

Оригинальная статья

УДК 669.58: 621.45.038.72

DOI: 10.57070/2304-4497-2024-4(50)-120-128

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РАСПЛАВЕ ТЕХНИГАЛЬВА

© 2024 г. О. С. Бондарева

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, 34)

Аннотация. При горячем цинковании так называемых «реактивных» сталей, содержащих около 0,1 % (по массе) кремния, наблюдается образование цинкового покрытия разной толщины и оттенка. Для контроля толщины цинкового покрытия на сталях широко используется технология Технигальва, представляющая собой микролегирование расплава цинка никелем в количестве 0,05 % (по массе). Несмотря на популярность рассматриваемой технологии, в некоторых случаях на поверхности покрытия образуются дефекты в виде налипших «крупинок». Целью настоящей работы было исследование структуры и фазового состава дефектов покрытия, образующихся в расплаве цинка с микродобавками никеля, а также анализ причин возникновения и поиск способов предотвращения их образования. Микроструктуру покрытия в области дефектов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Показано, что качественное покрытие состоит из стандартных интерметаллических Γ -, δ - и ζ -фаз, покрытых твердым раствором цинка η -фазой. В области дефекта в η -фазе наблюдаются включения правильной геометрической формы, расположение и размеры которых говорят о том, что они налипают на покрытие в момент извлечения изделия из расплава. Идентификацию фазового состава включений проводили с помощью EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) и EBSD (Electron backscatter diffraction) анализов. Установлено, что включения представляют собой ζ -фазу (изоморфную FeZn_{13}), содержащую около 0,8 % (по массе) никеля. Показано, что основными причинами образования дефекта «крупинки» является появление в расплаве плавающих частиц отхода-дросса, вызванных загрязнением расплава цинка железом, а также локальное превышение рекомендуемой концентрации никеля. Предложены способы предотвращения дефектов рассматриваемого вида при горячем цинковании.

Ключевые слова: горячее цинкование, цинковое покрытие, дросс, интерметаллид, Технигальва, система Fe – Zn – Ni, EDS-анализ, EBSD-анализ

Для цитирования: Бондарева О.С. Исследование структуры поверхностных дефектов цинкового покрытия, образующихся в расплаве Технигальва. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2024;(4(50)):120–128. [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-4\(50\)-120-128](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-4(50)-120-128)

Original article

STUDY OF THE STRUCTURE OF ZINC COATING SURFACE DEFECTS FORMED IN THE TECHNIGALVA MELT

© 2024 O. S. Bondareva

Samara National Research University (34 Moskovskoe route, Samara, 443086, Russian Federation)

Abstract. During hot-dip galvanizing of so-called "reactive" steels containing about 0.1 % (by weight) of silicon, the formation of a zinc coating is observed. To control the thickness of the zinc coating on steels, the Technigalva technology is widely used, which is the microalloying of the zinc melt with nickel in an amount of 0.05 % (by weight). Despite the popularity of the technology in question, in some cases defects form on the surface of the coating in the form of a stuck "grain". The purpose of this work was to study the structure and phase composition of zinc coating defects formed in a zinc melt with nickel microadditives, as well as to analyze the causes of their

occurrence and find ways to prevent their formation. The microstructure of the coating in the area of defects was studied using a scanning electron microscopy. It is shown that the high-quality coating consists of standard intermetallic G-, δ - and ζ -phases, coated with a solid zinc solution with the n-phase. In the area of the defect in the n-phase, inclusions of regular geometric shape are observed, the location and dimensions of which indicate that they adhere to the coating at the moment of attraction of the product from the melt. The identification of the phase composition of inclusions was carried out using EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) and EBSD (Electron backscatter diffraction) analysis. It was found that the inclusions are a ζ -phase (isomorphic to FeZn_{13}), containing about 0.8% (by weight) nickel. It is shown that the main causes of the formation of the "grain" defect are the appearance of floating waste particles in the melt caused by contamination of the zinc melt with iron, as well as a local excess of the recommended nickel concentration. Methods of preventing defects of the considered type of species during hot galvanizing are proposed.

