

Изменение структуры и свойств горячецинковых покрытий с помощью диффузионного отжига

© 2020

*Родина Анна Андреевна*¹, студент

Добычина Ольга Сергеевна, аспирант

Бондарева Ольга Сергеевна^{*2}, кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения

Самарский университет, Самара (Россия)

*E-mail: osbond@yandex.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6868-2920>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>

Аннотация: Цинковые покрытия широко применяются для защиты стальных изделий от коррозии. Физическая сущность методов нанесения цинка на сталь определяет морфологию покрытия. Горячецинковые и термодиффузионные покрытия образуются на стали по диффузионному механизму и содержат интерметаллидные фазы согласно диаграмме Fe-Zn, однако имеют различное фазовое строение, коррозионную стойкость и, соответственно, разные рабочие коррозионно-активные среды. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают термодиффузионные покрытия. Однако технология их нанесения накладывает ограничение на размеры изделий в связи с небольшими размерами камеры, а также требует гораздо больше времени – несколько часов, по сравнению с нанесением горячецинковых покрытий в течение нескольких минут. В связи с этим было предложено использовать диффузионный отжиг изделий, оцинкованных погружением в расплав, для получения полностью интерметаллидной структуры покрытия. Целью работы было изучение влияния режимов диффузионного отжига на микроструктуру и свойства горячецинковых покрытий. В работе показано изменение микроструктуры и элементного состава фаз цинкового покрытия в результате выдержки 5 и 10 мин при температурах 500 и 600 °С. Исследовано влияние режимов отжига на пористость покрытия и его микротвердость. Проведены ускоренные испытания на коррозионную стойкость покрытий в исходном состоянии и после термической обработки. В результате диффузионного отжига цинковое покрытие становится полностью интерметаллидным, более однородным, выравнивается его химический состав. Установлено, что для получения оптимального сочетания физико-механических и технологических свойств можно рекомендовать режим диффузионного отжига с температурой 500 °С и выдержкой в печи 5 мин.

Ключевые слова: горячее цинкование; цинковое покрытие; диффузионный отжиг; микроструктура; пористость; микротвердость; температура отжига; коррозионная стойкость.

Благодарности: Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

Для цитирования: Родина А.А., Добычина О.С., Бондарева О.С. Изменение структуры и свойств горячецинковых покрытий с помощью диффузионного отжига // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2020. № 4. С. 25–33. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-4-25-33.

ВВЕДЕНИЕ

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии стальных изделий бытового назначения, а также строительных и дорожных конструкций. Это связано с многообразием технологических процессов цинкования, их простотой, надежностью и долговечностью получаемых покрытий. Существует несколько видов цинковых покрытий: гальванические, металлизационные, горячецинковые, термодиффузионные, цинкнаполненные краски. Их основные различия заключаются в фазовом строении, что приводит к разнообразию свойств и, соответственно, влияет на сферу их применения. Известно, что гальванические и металлизационные покрытия состоят из чистого цинка и не содержат интерметаллидных фаз [1–3]. Горячецинковые покрытия, получаемые погружением в расплав, и термодиффузионные, получаемые в порошковых смесях, образуются по диффузионному механизму и содержат

интерметаллидные фазы [4; 5]. Фазы покрытия образуются в соответствии с диаграммой Fe-Zn (рис. 1) [6].

Однако общее строение и соотношение этих фаз в термодиффузионных и горячих покрытиях различно, так же как и свойства. На поверхности горячецинковых покрытий содержится слой практически чистого покровного цинка – η-фазы, под которым расположены интерметаллидные фазы ζ, δ, и Γ (рис. 2 а). Термодиффузионные цинковые покрытия почти полностью состоят из δ-фазы (рис. 2 б) [7].

Многие исследователи отмечают, что железоцинковые фазы более коррозионностойкие и более твердые, чем чистый цинк [8–10]. Поэтому термодиффузионные покрытия более предпочтительны в агрессивных средах и в условиях абразивного износа, например в нефтедобывающей отрасли, судостроении, морском флоте, коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности [11–13]. Отмечается повышенная коррозионная устойчивость покрытий, состоящих преимущественно

