

THERMAL EFFECT ON STRUCTURE OF INTERMETALLIC PHASES FE-ZN

Horák K., Černý M.

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

E-mail: xhorak39@node.mendelu.cz

ABSTRACT

The article is focused on studying the effect of temperature on structure of intermetallic phases of the protective zinc layer. The main objective of the article is a description of the structure and the changes that can occur during the heating process. The first part of the article deals with the description of the structure and mechanical properties of the individual stages of transition and their arrangement. The main part of the article focuses on the study of brittle intermetallic phases, which should appear due to increased temperature. For this reason, a set of samples of steel 11 321 was prepared. These samples were subjected to thermal heating in the tempering furnace. Subsequently, metallographic thin sections were prepared, observed and assessed using SEM microscopy and EDS analysis. On the conclusion, the article is trying to explain the influence of intermetallic phases on degradation of the protective layer.

Key words: corrosion, zinc coating, structure, intermetallic phases, temperature, REM, EDS

Acknowledgments: The article was written in the context of the diploma thesis created in connection with the Institute of Design at Brno University of Technology.

ÚVOD

Problematikou zinkových vrstev se zabývá rok od roku více vědeckých prací, které jsou evokovány praktickými problémy, projevujícími se nejen při samotném využívání zinkových povlaků, ale i při jejich výrobě. U tohoto povlaku bylo již dříve prokázáno odlupování vrstvy, ke kterému dochází vlivem aplikace zvýšené teploty. Důvodem je pravděpodobně vznik křehkých intermetalických vrstev, jejichž výskyt bude verifikován.

Zinkový povlak je možné vytvořit např. metodou žárového stříkání (tzv. metalizace), nanášením kovového povlaku ve vakuu nebo elektrolytickým (galvanickým) vylučováním. Zdaleka nejpoužívanější metodou je však žárové zinkování ponorem. Princip spočívá ve vytváření zinkového povlaku na pokovovaném dílci vzájemnou reakcí základního materiálu výrobku se zinkovou taveninou v lázni při teplotách 440 – 470 °C. Do taveniny je možné vedle zinku a železa přidávat i další prvky, které ovlivňují výsledné vlastnosti taveniny (Pb, Bi – snížení viskozity), tak i vzniklého povlaku (Sn – zvýšení křehkosti). Zpravidla je možné konstatovat, že houževnatost povlaku klesá s jeho rostoucí tloušťkou. Mezi výhody žárového povlaku patří proti ostatním technologiím především odolnost vůči nárazu a ořezu, rovnoměrnost povlaku po celém povrchu a hlavně fakt, že povlak žárového zinku vzniká všude tam, kde došlo ke kontaktu čistého kovového povrchu s taveninou, tedy i na vnitřním povrchu dutých částí (nedochází ke vzniku galvanického stínu). [7]

Během procesu moření, katodickým elektrolytickém odmašťování i při vlastním zinkování dochází na povrchu materiálu (katoda) k usazování vodíku. 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 mohou vznikat i při termické disociaci molekuly vodíku. 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 křehnutí – vodíková 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. V tomto případě se atomy vodíku váží na atomy kyslíku za vzniku vodní páry, která v materiálu opět vyvolává napětí. Mechanismus vodíkové nemoci lze tak považovat za zcela shodný s vodíkovou korozí. Z tohoto důvodu se maximálně do čtyř hodin po vytvoření povlaku provádí tzv. odvodňování. To je možné provádět buď dvoustupňovou nebo jednostupňovou metodou. Dvoustupňová metoda spočívá v krátkém nárazovém zinkování na tloušťku 3 - 4 μm zinku, následně tepelné úpravě při teplotě 180 – 200 °C po dobu 2 hodin, konečného zinkování na požadovanou tloušťku vrstvy a konečné tepelné úpravy s chromátováním. Hlavní nevýhodou dvoustupňové metody je její složitost a zároveň tepelné ovlivnění povrchové vrstvy, které může v některých případech způsobit puchýřkování povrchu a jeho odlupování. Jednostupňová metoda využívá toho, že bariera zinku je za vyšších teplot pro vodík propustná a je tedy možné vyloučení plynného vodíku i ze samotné součásti. Zinkování tedy probíhá v jednom kroku na konečnou tloušťku vrstvy s následným temperováním na teploty 210 - 240 °C po dobu 1-2 hodin. Všeobecně doporučenou teplotou je 225 °C, avšak právě při této teplotě dochází pravděpodobně k vylučování intermetalické fáze

gama₁ z fáze gama, která je pravděpodobně důvodem nesourodosti povlaku pro jeho diskontinuitu ve stavbě atomové mříže. [7, 9]

MATERIÁL A METODIKA

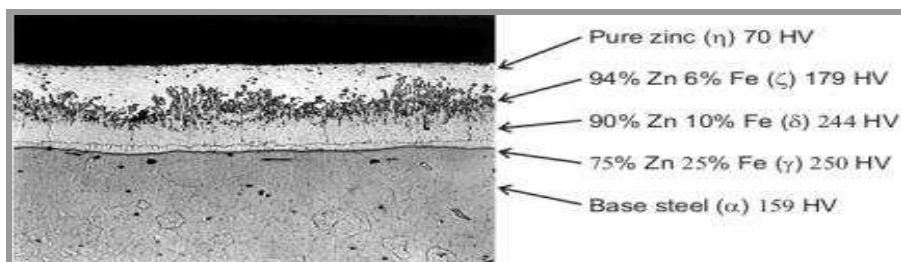
Intermetalické fáze, vznikající v průběhu reakce povrchu ocele s roztaveným zinkem, se od sebe odlišují jak množstvím zinku, které směrem k povrchu narůstá, tak i krystalografickou strukturou (viz tab.1).

