

INFLUENCE OF SURFACE STRESS ON THE COHERENCE OF HOT DIP GALVANIZED STEEL

Horák K., Černý M., Votava J., Fajman M.

Department of Engineering and Automobile Transport, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Czech Republic

E-mail: karel.horak@mendelu.cz, michalc@mendelu.cz, jiri.votava@mendelu.cz, martin.fajman@mendelu.cz

ABSTRACT

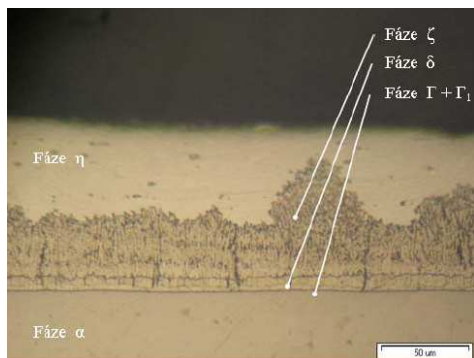
The article is created in connection with the previous work that was concerned with a thermal and mechanical resistance of zinc coating. Also in this work the pull-off test was used, but only the external surface of the Zn coating (on the tensile side of the specimen) was studied. The main reason of this work is to compare the influence of tensile and compressive stress on the structure of Zn-Fe intermetallics. For this reason the set of samples of steel 11 321 (DC01) was prepared. The samples were subjected to thermal heating that simulates the conditions during the dehydrogenation of the coating and then were bended over the cylindrical pins. The cracking of the coating was verified on both sides of the samples that indicates the unreliability of the hot dip galvanized steel in the locations loaded by the tensile or compressive stress. The way of cracks transmission under the surface is in both cases (tension and pressure) a bit different, but all the cracks has its origin in the transition of phases γ and δ . The existence of η phase plays the major role in transmittance of the cracks to the surface of coating and that is why the growing of the intermetallic phases caused by the increased temperature was observed.

Key words: zinc coating, temperature, pull off test, surface stress, intermetallic phases, metallography

Acknowledgments: This study was supported by the Research plan No. MSM 6215648905, which is financed by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

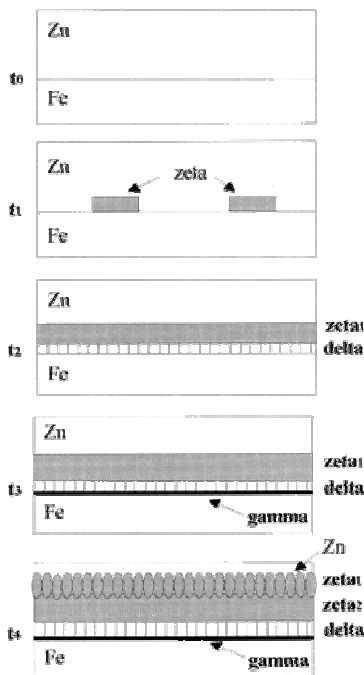
ÚVOD

Vedle vysoké korozní odolnosti, která je od povlaků na bázi zinku vyžadována v první řadě, jsou velmi často diskutovány i jeho další vlastnosti, mezi které patří především přilnavost povlaku, odolnost proti oděru, pórovitost nebo mechanická tažnost. Diskutovány mohou být často i optické vlastnosti (lesk, textura apod.), které bývají většinou spojovány s dekorativní funkcí vytvořeného povlaku. V případě povlaku naneseného metodou žárového zinkování se však především jedná o vlastnosti mechanické.



Obr. 1. Rozložení intermetalických fází Fe-Zn
po příčném průřezu povlakem

Již dříve bylo popisováno odlupování a segmentace povlaku na rozhraní jednotlivých přechodových fází Fe-Zn, které jsou po průřezu povlaku rozloženy z pravidla dle obrázku 1. Jejich výskyt a vznik je přitom řízen binárním rovnovážným diagramem Fe-Zn (viz obr. 3) a závisí v první řadě na podmínkách při kterých zinkový povlak vznikl, nebo které následovaly bezprostředně po jeho vytvoření.

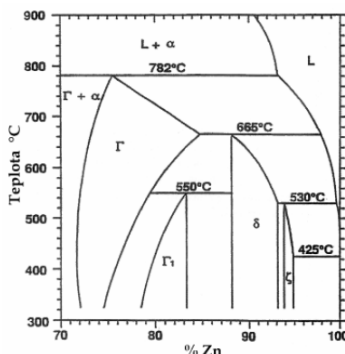


Obr. 2. Struktura vrstvení fází Fe-Zn
vlivem zvýš. teploty ($t_4 > t_3 > \dots > t_0$) [2]