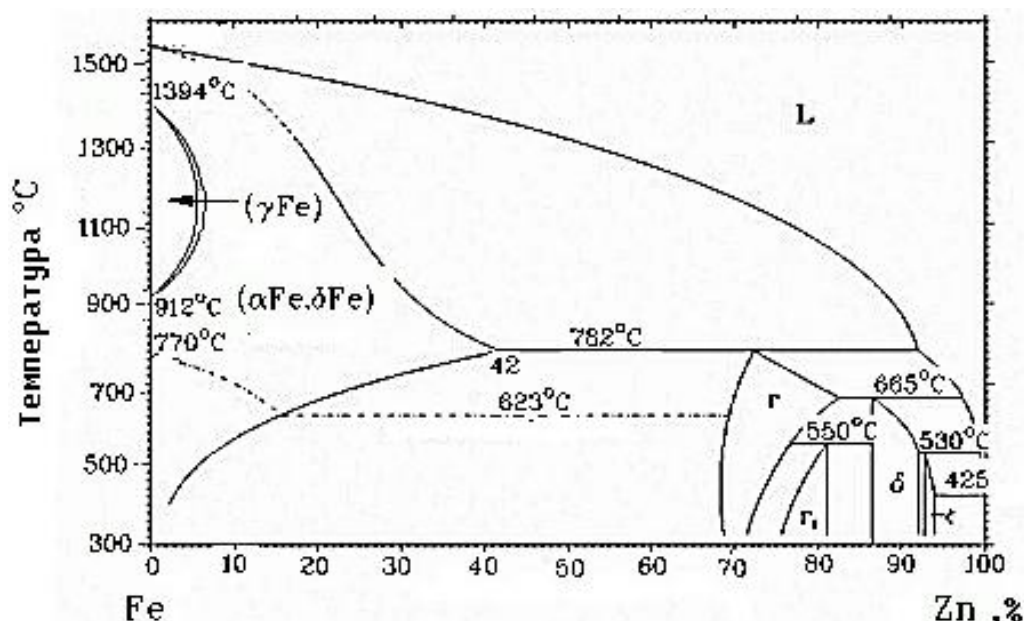


Рис. 1. Диаграмма состояния Fe-Zn [Привод. по: 6, т. 2, с. 584]

Fig. 1. Diagram of Fe-Zn state [Reproduced from: 6, v. 2, p. 584]

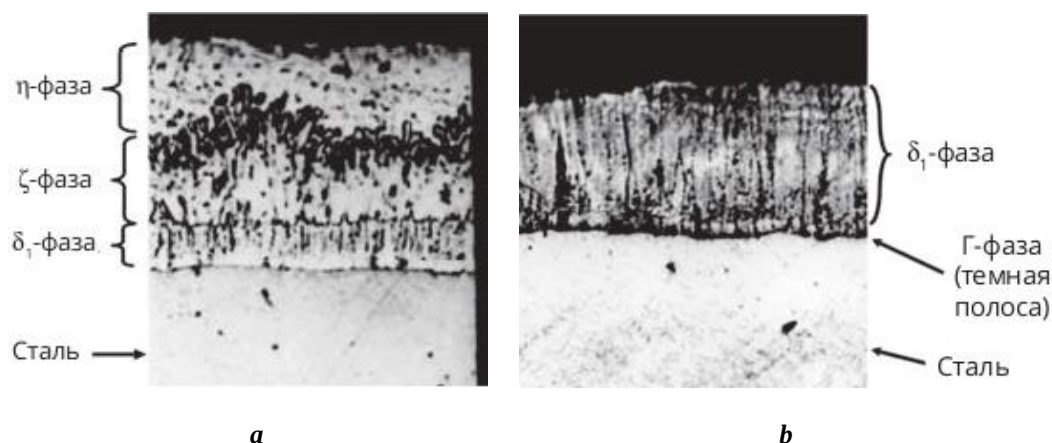


Рис. 2. Микроструктура цинкового покрытия, полученного методом:

a – горячего цинкования; **b** – термодиффузионного цинкования [Привод. по: 7, с. 33]

Fig. 2. The microstructure of zinc coating produced by:

a – hot-dip galvanizing; **b** – thermodiffusion galvanizing [Reproduced from: 7, p. 33]

из δ -фазы, в среде хлоридов и сульфидов [14; 15]. Разрабатываются новые способы нанесения диффузионных цинковых покрытий в сочетании с газовым азотированием с помощью рециркуляции реактивной атмосферы за счет управления скоростью охлаждения и др. [16–20]. Однако технология нанесения термодиффузионных покрытий накладывает ограничение на размеры изделий в связи с небольшими размерами камеры, а также требует гораздо больше времени – несколько часов, по сравнению с нанесением горячецинковых покрытий за несколько минут. В связи с этим перспективным способом модификации горячецинковых покрытий является их термическая обработка – диффузионный отжиг, с помощью

которого можно в течение нескольких минут изменить структуру и фазовый состав покрытия и тем самым повлиять на свойства.

Цель работы – исследование влияния диффузионного отжига на микроструктуру и свойства горячецинковых покрытий.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения поставленной задачи образцы из листовой стали Ст3сп ($\text{Si}=0,15\text{--}0,4\%$) были оцинкованы при температуре 450°C в течение 10 мин. Далее проводили диффузионный отжиг при температурах 500 и 600°C с выдержкой в печи 5 и 10 мин.

Микроструктуру и элементный микроанализ цинкового покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega SB с энергодисперсионным рентгеновским анализатором INCAx-act.

Определение пористости проводили с использованием микроскопического (металлографического) метода на нетравленных шлифах [21]. Процентную долю пор в покрытии рассчитывали как отношение площади пор к площади покрытия на полученном изображении микроструктуры. Для расчета использовали программное обеспечение электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega SB. Замеры проводили не менее чем в 10 местах на каждом образце. Микротвердость цинкового покрытия измеряли под нагрузкой 50 г на микротвердометре HV-1000. С каждого образца было снято 10 измерений.

Влияние диффузионного отжига на коррозионную стойкость оценивали с помощью ускоренных коррозионных испытаний оцинкованной стали, описанных Маху (Тест Machu Стандарт ISO 17872: 2007). Образцы погружали в раствор 5 % NaCl и 1 % 30%-ной перекиси водорода H_2O_2 в воде на 48 ч при температуре 23 °C. Затем образцы извлекали из раствора и высушивали. После снятия продуктов коррозии оценивали площадь пораженных участков образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура цинкового покрытия в исходном состоянии и после диффузионного отжига приведена на рис. 3.