Keywords: Hot-dip galvanizing, zinc coating, dross, intermetallic compounds, Technigalva, Fe – Zn – Ni system, EDS-analysis, EBSD-analysis

For citation: Bondareva O.S. Study of the structure of zinc coating surface defects formed in the Technigalva melt. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2024;(4(50)):120–128. (In Russ.) [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-4\(50\)-120-128](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-4(50)-120-128)

Введение

Особенности горячего цинкования кремний-содержащих сталей изучены довольно глубоко. Кремний, присутствующий в сталях, оказывает значительное влияние на взаимную диффузию железа и цинка, определяет морфологию и толщину основных интерметаллических фаз покрытия [1]. Предложено несколько успешных способов контроля реактивности кремния при горячем цинковании [2]. Одним из таких способов является легирование цинкового расплава микродобавками никеля – процесс Technigalva. Он оказался эффективным для «реактивных» сталей, содержащих около 0,1 % (здесь и далее по массе) кремния, на которых цинковое покрытие имеет большую разнотолщинность [3; 4]. При использовании этой технологии микродобавка никеля в ванну от 0,05 до 0,06 % позволяет получать равномерную толщину покрытия на рассматриваемых сталях [5; 6]. Никель выступает диффузионным барьером и блокирует влияние кремния на толщину покрытия [7 – 9].

Разработчики технологии особое внимание уделяют верхнему пределу содержания никеля в ванне, показывая, что при содержании никеля более 0,06 % начинается интенсивное образование донного отхода-дросса, представляющего $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Fe}$ интерметаллид (Γ_2 -фазу). В этот отход уносится значительное количество никеля, так как его содержание в дрессе достигает 3 – 5 %. Есть данные о влиянии концентрации никеля в ванне цинкования на размеры частиц дросса. Отмечается, что по мере увеличения концентрации никеля выше 0,07 % форма дисперсной фазы меняется от удлиненных прямоугольных частиц до глобулярных полигональных частиц [10]. Изучены структура и химический состав интерметаллических фаз дросса, образу-

ющихся при температуре 450 °С в цинковых ваннах, содержащих 0 – 0,1% никеля, а также термодинамические условия их образования [11 – 13]. В работе [14] была построена подрешеточная модель Γ_2 -фазы и предпринята попытка анализа области ее гомогенности. Хронология исследования тройной системы $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Fe}$ наиболее полно представлена в работе [15].

Для учета влияния кремния, содержащегося в сталях, на фазовые превращения, происходящие при образовании покрытия, были предприняты попытки построения изотермического разреза четвертичной фазовой диаграммы $\text{Zn} - \text{Fe} - \text{Ni} - \text{Si}$ при температуре 450 °С с 93 % (атом.) Zn. Четвертичное соединение не было установлено, но были уточнены области гомогенности основных фаз [16]. Следует отметить, что практически все легирующие элементы цинкового расплава, формирующие интерметаллиды с железом, участвуют в образовании дросса [17; 18]. При многокомпонентной системе механизмы образования дросса усложняются, небольшие частицы дросса могут не оседать на дно, поэтому требуется уточнение предельных концентраций легирующих элементов в ваннах цинкования [19 – 21].

На сегодняшний день рекомендация по предельному содержанию никеля в цинковой ванне базируется на тройной диаграмме $\text{Zn} - \text{Ni} - \text{Fe}$ как точка равновесия жидкости, ζ - и Γ_2 -фаз, которая составляет 0,06 % [22]. При содержании никеля в ванне менее 0,05 % на покрытии часто образуются дефекты в виде налипших «крупинок», которые могут представлять собой частицы дросса, не осевшие на дно ванны [23].

Целью настоящей работы было исследование структуры и фазового состава дефектов цинкового покрытия в виде «крупинки», образующихся в расплаве цинка с микродобавками никеля, а

также анализ причин возникновения и поиск способов предотвращения рассматриваемого дефекта.

Методы исследования и оборудование

Для исследования были отобраны образцы изделий из стали марки СтЗпс с содержанием кремния 0,12 %, оцинкованные в расплаве Технигальва Zn – 0,05 % Ni, с дефектами покрытия в виде «крупинки». Перед цинкованием сталь обезжировали в 20 %-ом растворе NaOH, травили в 10 %-ом растворе HCl, флюсовали в растворе соли $ZnCl_2/NH_4Cl$ и сушили при температуре 100 °С. Цинковый расплав был легирован с помощью никелевых таблеток, содержащих никелевый порошок, специальный флюс, способствующий растворению оксидной пленки, и специальный воск, воспламеняющийся при контакте с расплавом и обеспечивающий локальное повышение температуры [24; 25]. Химический состав ванны определялся на оптикоэмиссионном анализаторе Foundry-Master XPR по результатам измерений пяти проб расплава. Уточнено, что расплав цинка в ванне содержал 0,045 % никеля. Горячее цинкование проводили при стандартной температуре 450 °С и времени погружения 4 мин.