Ukázkou může být schématická struktura vrstvení intermetalických fází Fe-Zn v závislosti na čase ($t_4 > t_3 > t_2 > t_1 > t_0$), po který je struktura vystavena zvýšené teplotě (viz obr. 2). Touto teplotou může být například hodnota 200-300 °C, které bývá nově vytvořený povlak vystaven po dobu 1-2 hodin během procesu odvodňování. Jedná se o technologický postup, který je prováděn za účelem odstranění atomů vodíku a jeho sloučenin z nově vytvořeného povlaku. Princip vzniku atomárního vodíku spočívá v katodické redukci vodíkových iontů nebo vody na kladně nabitě

atomy vodíku, které jsou následně přitahovány k záporné elektrodě. Kladně nabitě atomy vodíku vznikají i při termické disociaci molekuly vody. [3]

Vodík může následně difundovat do vlastního materiálu a usazovat se v jeho krystalografické mřížce – tetraedrální a oktaedrální polohy a vakance. Takto usazené atomy a molekuly vodíku vyvíjejí tlak v mřížce a způsobují tzv. vodíkovou křehkost. V důsledku silového zatížení materiálu dochází ke snížení meze kluzu až o dvě třetiny původní hodnoty. V případě navázání na uhlík dochází ke vzniku metanu, oduhličení materiálu a vzniká vodíková koroze. Pokud slitina obsahuje kyslík, může být napadena vodíkovou nemocí (navázání atomů vodíku na atomy kyslíku za vzniku vodní páry), přičemž mechanismus vodíkové nemoci lze považovat za zcela shodný s vodíkovou korozí. [6]



Obr. 3. Binární rovnovážný diagram Fe-Zn [2]

Vlastnosti zinkového povlaku jako celku jsou v největší míře ovlivněny procentuálním složením jednotlivých intermetalických fází. Tyto fáze se od sebe liší jak chemickým složením, krystalografickou strukturou, tak především svými mechanickými vlastnostmi (viz tab. 1).

Fáze η obsahuje max. 0,03 % Fe, přičemž se ve své podstatě jedná o povlak čistého zinku, který se vyznačuje vysokou houževnatostí. Fáze ζ obsahuje přibližně 6–7 % Fe a je tvořena dlouhými monoklinickými krystaly o délce až

Fáze	Vzorec	Krystalová struktura	Mikrotvrdost V _H 25 _{mg}
α Fe	Fe(Zn)	BCC	104
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	BCC	326
Γ_1	Fe ₅ Zn ₂₁	FCC	505
δ	FeZn ₁₀	Hexagonální	358
ζ	FeZn ₁₃	Monoklinická	208
η	Zn(Fe)	HCP	52

Tab. 1. Chem. složení, kryst. struktura a mikrotvrdost fází Fe-Zn [4]

desítky μm orientovanými kolmo na povrch. Fáze δ obsahuje 8–12 % Fe a často vykazuje dimorfismus – kompaktní nebo sloupcová struktura. Fáze Γ_1 obsahuje přibližně 21 % Fe a vlivem zvýšené teploty se vylučuje z fáze Γ . Mezi ostatními fázemi vyniká vysokou tvrdostí a FCC mřížkou. Tyto vlastnosti jí tak předurčují k případné delaminaci. Fáze Γ obsahuje maximálně 31 %

Fe a od fáze Γ_1 se liší BCC mřížkou. Fáze α je substituční tuhý roztok zinku ve feritu, přičemž za pokojové teploty může obsahovat až 4 % Zn. [1, 5]

Nově vytvořený zinkový povlak bývá v průmyslové praxi často podrobován tahovým, či tlakovým napětím (např. automobilový průmysl, ...). Vzhledem ke složení povlaku z hlediska intermetalických fází a odlišnosti jejich mechanických vlastností bude mít následná tepelná úprava (odvodňování) pravděpodobně vliv na soudržnost povlaku v místě napěťového zatížení. Případné změny povlaku způsobené tlakovým, či tahovým napětím jsou diskutovány v závěru práce.

MATERIÁL A METODIKA

Experimenty navazují na předchozí výzkum zabývající se uspořádáním intermetalických fází Fe-Zn a snižováním funkčnosti zinkové ochrany synergickým působením koroze a napětí. Z tohoto důvodu byla zvolena sada stejných vzorků ocelových plechů z materiálu ČSN 11 321 (DC01) o rozměrech 160x65x1,0 mm. Po nastříhání byly vzorky v komerční sféře odmaštěny, mořeny a žárově zinkovány na tloušťku vrstvy 40-60 μm při teplotě lázně 460 °C a délce ponoru 260 s.