Исследования показали, что в структуре цинкового покрытия до диффузионного отжига наблюдаются все основные фазы: Γ , δ , ζ , η . Фаза Γ растравливается и визуализируется как темная полоса шириной около 0,5 мкм между стальной основой и покрытием. Фаза δ – компактная, однородная, ее толщина постоянная – около 30 мкм. Она содержит 10,1 % Fe и 89,9 % Zn. Далее идет фаза ζ – дендритная пластинчатая, пористая, толщиной примерно 60 мкм. Она составляет почти половину всего по-

крытия, ее элементный анализ показал содержание 6,57 % Fe и 93,43 % Zn. Фаза η выравнивает поверхность покрытия и содержит 99,73 % Zn (рис. 3 а). Микроструктура покрытия после 5 мин диффузионного отжига представлена на рис. 3 б. В покрытии отчетливо различимы только 2 фазы: δ и ζ . Структура δ -фазы (10,8 % Fe, 89,2 % Zn) не изменилась. Строение ζ -фазы (6,54 % Fe и 93,46 % Zn) после отжига сильно изменяется. Она становится более пористой, разветвленной и теперь составляет примерно 70 % от толщины всего покрытия. После диффузионного отжига в структуре покрытия полностью отсутствует η -фаза покровного цинка. Микроструктура покрытия после 10 мин диффузионного отжига представлена на рис. 3 с. Граница между фазами δ и ζ становится практически не различима. Наблюдается увеличение размера пор, а также кристаллов структуры. Толщина δ -фазы уменьшилась до 10 мкм, данные анализа показали, что фаза δ содержит 9,53 % Fe и 90,47 % Zn. Около 90 % покрытия составила пористая, крупнокристаллическая ζ -фаза (6,49 % Fe и 93,51 % Zn). Как и на предыдущем образце, в структуре покрытия отсутствует η -фаза. Изменение распределения цинка по толщине покрытия в результате диффузионного отжига представлено на рис. 4.

Как известно, скачок концентрации соответствует изменению фазового состава покрытия. Анализ полученных кривых показал, что в исходном состоянии в покрытии присутствуют 3 фазы, им соответствуют 3 площадки с постоянной концентрацией цинка, соответствующей фазам δ , ζ и η . В результате диффузионного отжига при 500 °C в течение 5 мин сохраняются 3 площадки с постоянной концентрацией, однако первая концентрация соответствует δ -фазе, а две другие – ζ -фазе, η -фаза отсутствует. Произошло диффузионное перераспределение цинка по толщине покрытия. Концентрационные кривые после отжига с выдержкой в 10 мин имеют принципиально другой вид. Здесь мы наблюдаем только 2 концентрационные площадки, соответствующие δ - и ζ -фазам. Химическая неоднородность после этого режима минимальна, покрытие становится гомогенным.

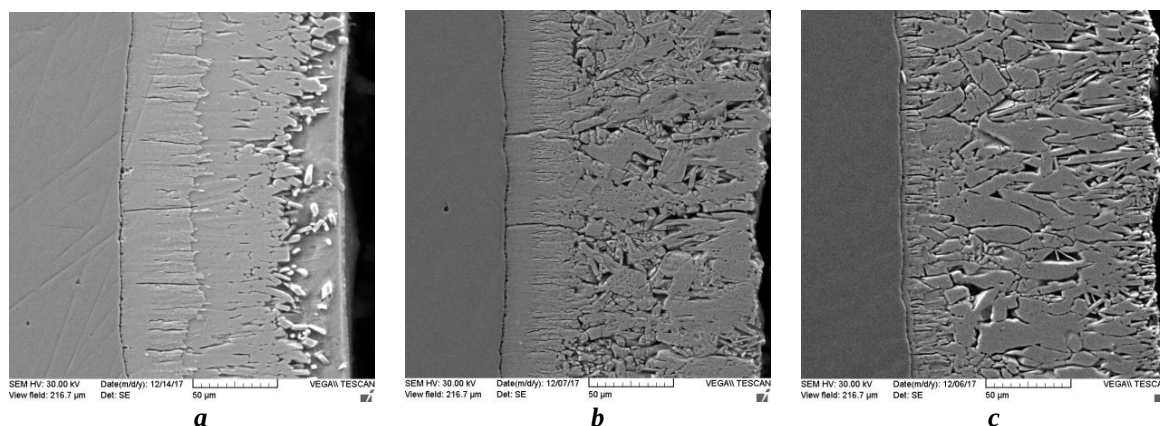


Рис. 3. Микроструктура цинкового покрытия при увеличении в $\times 1000$:

a – в исходном состоянии; **b** – отжиг 500 °C, 5 мин; **c** – отжиг 500 °C, 10 мин

Fig. 3. The microstructure of zinc coating when zooming in $\times 1000$:

a – in the initial state; **b** – annealing at 500 °C, 5 min.; **c** – annealing at 500 °C, 10 min.