Для выявления микроструктуры были изготовлены шлифы, которые травили 4 %-ым раствором HNO_3 в спирте. Структуру покрытия исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN LYRA 3 GMH с системой EBSD AZtecHKL и EDS-детектором энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа INCAx-act. Для EBSD анализа шлифы подвергали ионной полировке на установке LINDA SEMPRep 2. Тип кристаллической решетки определяли методом дифракции отраженных элек-

тронов (EBSD), заключающемся в расшифровке картин Кикучи (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0,5 нА, угол наклона образца 70°, время экспозиции 1 с/кадр). Полученную с образца информацию сравнивали со встроенными базами данных для идентификации фаз. Метод дифракции отраженных электронов (EBSD-анализ) успешно используется для идентификации фаз и включений в различных многокомпонентных системах [26].

Обсуждение результатов

Исследования показали, что дефект «крупинки» на покрытии расположен только на той стороне изделия, которая обращена вверх при подъеме изделия из расплава. Этот факт позволяет предположить, что в расплаве присутствуют плавающие частицы, которые могут налипать на покрытие при извлечении. Для подтверждения этой версии исследовали микроструктуру покрытия в поперечном сечении.

Установлено, что цинковое покрытие без дефекта «крупинки» состоит из основных железо-цинковых фаз, обычно образующихся при температуре цинкования 450 °С (Г-фаза в виде тонкой темной полосы на границе со стальной основой; плотная δ -фаза; разветвленная ζ -фаза) [27]. Интерметаллические слои покрыты цинком – η -фазой, которая выравнивает толщину покрытия за счет поверхностного натяжения жидкого металла. Толщина слоя составляет около 100 мкм (рис. 1, а). Толщина покрытия в области дефекта «крупинки» достигает 400 – 500 мкм. В микроструктуре покрытия наблюдаются все основные фазы. Однако сверху ζ -фазы расположен наплыв, представляющий собой η -фазу с включениями правильной геометрической формы (рис. 1, б).

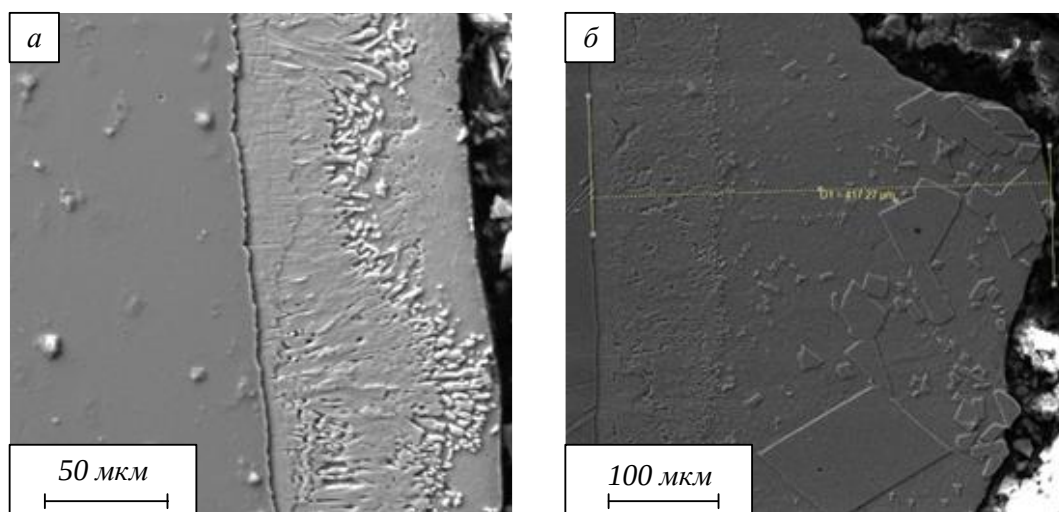


Рис. 1. СЭМ-фотография структуры цинкового покрытия без дефектов (а) и с дефектом «крупинка» (б)
Fig. 1. SEM photograph of the structure of zinc coating without defects (a) and with a «grain» defect (б)

