают экономию цинка путем уменьшения толщины покрытия на сталях с повышенным содержанием кремния.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бондарева, О.С. Структура и свойства горячих цинковых покрытий на сталях с различным содержанием кремния: маг. дис.: 05.16.09 / О.С. Бондарева. – Самара, 2017. – 192 с.
2. Знаменский, Ю.П. Цинкование погружением [Электронный ресурс] / Ю.П. Знаменский // PDFfile, 2012. Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/2088821/> Дата доступа: 23.10.2017.
3. Марутьян, С. В. Нанесение защитных металлических покрытий на стальную проволоку погружением в расплав / С. В. Марутьян, Ю. С. Волков // Метизы. – 2004. – Вып.1(05). – С. 69–73
4. Конон, А.А. Исследование процесса нанесения и качества цинковых покрытий, полученных методом горячего цинкования в условиях ГП «Конус»: маг. дис.: 1–42 80 01 / А.А. Конон. – Минск, 2013. – 65 л.
5. Константинов, В.М. Анализ требований к металлоконструкциям при нанесении горячецинковых покрытий в условиях ГП «КОНУС» / В.М. Константинов, А.А. Конон, И.А. Булойчик // 10-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» – Минск, 2017. – С. 117–121.
6. Константинов, В.М. Исследование влияния металлургического качества конструкционных сталей на эксплуатационные свойства горячеоцинкованной металлопродукции / В.М. Константинов, А.А. Конон, И.А. Булойчик. – 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. сварка» – Минск, 2018.

REFERENCES:

1. Bondareva O.S. Structura i svoistva gorjachich zinkovyh pokrytyji s razlichnym sodержaniem kremnija. [Properties and structure of hot-dip galvanized coatings with different Si content]: master's thesis: 05.16.09. Samara, 2017. – 192 p.
2. Znamenskiy Y.P. Hot-dip galvanizing [Online available] /PDFfile, 2012. Access mode: <http://www.twirpx.com/file/2088821/>Date of access: 23.10.2017.
3. Marutjan S.V., Volkov Y. S. Nanesenie zaschitnyh metallicheskich pokrytyji na stalnyju provoloky pogruzeniem v rasplav / [Obtaining protective metal coatings on steel wire using hot-dip galvanizing]. Hardware journal. – 2004. – #1(05). – P. 69–73
4. Konon A.A. Issledovanie processa nanesenija i kachestva zinkovyh pokrytyji , poluchennyh metodom gorjachego zinkovanija v uslovijax GP «Konus». [Investigation of obtaining process and properties of zinc coatings

- obtained using hot-dip galvanizing technology at State Enterprise «Konus»];: master's thesis / Minsk, 2013. – 65 p.
5. Konstantinov V.M., Konon A.A., Bulovich I.A. Analiz trebovaniji k metalokonstrykcijam pri nanoseniji gorjachezinkovyh pokrytiji v uslovijax GP «Konus» / [Requirement analysis of metal constructions subjected to hot-dip galvanizing process at State Enterprise «Konus».] Proceedings of Xth international forum «Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials, welding» – Minsk, 2017. pp. 117–121.
6. Konstantinov V.M., Konon A.A., Bulovich I.A. Issledovanie vlijanija metallurgicheskogo kachstva konstrukcionnyh stali na ekspluatacionnyje svoistva gorjacheozinkovannoji metalloprodukciji / [Investigation of construction steel chemical composition influence on operational properties of hot-dip metal parts.] . Proceedings of XIth international forum «Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials, welding» – Minsk, 2018. pp. 306–308.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 25.05.18