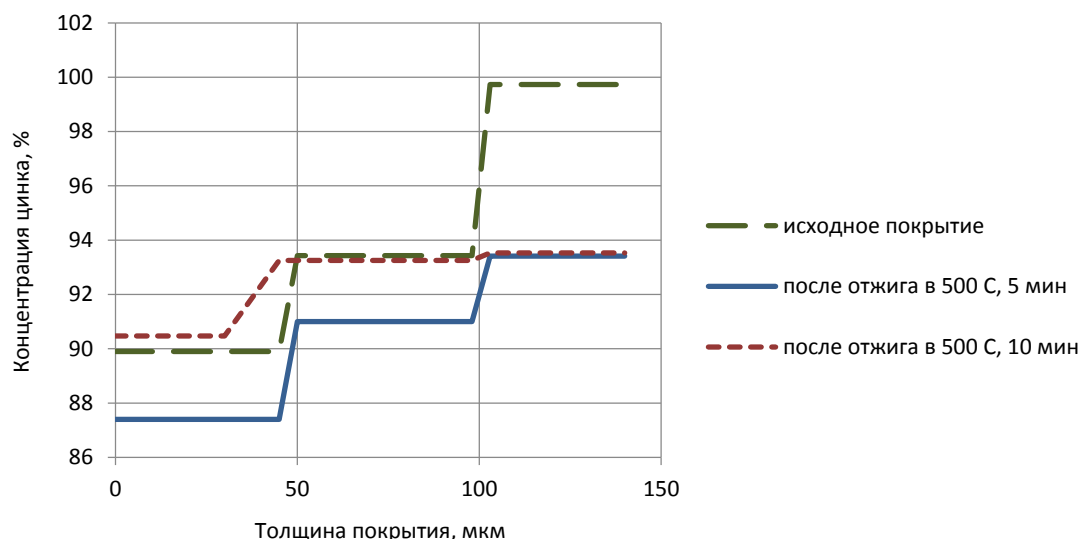


Рис. 4. Распределение цинка по толщине покрытия
Fig. 4. Zinc distribution according to the coating thickness

Микроструктура покрытия в исходном состоянии и после 5 мин диффузионного отжига при 600 °C представлена на рис. 5.

В микроструктуре покрытия после 5 мин отжига различимы только две фазы: плотная столбчатая δ и дендритная ζ . Структура δ -фазы теперь составляет около 50 % от толщины всего покрытия и содержит 8,83 % Fe и 91,18 % Zn. Фаза ζ оформляется в крупные равноосные кристаллы и составляет половину всего покрытия. Рентгеноспектральный анализ показал, что ζ -фаза содержит 8,61 % Fe и 91,40 % Zn (рис. 5 б).

Микроструктура покрытия после 10 мин диффузионного отжига при 600 °C претерпевает значительные изменения. Между стальной основой и покрытием становится явно различимой Γ -фаза, ее толщина достигает 5 мкм (рис. 5 с). Рентгеноспектральный анализ Γ -фазы показал около 30,78 % Fe и 68,64 % Zn. Толщина

δ -фазы (12,48 % Fe и 87,52 % Zn) не изменяется (порядка 50 %), однако она становится более плотной. Остальную часть покрытия составляет пористая дендритная ζ -фаза, содержащая 9,99 % Fe и 90,01 % Zn. Кристаллиты ζ -фазы имеют кубическую равноосную форму. Поры между кристаллитами имеют размеры, сопоставимые с размерами самих кристаллитов – до 25 мкм.

Изменение концентрации цинка по толщине покрытия в результате диффузионного отжига при 600 °C представлено на рис. 6.

Анализ концентрационных кривых показал, что наибольшее выравнивание химического состава покрытия происходит при режиме 600 °C – 5 мин. При выдержке 10 мин наблюдается формирование высокотемпературной Γ -фазы, что полностью соответствует диаграмме состояния Fe-Zn.

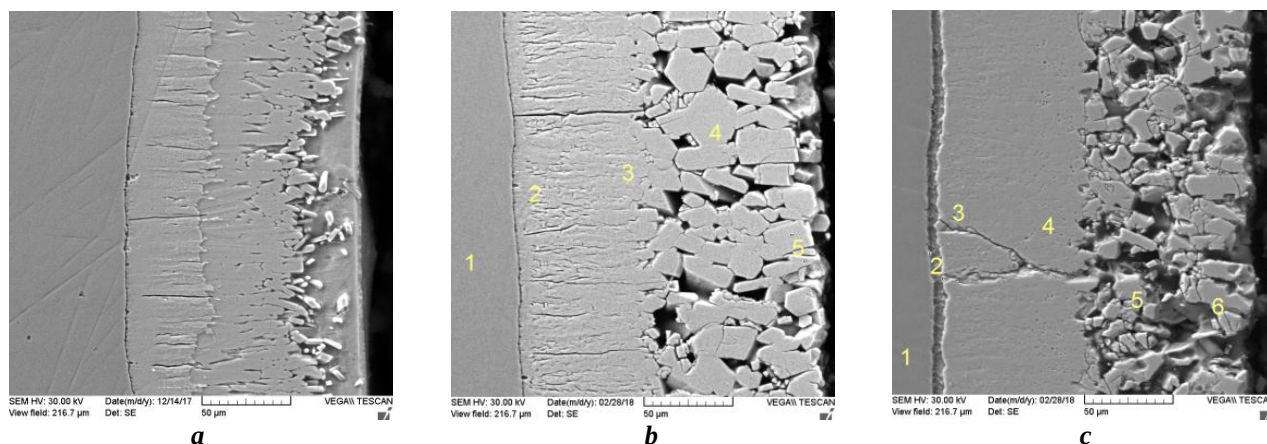


Рис. 5. Микроструктура цинкового покрытия при увеличении в $\times 1000$:
a – в исходном состоянии; **b** – отжиг 600 °C, 5 мин; **c** – отжиг 600 °C, 10 мин

Fig. 5. The microstructure of zinc coating when zooming in $\times 1000$:
a – in the initial state; **b** – annealing at 600 °C, 5 min.; **c** – annealing at 600 °C, 10 min.