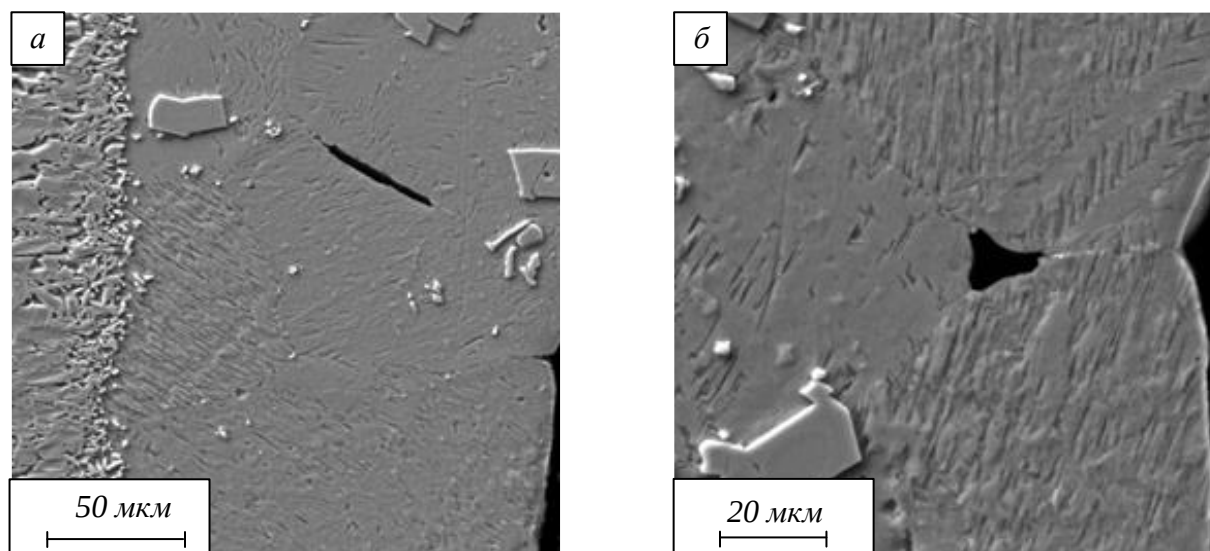


Рис. 2. Микроструктура η -фазы с усадочными порами
Fig. 2. Microstructure of the η -phase with shrinkage pores

В местах наплыва хорошо видны границы зерен η -фазы, имеющей равноосную структуру (рис. 2). Это указывает на то, что поверхностный слой покрытия формируется в условиях сравнительно медленного охлаждения. Размеры зерна η -фазы составляют от 60 до 150 мкм. В покрытии наблюдаются единичные усадочные поры, расположенные по границам зерен размерами до 50 мкм (рис. 2, а) или в месте соединения трех зерен размерами 15×15 мкм (рис. 2, б). Размеры включений в η -фазе составляют от 5 до 400 мкм. Они расположены обособленно от интерметаллических фаз и со всех сторон окружены η -фазой. Такой размер кристаллитов говорит о том, что они зарождаются и растут в расплаве цинка, а не при кристаллизации покрытия. Во время извлечения стальных изделий из расплава частицы налипают на формирующееся покрытие, вокруг частиц за счет поверхностного натяжения расплава образуется локальное утолщение η -фазы.

Карты распределения примесных элементов цинкового расплава (железа и никеля) в поперечном сечении цинкового покрытия показаны на рис. 3.

Распределение железа в покрытии визуализируется контрастно. В η -фазе железо практически отсутствует, в кристаллитах включений его количество сопоставимо с интерметаллическими слоями покрытия.

Карта распределения никеля не так контрастна, тем не менее, очевидно, что никель активно диффундирует во все слои покрытия и участвует в формировании всех фаз. Результаты количественного рентгеноспектрального микроанализа представлены на рис. 4.

Установлено, что при концентрации никеля в расплаве 0,045 % содержание его в ζ -фазе покрытия на порядок больше (до 0,45 %), а в кристаллитах налипших включений концентрация никеля достигает 0,8 %, содержание железа 4,11 – 5,78 %, остальное цинк. Концентрация никеля в δ - и η -фазах находится в том же диапазоне, что и в цинковом расплаве (около 0,05 %).

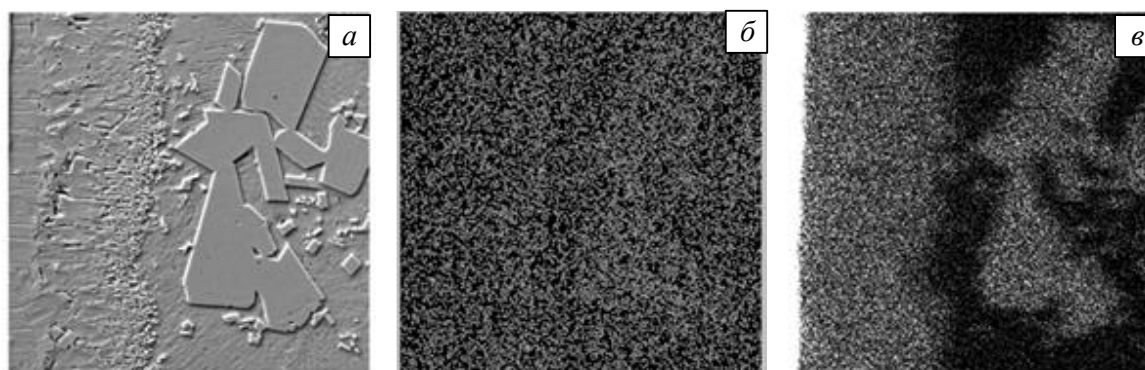


Рис. 3. Результаты картирования в поперечном сечении дефектной области покрытия:
а – электронное изображение; б и в – распределение никеля и железа
Fig. 3. Results of mapping in the cross-section of the defective area of the coating:
а – electron image; б and в – nickel and distribution iron