Takto připravené vzorky byly rozděleny do třech skupin:

- vzorky bez tepelné úpravy
- vzorky popouštěné při 300 °C po dobu jedné hodiny
(simuluje proces odvodňování)
- vzorky popouštěné při 300 °C po dobu pěti hodin

Ohřev vzorků byl proveden v laboratorní peci MP 05-1.1 od firmy Martínek, s.r.o. Kladno, přičemž doba ohřevu pět hodin byla zvolena především z důvodu snadnější názornosti při popisu probíhajících změn v zinkovém povlaku. Ochlazení vzorků z teploty 300 °C bylo provedeno za pomoci vzduchové vývěvy.



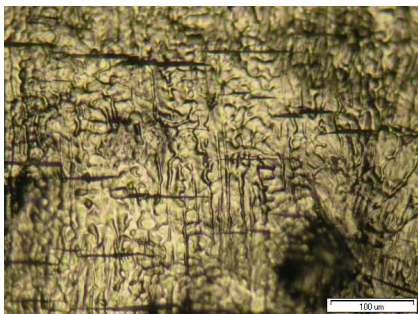
Obr. 4. Vzorek 160x65x1,0 po zkoušce ohybem

Pro hodnocení přilnavosti zinkového povlaku by bylo možné použít např. mřížkovou zkoušku dle ČSN ISO 2409 nebo odtrhovou zkoušku dle ČSN EN 24624. Za účelem hodnocení houževnatosti a soudržnosti zinkové vrstvy v místě napěťového zatížení byla však zvolena ohybová zkouška na válcovém trnu dle ČSN EN ISO 1519 s kritérii vyhovuje/nevyhovuje. Pro porovnání byly zvoleny dva trny o různých průměrech a to 10 a 32 mm. Ukázka vzorku po zkoušce ohybem je na obr. 4.

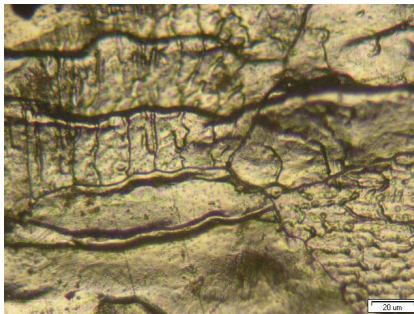
Pro vizualizaci a pozorování změn, které v povlaku nastaly, bylo využito světelné mikroskopie v režimu odrazu a následně metalografie.

VÝSLEDKY A DISKUZE

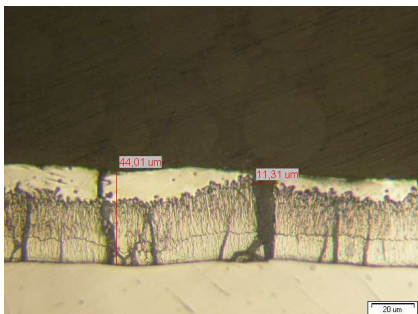
Sledování tahové strany vzorků ohýbaných přes cylindrický trn o $\varnothing 10$ mm potvrdilo praskání zinkového povlaku již u vzorků bez tepelné úpravy (viz obr. 5, 7). Na povrchu vzorku se objevují trhliny o délce desítky mikrometrů a šířce až patnáct mikrometrů. Stejného výsledku bylo dosaženo i na vnitřní (tlakové) straně vzorku (obráz. 6). Opět se objevují trhliny, avšak zároveň dochází k delaminaci intermetalických fází a jejich vzájemnému posuvu ve směru skluzových rovin, které jsou na obr. 8. dobře patrné. Liší se zároveň i struktura trhlin, které již nemají lineární charakter, jako tomu bylo na vnější tahové straně.



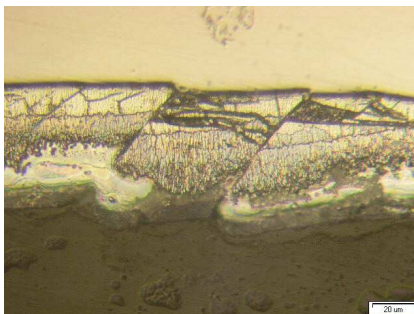
Obr. 5. Tahová strana vzorku bez TU – trn $\varnothing 10$



Obr. 6. Tlaková strana vzorku bez TU – trn $\varnothing 10$



Obr. 7. Metalografický snímek tahové strany vzorku bez TU ohýbaného přes trn o $\varnothing 10$ mm



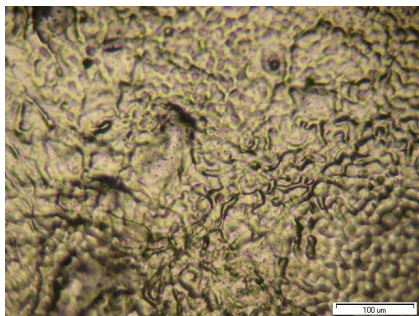
Obr. 8. Metalografický snímek tlakové strany vzorku bez TU ohýbaného přes trn o $\varnothing 10$ mm