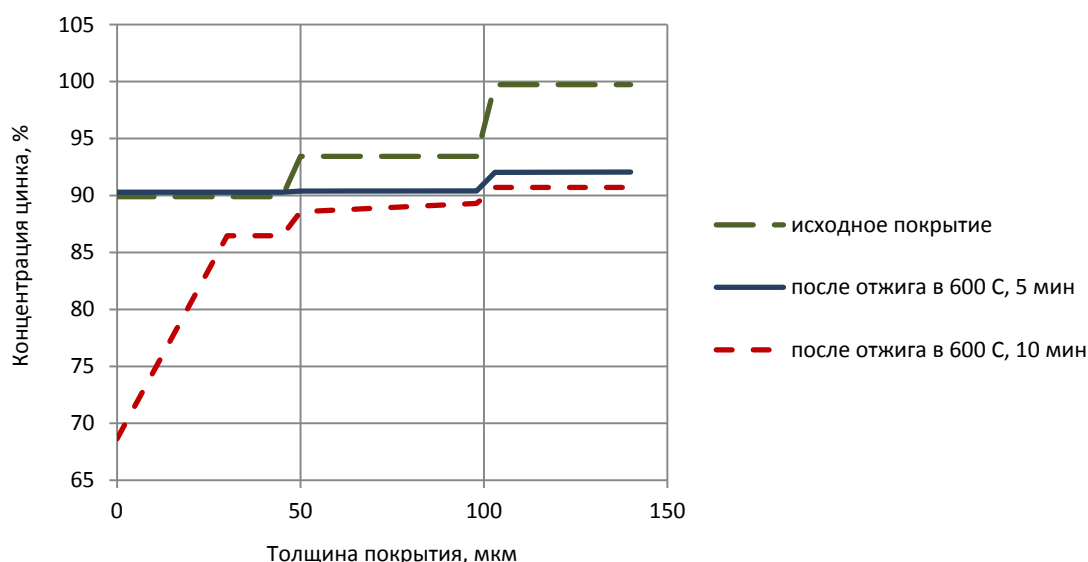


Рис. 6. Распределение цинка по толщине покрытия при диффузионном отжиге 600 °C
Fig. 6. Zinc distribution according to the coating thickness at the diffusion annealing at 600 °C

Таким образом, термическая обработка цинкового покрытия в виде диффузионного отжига приводит к активизации диффузионных механизмов. Начинается интенсивная взаимная диффузия цинка и железа, что приводит к изменению фазового состава покрытия и строения самих фаз. Так как целью диффузионного отжига являлось выравнивание химического состава покрытия, то можно выбрать два режима, обеспечивающих максимальную гомогенность покрытия. Это режимы 500 °C – 10 мин и 600 °C – 5 мин. Однако необходимо принять во внимание такие изменения структуры покрытия, как образование пустот и пор. Подобные структурные изменения непременно приводят к изменениям физико-механических характеристик покрытий и коррозионной стойкости.

Работоспособность стальных изделий с защитными покрытиями в агрессивных средах определяется физико-механическими свойствами поверхностных слоев. В связи с этим представляло интерес изучение свойств диффузионных цинковых слоев, образующихся в процессе отжига. Особенно важными характеристиками являются пористость и микротвердость. Пористость покрытия определяет его проницаемость для агрессивных сред. Микротвердость покрытия является показателем, определяющим эксплуатационные характеристики покрытия в средах, содержащих примеси песка, глины и других твердых веществ, в результате чего оцинкованное изделие подвергается совместному воздействию коррозионной среды и механическому износу.

Исследования показали, что средняя пористость цинкового покрытия до отжига составляет 2,5 %, размеры пор – 1–12 мкм, средний размер пор – 5 мкм. После отжига размер пор увеличивается, средняя пористость покрытия напрямую зависит как от времени выдержки, так и от температуры диффузионного отжига (рис. 7).

Анализ полученных данных показал, что с увеличением времени выдержки пористость покрытия увели-

чивается, причем при 500 °C примерно в 2 раза, а при 600 °C – в 4 раза. Увеличение пористости покрытия нежелательно, так как в процессе эксплуатации при окислении поверхностного слоя поры будут способствовать проникновению агрессивной среды вглубь покрытия.

Твердость является важной характеристикой физико-механических свойств цинковых и других покрытий. Величина микротвердости позволяет косвенно судить о других характеристиках покрытия – прочности, пластичности, хрупкости и др. Влияние диффузионного отжига на микротвердость покрытия показано на рис. 8. Микротвердость цинкового покрытия измеряли под нагрузкой на индентор 50 г.

Анализ полученной зависимости показал, что микротвердость зависит от времени выдержки, а именно с увеличением времени микротвердость уменьшается. Это объясняется увеличением пористости покрытия. На микротвердость влияет и температура отжига. При температуре отжига 500 °C падение твердости гораздо значительнее, чем при температуре 600 °C, хотя пористость покрытия больше при температуре 600 °C. Это можно объяснить тем фактом, что микроструктура покрытия после отжига 600 °C характеризуется наличием крупных плотных кристаллов ζ -фазы, в которые легко попасть индентором при измерении микротвердости, в то время как микроструктура покрытия после отжига при 500 °C представляет собой смесь крупных и тонких по-разному сориентированных кристаллитов ζ -фазы. В этом случае индентор оставляет отпечаток не точно в кристаллите, а в зоне между кристаллитами. Эти различия в строении являются определяющими при получении значений микротвердости.

Для исследования на коррозионную стойкость были взяты образцы в исходном состоянии и прошедшие диффузионный отжиг при температуре 500 °C, так как пористость покрытий при таком температурном режиме меньше. Результаты представлены в таблице 1.