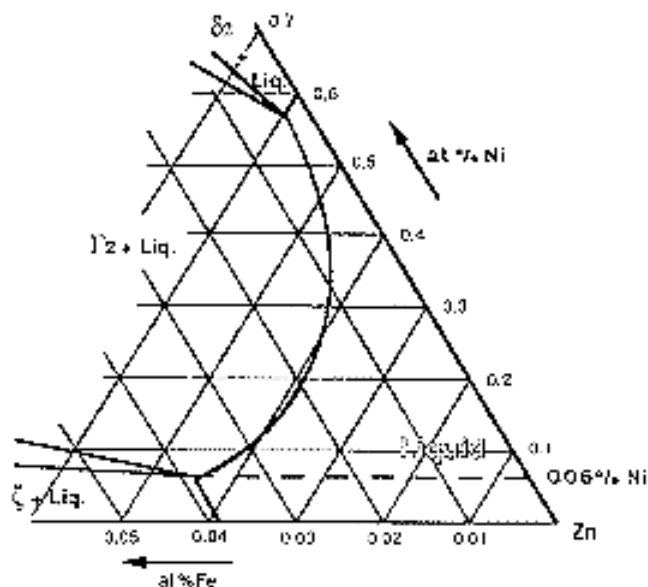


Рис. 6. Угол диаграммы системы Fe – Zn – Ni при температуре 450 °C [22]
 Fig. 6. The angle of the Fe – Zn – Ni system diagram at temperature at 450 °C [22]

цинка при температуре 450 °C, если содержание никеля в расплаве составляет 0,045 % (атом.), а содержание железа – более 0,04 % (атом.) (рис. 6). Использование микродобавок никеля ужесточает требования к контролю загрязнения расплава железом.

Если никель вводится в расплав в виде порошка или порошковой лигатуры, то возможно локальное перенасыщение никелем области вокруг каждой частицы никеля. Следовательно, она может являться центром начала кристаллизации частиц Ni – Zn – Fe дросса. Известно, что ζ-фаза образуется в ванне с содержанием никеля менее 0,06 %. При содержании никеля в ванне более 0,09 % интерметаллическая фаза дросса в основном представляет собой Γ₂-фазу. В ваннах, содержащих 0,06 – 0,09 % никеля, присутствуют как ζ-фаза, так и Γ₂-фаза [29 – 31].

Предложено кратковременно повысить температуру расплава для растворения плавающих в расплаве интерметаллидов. Диссоциация Ni – Zn – Fe дросса происходит при нагреве выше 480 °C. В производственных условиях повышение температуры расплава до 480 °C с перемешиванием и выдержкой в течение 60 мин позволило усреднить его химический состав. В результате рассматриваемый дефект был устранен.

Выводы

Исследование структуры дефекта цинкового покрытия «крупинки» показало, что он состоит из покрывного цинка (η-фаза) с налипшими включениями (5 – 400 мкм) кристаллов правильной геометрической формы, которые со всех сторон окружены η-фазой.

Комплексный EDS + EBSD анализ позволил идентифицировать интерметаллические вклю-

чения ζ-фазы, содержащей около 0,8 % никеля, 4,11 – 5,78 % железа, остальное цинк, соответствующую интерметаллиду FeZn₁₃ с моноклинной кристаллической решеткой.

Основными причинами образования кристаллитов в расплаве являются загрязнение расплава цинка железом (более 0,04 %), локальное превышение концентрации никеля (более 0,06 %), а также неравномерное распределение порошка никеля в расплаве.