Při použití trnu o průměru 32 mm a vzorku bez tepelné úpravy bylo zjištěno porušení v podobě podpovrchových mikrotrhlin pouze na tahové straně vzorku. Porušení povlaku se projevuje v podobě vertikálních trhlin vyskytujících se v oblasti fází γ , γ_1 , δ a ζ . Prostupu trhlin na povrch vzorku však brání intermetalická fáze η , vyznačující se vysokou houževnatostí. Vznik trhlin je pravděpodobně iniciován v oblasti přechodu fází γ , γ_1 a δ , neboť jak je vidět na obr. 9, dochází k odlupování povlaku právě v těchto místech. Tomu nasvědčují i mechanické vlastnosti a

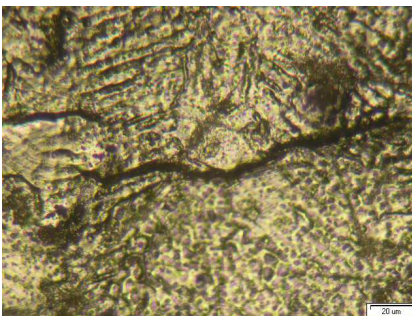


Obr. 9. Metalografický snímek odlupu Zn-Fe vrstvy u vzorku popuštěného 1h při 300 °C

krystalografická struktura zúčastněných intermetalických fází, které se od sebe zásadně liší. V případě vzorku popuštěného jednu hodinu při 300 °C se však porušení v podobě povrchových trhlin objevilo nejdříve na tlakové straně vzorku (viz obr. 11). Na tahové straně se pravděpodobně opět uplatňuje dobrá tažnost fáze η , zabráňující průnik trhlin na povrch vzorku (viz obr. 10). Pod povrchem však dochází k dalšímu rozvoji již iniciovaných trhlin a ke vzniku dalšího porušení ochranného povlaku.



Obr. 10. Tahová strana vzorku popuštěného 1h při 300 °C - trn o Ø32 mm



Obr. 11. Tlaková strana vzorku popuštěného 1h při 300 °C - trn o Ø32 mm

V případě vzorků popuštěných pět hodin při teplotě 300 °C dochází jak na vnější tahové, tak na vnitřní tlakové straně povlaku k dalšímu šíření podpovrchových i povrchových trhlin, které začínají být patrné pouhým okem. Začíná docházet k borcení povrchové vrstvy a následnému odlupování povlaku, který tak ztrácí svoji ochrannou funkci.

ZÁVĚR

Práce potvrzuje negativní vliv působení tahových a tlakových napětí na celistvost a celkový stav zinkové vrstvy. Zároveň byla dokázána nevhodnost použití následných tepelných úprav zinkových vrstev, které způsobují nárůst intermetalických fází směrem k povrchu vzorku a usnadňují tak šíření podpovrchových trhlin, jejichž vznik byl iniciován během ohybové zkoušky. S nárůstem přechodových fází Fe-Zn směrem k povrchu vzorku dochází ke ztenčování pásu fáze η , která svojí houževnatostí jako jediná brání prostupu trhlin na povrch zinkové vrstvy. Díky existenci fáze η se tak povrchové trhliny objevily nejdříve u povrchu zatíženého tlakem a až následně u povrchu namáhaného tahem. Pod povrchem zinkové vrstvy byla však situace odlišná, neboť mikrotrhlínky se objevily nejdříve na tahové straně vzorku a až následně na straně tlakové. V obou případech se však jedná o hrubé nedostatky ochranné vrstvy, neboť existence trhlin a nárůst intermetalických fází umožňují pronikání koroze do nitra povlaku a jeho podkorodování. Korozní ochrana žárovým zinkováním je tedy v těchto případech naprosto nevhodná.

LITERATURA

- [1] LEŠKO, A., KOLLÁROVÁ, M., PARILÁK, L., 2002: *Deformation and fracture of hot dip galvanized steel sheets*. Kovové materiály. Vol. 40, is. 1, s. 1-10.
- [2] MARDER, A. R., 2000: *The metallurgy of zinc-coated steel*. Progress in Materials Science. Vol. 45, is. 3, s. 191–271.
- [3] TRČKA, J., 2003: *Vliv vnějších podmínek na stabilitu a vlastnosti antikorozních kovových povlaků na oceli*. Brno: VUT, Disertační práce.
- [4] ZMRZLÝ, M., 2004: *Vlastnosti modifikovaných povrchů kovových materiálů*. Brno: VUT, Disertační práce.
- [5] KRAUS, V.: *Povrchy a jejich úpravy*. [online]. [Cit. 2010-10-05].
Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf> .
- [6] SurTec ČR s.r.o. [online]. [Cit. 2010-10-05].
Dostupné z: <http://www.surtec.cz/Publikace/Ti08.pdf> .