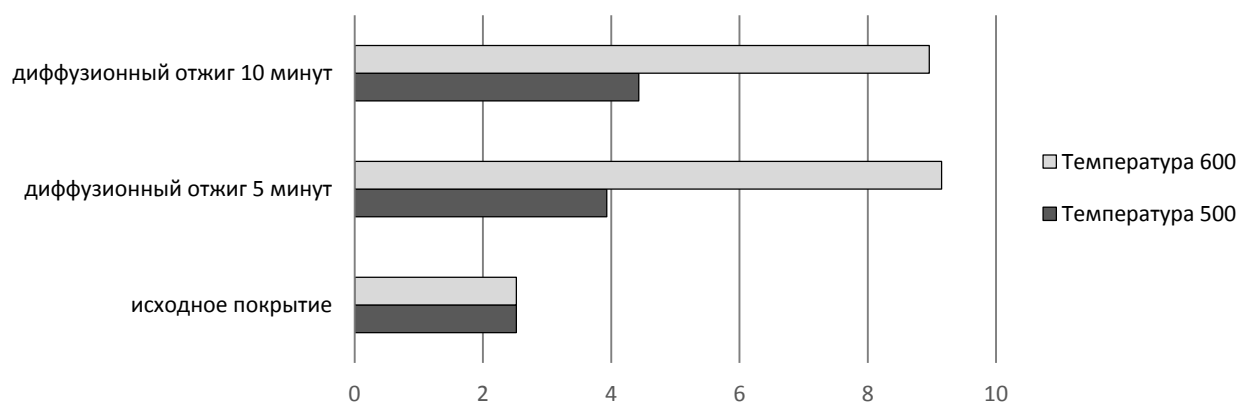


Рис. 7. Влияние режима отжига на пористость
Fig. 7. The influence of the annealing mode on the porosity

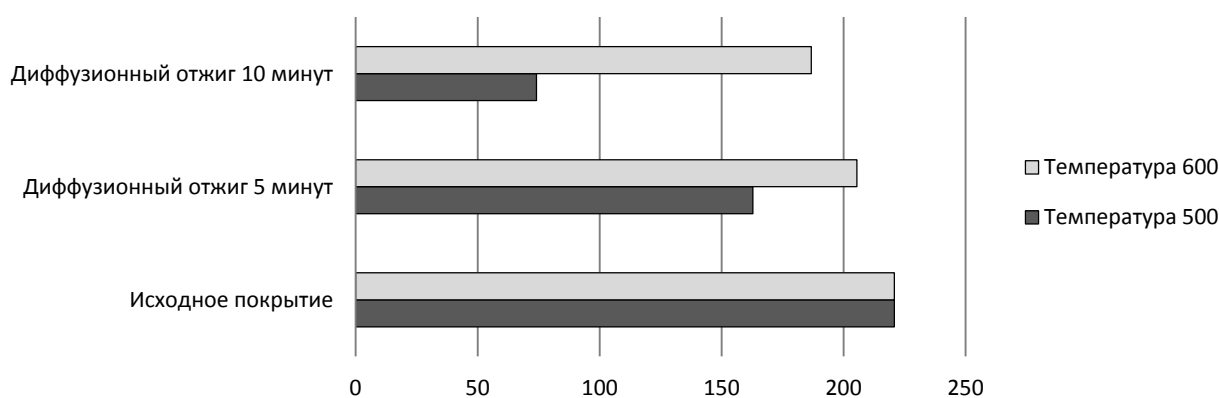


Рис. 8. Влияние режима отжига на микротвердость
Fig. 8. The influence of the annealing mode on the microhardness

Таблица 1. Коррозия, появившаяся на образцах, в процентном отношении
Table 1. Corrosion appeared on specimens, percentage

Образец	Коррозия, %
Исходный	30
500 °С – 5 мин	2
500 °С – 10 мин	15

Исследования показали, что после диффузионного отжига коррозионная стойкость интерметаллидного цинкового покрытия увеличивается в 2 раза при режиме 500 °С – 10 мин и в 15 раз при режиме 500 °С – 5 мин по сравнению с исходным покрытием. С увеличением времени выдержки увеличивается пористость покрытия, следовательно, возрастает проницаемость покрытия и уменьшается его коррозионная стойкость.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Таким образом, максимальную гомогенность покрытия обеспечивают режимы отжига 500 °С – 10 мин и 600 °С – 5 мин. Однако такие изменения структуры покрытия, как образование пустот и пор, приводят к изменению физико-механических характеристик покрытий и коррозионной стойкости. С увеличением времени выдержки пористость покрытия увеличивается при 500 °С примерно в 2 раза, а при 600 °С – в 4 раза.