Для предотвращения дефекта покрытия «крупинки» рекомендуется следить за содержанием железа в расплаве, регулярно проводить очистку ванны от донного дросса, а также добиваться максимально равномерной концентрации никеля по объему ванны с помощью выдерживания расплава при повышенной (480 °C) температуре с перемешиванием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Che C. et al. Role of silicon in steels on galvanized coatings. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2009;22(2):138–145. [https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60081-2](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60081-2)
2. Tang N.-Y. Control of Silicon Reactivity in General Galvanizing. *J. Phs Eqil and Diff.* 2008;29(4):337–344. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9321-0>
3. Kong G. et al. Review on progress of technigalva. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2001;13:223–225.
4. Kania H. et al. Development of Bath Chemical Composition for Batch Hot-Dip Galvanizing – A Review. *Materials*. 2020;13(18):4168. <https://doi.org/10.3390/ma13184168>

5. Lewis G.P., Pedersen J.G. *Optimizing The Nickel-Zinc Process for Hot Dip Galvanizing*. 2000:8.
6. He Z.-R. et al. Comparative on microstructure and properties of Zn and Zn-0.05Ni alloy coatings by hot-tip galvanizing. *Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment*. 2013;34:152–156.
7. Shibli S.M.A., Manu R., Dilimon V.S. Effect of nickel-rich barrier layer on improvement of hot-dip zinc coating. *Applied Surface Science*. 2005;245(1-4):179–185.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.007>
8. Lee H.-J., Kim J.-S. Effect of Ni addition in zinc bath on formation of inhibition layer during galvannealing of hot-dip galvanized sheet steels. *Journal of Materials Science Letters*. 2001;20(10):955–957.
<https://doi.org/10.1023/A:1010953505679>
9. Bondareva O.S., Rosenstein E.O., Dobychna O.S. Effect of a 0.05 % Nickel Addition to Zinc Melt on the Mutual Diffusion Coefficient of Iron and Zinc in the Formation of a Zinc Coating. *J. Surf. Investig.* 2023;17(6):1282–1286.
<https://doi.org/10.1134/S102745102306006X>
10. Chen Z.W. et al. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing. *JOM*. 1992;44(1):22–26.
<https://doi.org/10.1007/BF03222746>
11. Chen W. Dross Phases Formed in Galvanizing Baths Containing (0-0.1 wt%, Nickel at 450°C. *ISI International*. 1993;33:307–312.
12. Perrot P., Reumont G. Thermodynamic description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths. *JPE*. 1994;15(5):479–482.
<https://doi.org/10.1007/BF02649398>
13. Tang N.-Y. An alternative description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths. *JPE*. 1995;16(2):110–112.
<https://doi.org/10.1007/BF02664847>
14. Tang N.-Y., Su X., Toguri J.M. Experimental study and thermodynamic assessment of the Zn – Fe – Ni system. *Calphad*. 2001;25(2):267–277.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00048-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00048-7)
15. Bochvar N., Rokhlin L. Iron – Nickel – Zinc. *Springer Materials*. 2009;337–351.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-70890-2_17
16. Xuping Su et al. The zinc-rich corner of the Zn-Fe-Ni-Si quaternary system at 450 °C. *Journal of Phase Equilibria*. 2002;23(5):424–431.
<https://doi.org/10.1361/105497102770331370>
17. Khaliq A. et al. Iron Intermetallic Compounds (IMCs) Formation Mechanism in the Molten Aluminium Zinc (Al-Zn) Coating Alloy. *Teh. vjesn.* 2024;31(2):460–465.
<https://doi.org/10.17559/TV-20230523000660>
18. Konishi T. et al. Structural and Mechanical Characterizations of Top Dross in a Molten Zinc Bath. *ISI Int.* 2021;61(3):937–944.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJIN T-2020-487>
19. Chu R. et al. Fundamental research on recovering metals from hot-dip Zn – Al – Mg dross by supergravity separation. *J. Iron Steel Res. Int.* 2023;30(7):1324–1333.
<https://doi.org/10.1007/s42243-023-00989-3>
20. Liu Q. et al. Hot-Dip Galvanizing Process and the Influence of Metallic Elements on Composite Coatings. *J. Compos. Sci.* 2024;8(5):160.
<https://doi.org/10.3390/jcs8050160>
21. Bellini C. et al. Bath chemical composition influence on intermetallic phases damage in hot dip galvanizing. *Procedia Structural Integrity*. 2022;39:574–581.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.03.131>
22. Reumont G., Perrot P., Foct J. Fractal evaluation of liquidus in the Fe-Zn-Ni system at 450 C. *J Mater Sci Lett.* 1992;11(23):1611–1613.
<https://doi.org/10.1007/BF00740849>
23. Marder A.R., Goodwin F.E. Defect identification and remediation in zinc coated steel sheet. *The Metallurgy of Zinc Coated Steels. Elsevier*. 2023:507–541. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99984-7.00001-4>
24. Пат. 2647066 C1 USA Таблетка для горячего цинкования металлических изделий (варианты) способ ее подготовки / Я.М. Туровский, А.М. Туровский; опубл. 13.03.2018; бюл. № 8.
25. Bondareva O.S., Turovsky A.M., Turovsky Y.M. Application of Nickel Tablets in Hot-Dip Galvanizing for Silicon and Phosphorus Steel Reactivity Control. *MSF*. 2020;992:689–694.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.689>
26. Ånes H. Characterizing minor phases in engineering alloys with averaging and dictionary indexing of EBSD patterns. In: *Proceedings of the European Microscopy Congress 2020. Royal Microscopical Society*. 2021.
<https://doi.org/10.22443/rms.emc2020.1441>
27. Han K. et al. Experimental determination of phase diagram in the Zn – Fe binary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;737:490–504.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.320>
28. Reumont G., Perrot P., Foct J. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn – 0.1 % Ni bath. *Journal of materials science*. 1998;33:4759–4768.
29. Reumont G., De Figueiredo R.S., Foct J. Structural comparison between the Γ_2 -FeZn₄ compound obtained by mechanical alloying and the