Микротвердость покрытия уменьшается с увеличением времени выдержки и температуры. С учетом этих данных и результатов коррозионных испытаний из четырех проведенных режимов можно рекомендовать отжиг при температуре 500 °С и времени выдержки 5 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Березовская В.В., Чижов И.А. Цинковые покрытия. Структура, свойства, прогнозирование эксплуатационной надежности. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 136 с.
- Проскуркин Е.В. Защитные цинковые покрытия: сопоставительный анализ свойств, рациональные области применения // Технический альманах Оборудование. 2005. № 3. С. 66–71.
- Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
- Smith W.J., Goodwin F.E. Hot Dipped Coatings // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2017. P. 1–19. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09214-6.
- Kuklik V., Kudláček J. Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures. Amsterdam: Elsevier, 2016. 234 p. DOI: 10.1016/C2014-0-03512-5.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–.
- Проскуркин Е.В., Геловани В.А., Сонк А.Н., Петров И.В., Ярема И.П., Сухомлин Д.А. Цинковые покрытия – основные современные системы защиты труб от коррозии // Сталь. 2018. № 6. С. 32–37.
- Бондарева О.С., Таразанов И.В., Петрова К.Н. Исследование физико-механических и коррозионных свойств горячих цинковых покрытий на строительных профилях // Известия Самарского научного центра РАН. 2015. Т. 17. № 6-2. С. 397–401.
- Thierry D., Persson D., Le Bozec N. Atmospheric corrosion of zinc and zinc alloyed coated steel // Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. Elsevier, 2018. P. 55–78.
- Проскуркин Е.В., Поликарпов М.П., Петров И.В., Журавлев А.Ю., Сухомлин Д.А. Диффузионные цинковые покрытия для защиты труб и других металлоизделий // Сталь. 2016. № 4. С. 31–34.
- Biryukov A.I., Galin R.G., Zakharyevich D.A., Wassilkowska A.V., Batmanova T.V. The effect of the chemical composition of intermetallic phases on the corrosion of thermal diffusion zinc coatings // Surface and Coatings Technology. 2019. Vol. 372. P. 166–172.
- Проскуркин Е.В., Петров И.В., Журавлев А.Ю., Филиппова М.И., Пучков А.В., Большаков В.И., Сухомлин Д.А. Вопросы качества диффузионных цинковых покрытий в свете требований международного стандарта ISO/FDIS 17668:2015 // Сталь. 2016. № 10. С. 40–43.
- Бирюков А.И., Захарьевич Д.А., Галин Р.Г., Путилова А.В. Коррозионная стойкость термодиффузионных цинковых покрытий в средах горячего и холодного водоснабжения // Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 4. С. 7–13.
- Проскуркин Е.В., Сухомлин Д.А. Исследование коррозионной стойкости насосно-компрессорных труб с диффузионным цинковым покрытием в осложненных условиях газодобывающих скважин // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 5. С. 41–48.
- Сотсков Н.И. Термодиффузионное цинкование – эффективный метод антикоррозионной защиты высокопрочного крепежа. Методы контроля // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 9. С. 1066–1077. DOI: 10.32339/0135-5910-2019-9-1066-1076.
- Biryukov A., Zakharyevich D., Kolesnikov A., Batmanova T., Galin R., Wassilkowska A. A layer-by-layer analysis of the corrosion properties of diffusion zinc coatings // Archives of Metallurgy and Materials. 2020. Vol. 65. № 1. P. 99–102. DOI: 10.24425/amm.2019.131101.
- Петрова Л.Г., Тимофеева Г.Ю., Косачев А.В., Морщилов М.В. Повышение надежности коррозионной защиты стальных изделий с цинковыми покрытиями путем азотирования // Технология металлов. 2020. № 4. С. 27–34.
- Wang J.-Q., Wang S.-M., Liu H.-W., Zhao X.-J., Huang G.-X. Effect of heating temperature on microstructure and property of mechanical galvanized diffusion layer // Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment. 2018. Vol. 39. № 2. P. 125–131. DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2017-0444.
- Kania H., Sipa J. Microstructure characterization and corrosion resistance of zinc coating obtained on high-strength grade 10.9 bolts using a new thermal diffusion process // Materials. 2019. Vol. 12. № 9. P. 1400. DOI: 10.3390/ma12091400.
- Petrova L.G., Demin P.E., Barabanov S.I., Kosachev A.V. Application of diffusion techniques for formation of zinc coatings to improve corrosion resistance of structural steels // Polymer Science - Series D. 2017. Vol. 10. № 2. P. 179–184. DOI: 10.1134/S1995421217020162.
- Сенин А.В., Винник Д.А., Чернуха А.С., Забейворота Н.С. Физико-химические методы исследования материалов. Состав, структура. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2018. 119 с.

REFERENCES

- Berezovskaya V.V., Chizhov I.A. *Tsinkovye pokrytiya. Struktura, svoystva, prognozirovaniye ekspluatatsionnoy nadezhnosti* [Zinc coatings. Structure, properties, prediction of operational reliability]. Saarbrücken, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 136 p.
- Proskurkin E.V. Protective zinc coatings: comparative analysis of properties, rational applications. *Tekhnicheskyy almanakh Oborudovanie*, 2005, no. 3, pp. 66–71.
- Okulov V.V. *Tsinkovanie. Tekhnika i tekhnologiya* [Zinc plating. Technique and technology]. Moscow, Globus Publ., 2008. 252 p.
- Smith W.J., Goodwin F.E. Hot Dipped Coatings. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2017, pp. 1–19. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09214-6.
- Kuklik V., Kudláček J. *Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures*. Elsevier, 2016. 234 p. DOI: 10.1016/C2014-0-03512-5.