- Γ_2 – $\text{Fe}_6\text{Ni}_5\text{Zn}_{89}$ galvanizing dross. *Journal of Materials Science Letters*. 1999;18(22):1879–1882.
<https://doi.org/10.1023/A:1006628112732>
30. Bondareva O.S. et al. EDS + EBSD Phase Analysis of the Zinc Coating Formed on Steel in a Melt with Nickel Microadditives. *J. Surf. Investig.* 2022;16(6):1069–1073.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022060064>
 31. Su X., Tang N.-Y., Toguri J.M. Thermodynamic evaluation of the Fe – Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;325(1-2):129–136. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01273-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01273-7)
- ### REFERENCES
1. Che C. et al. Role of silicon in steels on galvanized coatings. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2009;22(2):138–145.
[https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60081-2](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60081-2)
 2. Tang N.-Y. Control of Silicon Reactivity in General Galvanizing. *J. Phs Eqil and Diff.* 2008;29(4):337–344.
<https://doi.org/10.1007/s11669-008-9321-0>
 3. Kong G. et al. Review on progress of technigalva. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2001;13:223–225.
 4. Kania H. et al. Development of Bath Chemical Composition for Batch Hot-Dip Galvanizing – A Review. *Materials*. 2020;13(18):4168.
<https://doi.org/10.3390/ma13184168>
 5. Lewis G.P., Pedersen J.G. *Optimizing The Nickel-Zinc Process for Hot Dip Galvanizing*. 2000:8.
 6. He Z.-R. et al. Comparative on microstructure and properties of Zn and Zn-0.05Ni alloy coatings by hot-tip galvanizing. *Cailiao Rechuli Xuebao/Transactions of Materials and Heat Treatment*. 2013;34:152–156.
 7. Shibli S.M.A., Manu R., Dilimon V.S. Effect of nickel-rich barrier layer on improvement of hot-dip zinc coating. *Applied Surface Science*. 2005;245(1-4):179–185.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.007>
 8. Lee H.-J., Kim J.-S. Effect of Ni addition in zinc bath on formation of inhibition layer during galvannealing of hot-dip galvanized sheet steels. *Journal of Materials Science Letters*. 2001;20(10):955–957.
<https://doi.org/10.1023/A:1010953505679>
 9. Bondareva O.S., Rosenstein E.O., Dobychnina O.S. Effect of a 0.05 % Nickel Addition to Zinc Melt on the Mutual Diffusion Coefficient of Iron and Zinc in the Formation of a Zinc Coating. *J. Surf. Investig.* 2023;17(6):1282–1286.
<https://doi.org/10.1134/S102745102306006X>
 10. Chen Z.W. et al. Technigalva and other developments in batch hot-dip galvanizing. *JOM*. 1992;44(1):22–26.
<https://doi.org/10.1007/BF03222746>
 11. Chen W. Dross Phases Formed in Galvanizing Baths Containing (0-0.1 wt% Nickel at 450°C. *ISIJ International*. 1993;33:307–312.
 12. Perrot P., Reumont G. Thermodynamic description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths. *JPE*. 1994;15(5):479–482.
<https://doi.org/10.1007/BF02649398>
 13. Tang N.-Y. An alternative description of dross formation when galvanizing silicon steels in zinc-nickel baths. *JPE*. 1995;16(2):110–112.
<https://doi.org/10.1007/BF02664847>
 14. Tang N.-Y., Su X., Toguri J.M. Experimental study and thermodynamic assessment of the Zn – Fe – Ni system. *Calphad*. 2001;25(2):267–277.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00048-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00048-7)
 15. Bochvar N., Rokhlin L. Iron – Nickel – Zinc. *Springer Materials*. 2009;337–351.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-70890-2_17
 16. Xuping Su et al. The zinc-rich corner of the Zn-Fe-Ni-Si quaternary system at 450 °C. *Journal of Phase Equilibria*. 2002;23(5):424–431.
<https://doi.org/10.1361/105497102770331370>
 17. Khaliq A. et al. Iron Intermetallic Compounds (IMCs) Formation Mechanism in the Molten Aluminium Zinc (Al-Zn) Coating Alloy. *Teh. vjesn.* 2024;31(2):460–465.
<https://doi.org/10.17559/TV-20230523000660>
 18. Konishi T. et al. Structural and Mechanical Characterizations of Top Dross in a Molten Zinc Bath. *ISIJ Int.* 2021;61(3):937–944.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJIN T-2020-487>
 19. Chu R. et al. Fundamental research on recovering metals from hot-dip Zn – Al – Mg dross by supergravity separation. *J. Iron Steel Res. Int.* 2023;30(7):1324–1333.
<https://doi.org/10.1007/s42243-023-00989-3>
 20. Liu Q. et al. Hot-Dip Galvanizing Process and the Influence of Metallic Elements on Composite Coatings. *J. Compos. Sci.* 2024;8(5):160.
<https://doi.org/10.3390/jcs8050160>
 21. Bellini C. et al. Bath chemical composition influence on intermetallic phases damage in hot dip galvanizing. *Procedia Structural Integrity*. 2022;39:574–581.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.03.131>
 22. Reumont G., Perrot P., Foct J. Fractal evaluation of liquidus in the Fe-Zn-Ni system at 450 C. *J Mater Sci Lett.* 1992;11(23):1611–1613.
<https://doi.org/10.1007/BF00740849>
 23. Marder A.R., Goodwin F.E. Defect identification and remediation in zinc coated steel sheet.

- The Metallurgy of Zinc Coated Steels. Elsevier.* 2023:507–541. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99984-7.00001-4>
24. Pat. 2647066 C1 USA. Tablet for hot dip galvanization of metal products (variants) and method of its preparation. Y.M. Turovskij, A.M. Turovsky; Date of publication: 13.03.2018. *Bulleten izobretenii*;8.
 25. Bondareva O.S., Turovsky A.M., Turovsky Y.M. Application of Nickel Tablets in Hot-Dip Galvanizing for Silicon and Phosphorus Steel Reactivity Control. *MSF.* 2020;992:689–694. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.689>
 26. Ånes H. Characterizing minor phases in engineering alloys with averaging and dictionary indexing of EBSD patterns. In: *Proceedings of the European Microscopy Congress 2020. Royal Microscopical Society.* 2021. <https://doi.org/10.22443/rms.emc2020.1441>
 27. Han K. et al. Experimental determination of phase diagram in the Zn – Fe binary system. *Journal of Alloys and Compounds.* 2018;737:490–504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.320>
 28. Reumont G., Perrot P., Foct J. Thermodynamic study of the galvanizing process in a Zn – 0.1 % Ni bath. 1998. *Journal of materials science.* 1998;33:4759–4768.
 29. Reumont G., De Figueiredo R.S., Foct J. Structural comparison between the Γ_2 -FeZn₄ compound obtained by mechanical alloying and the Γ_2 – Fe₆Ni₅Zn₈₉ galvanizing dross. *Journal of Materials Science Letters.* 1999;18(22):1879–1882. <https://doi.org/10.1023/A:1006628112732>
 30. Bondareva O.S. et al. EDS + EBSD Phase Analysis of the Zinc Coating Formed on Steel in a Melt with Nickel Microadditives. *J. Surf. Investig.* 2022;16(6):1069–1073. <https://doi.org/10.1134/S1027451022060064>
 31. Su X., Tang N.-Y., Toguri J.M. Thermodynamic evaluation of the Fe – Zn system. *Journal of Alloys and Compounds.* 2001;325 (1-2):129–136. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01273-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01273-7)

Сведения об авторах

Ольга Сергеевна Бондарева, к.т.н., доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева
E-mail: osbond@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-4273-2483

Information about the authors

Olga S. Bondareva, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University
E-mail: osbond@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-4273-2483

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Поступила в редакцию 19.09.2024

После доработки 05.11.2024

Принята к публикации 08.11.2024

Received 19.09.2024

Revised 05.11.2024

Accepted 08.11.2024