6. Lyakishev N.P., ed. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system* [State diagrams of binary metal systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. 3 vol.
7. Proskurkin E.V., Gelovani V.A., Sonk A.N., Petrov I.V., Yarema I.P., Sukhomlin D.A. Zinc coatings are the main modern pipe corrosion protection systems. *Stal'*, 2018, no. 6, pp. 32–37.
8. Bondareva O.S., Tarazanov I.V., Petrova K.N. Study of the physicomechanical and corrosion properties of hot-dip zinc coatings on the construction profiles. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy Akademii nauk*, 2015, vol. 17, no. 6-2, pp. 397–401.
9. Thierry D., Persson D., Le Bozec N. Atmospheric corrosion of zinc and zinc alloyed coated steel. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier, 2018, pp. 55–78.
10. Proskurkin E.V., Polikarpov M.P., Petrov I.V., Zhuravlev A.Yu., Sukhomlin D.A. Diffusion galvanized coatings for protection of pipes and other metal products. *Stal'*, 2016, no. 4, pp. 31–34.
11. Biryukov A.I., Galin R.G., Zakharyevich D.A., Wassilkowska A.V., Batmanova T.V. The effect of the chemical composition of intermetallic phases on the corrosion of thermal diffusion zinc coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 372, pp. 166–172.
12. Proskurkin E.V., Petrov I.V., Zhuravlev A.Yu., Filippova M.I., Puchkov A.V., Bolshakov V.I., Sukhomlin D.A. Quality issues of the zinc diffusion coatings in view of the international standard ISO/FDIS 17668:2015. *Stal'*, 2016, no. 10, pp. 40–43.
13. Biryukov A.I., Zakharyevich D.A., Galin R.G., Putilova A.V. Corrosion resistance of thermodiffusion zinc coatings in media hot and cold water supply. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity*, 2016, no. 4, pp. 7–13.
14. Proskurkin E.V., Sukhomlin D.A. Investigation of corrosion resistance of tubing with diffusion zinc coating in complicated conditions of gas production wells. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no. 5, pp. 41–48.
15. Sotskov N.I. Thermo-diffusion galvanizing – an effective method of anticorrosion protection of high-strength fasteners. Methods of control. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii*, 2019, vol. 75, no. 9, pp. 1066–1077. DOI: 10.32339/0135-5910-2019-9-1066-1076.
16. Biryukov A., Zakharyevich D., Kolesnikov A., Batmanova T., Galin R., Wassilkowska A. A layer-by-layer analysis of the corrosion properties of diffusion zinc coatings. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 99–102. DOI: 10.24425/amm.2019.131101.
17. Petrova L.G., Timofeeva G.Yu., Kosachev A.V., Morshchilov M.V. Improving the reliability of corrosion protection of steel products with zinc coatings by nitriding. *Tekhnologiya metallov*, 2020, no. 4, pp. 27–34.
18. Wang J.-Q., Wang S.-M., Liu H.-W., Zhao X.-J., Huang G.-X. Effect of heating temperature on microstructure and property of mechanical galvanized diffusion layer. *Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2018, vol. 39, no. 2, pp. 125–131. DOI: 10.13289/j.issn.1009-6264.2017-0444.
19. Kania H., Sipa J. Microstructure characterization and corrosion resistance of zinc coating obtained on high-strength grade 10.9 bolts using a new thermal diffusion process. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 9, p. 1400. DOI: 10.3390/ma12091400.
20. Petrova L.G., Demin P.E., Barabanov S.I., Kosachev A.V. Application of diffusion techniques for formation of zinc coatings to improve corrosion resistance of structural steels. *Polymer Science - Series D*, 2017, vol. 10, no. 2, pp. 179–184. DOI: 10.1134/S1995421217020162.
21. Senin A.V., Vinnik D.A., Chernukha A.S., Zabeyvorota N.S. *Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya materialov. Sostav, struktura* [Physicochemical methods of materials research. Composition, structure]. Chelabinsk, YuUrGU Publ., 2018. 119 p.

Changing the structure and properties of hot-dip zinc coatings using diffusion annealing

© 2020

Anna A. Rodina¹, student

Olga S. Dobychina, postgraduate student

Olga S. Bondareva^{*2}, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair of Metal Technology and Aircraft Materials Science

Samara University, Samara (Russia)

*E-mail: osbond@yandex.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6868-2920>²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4273-2483>

Abstract: Zinc coatings are widely used to protect steel goods from corrosion. The physics of methods of zinc applying to steel determines the coating morphology. Hot-dip zinc and thermodiffusion coatings are produced on steel by a diffusion mechanism and contain intermetallic phases according to the Fe-Zn diagram; however, they have different phase morphology, corrosion resistance, and consequently, different operating corrosive media. Thermodiffusion coatings have the highest corrosion resistance. However, their applying technique imposes a restraint on the dimensions of goods due to the small size of a chamber, and it requires much more time (several hours) compared to hot-dip zinc coatings applying for several minutes. In this respect, the authors suggest using the diffusion annealing of hot-dip galvanized goods to produce the entire intermetallic structure of the coating. The goal of the paper was to study the influence of the diffusion annealing modes on the microstructure and properties of hot-dip zinc coatings. The study showed the changes in the microstructure and elemental composition of the zinc coating phases as the result of soaking at the temperatures of 500 and 600 °C

for 5 and 10 minutes. The authors researched the influence of annealing modes on the porosity of a coating and its microhardness. The coatings were quickly tested for corrosion resistance in the initial state and after thermal treatment. As a result of diffusion annealing, zinc coating becomes completely intermetallic, more homogeneous; its chemical composition becomes uniform. The study identified that to obtain the balance of physical-mechanical and technological properties, it is recommended to use the diffusion annealing mode with a temperature of 500 °C and soaking in a furnace for 5 minutes.

Keywords: hot-dip zinc coating; zinc coating; diffusion annealing; microstructure; porosity; microhardness; annealing temperature; corrosion resistance.

Acknowledgements: The paper was written on the reports of the participants of the IX International School of Physical Materials Science (SPM-2019) with elements of a scientific school for young adults, Togliatti, September 9–13, 2019.

For citation: Rodina A.A., Dobychina O.S., Bondareva O.S. Changing the structure and properties of hot-dip zinc coatings using diffusion annealing. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2020, no. 4, pp. 25–33. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-4-25-33.