Tab.1 Mikrotvrdost a krystalová struktura žárově zinkovaných povlaků [2]

Fáze	Vzorec	Krystalová struktura	Mikrotvrdost VH _{25mg}
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

Fáze γ₁ (Fe₅Zn₂₁) obsahuje přibližně 21 % Fe, její vrstva je velice tenká a na metalografickém výbrusu neviditelná. Krystalizuje v FCC mřížce a je charakteristická svojí vysokou tvrdostí (505 HV). Základní FCC buňka fáze gama₁ je tvořena osmi základními BCC buňkami a vlivem vyššího počtu skluzových rovin je snadněji deformovatelná než mřížky BCC a HCP. Při teplotě 550 °C se peritektoidně rozkládá na fáze delta a gama. [2] Fyzikálními vlastnostmi se velice podobá minerálu Franklinit (ZnFe₂O₄), který je charakteristický svojí tvrdostí, vysokou křehkostí a nepravidelným lomem, neboť neobsahuje skluzové roviny. Na výsledné vlastnosti vytvořeného povlaku má zásadní vliv též celkové rozložení jednotlivých fází (viz obr.1).

Obr.1 Intermetalické fáze Zn-Fe [4]



Experiment pro sledování změn ve struktuře zinkového povlaku vlivem zvýšené teploty byl proveden na vzorcích ocelového plechu jakosti 11 321. Rozměr vzorků je 160 x 65 mm při tloušťce plechu 1,0 mm (viz obr.2). Po nastříhání byly vzorky odmaštěny, mořeny a žárově zinkovány na tloušťku vrstvy (50 - 80 μm). Následně byly vzorky uspořádány do skupin a uloženy do dvou předem vyhřátých popouštěcích pecí typu PP 20 – 540. Jedna sada zinkovaných plechů exponovala v peci při teplotě 250 °C a druhá při teplotě 300 °C. Po uplynutí 1 h, 3 h a 5 h byly vzorky postupně vyjmuty a zchlazeny na vzduchu. Právě při těchto teplotách a délcce zahřívání by mělo zaručeně nastat vyloučení křehké intermetalické fáze γ₁ z fáze γ.

Obr.2 Ukázka připraveného žárově zinkovaného vzorku

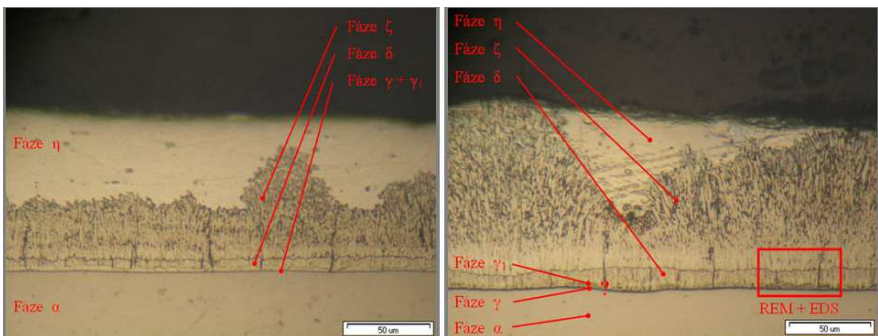


Pozorování změn v přechodové vrstvě železo-zinek bylo umožněno po vytvoření metalografických výbrusů, které byly dále podrobeny pozorování za využití optické a rastrovací mikroskopie, EDS analýzy a konečnému vyhodnocení.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Rozhodujícím faktorem při vyhodnocení metalografických výbrusů byla doba žhání vzorků, přičemž bylo ověřeno, že s rostoucí dobou žhání dochází k výraznému růstu intermetalické fáze dzeta ζ . Tato fáze prorůstá v podobě podlouhlých zm přes vrstvu „čistého“ zinku a často vytváří tzv. keříčky (jev out-burst), které při delší době žhání prorůstají až na povrch ochranné vrstvy a tím jí rozrušují (viz obr. 3). Svoji přítomností pak umožňují rozvoj a šíření koroze do nitra povlaku.

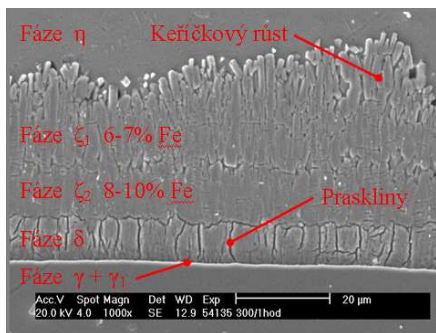
Obr.3 Metalografický výbrus vzorků žh. po dobu 1h při 250 °C a 5h při 300 °C



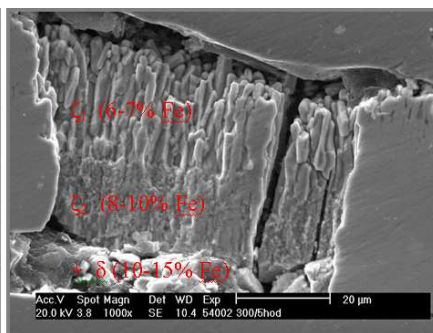
K využití SEM mikroskopie bylo přistoupeno z důvodu potřeby většího rozlišení a zvětšení, kterého je možno během pozorování dosáhnout. Z pravidla se jedná o rozlišení menší než 100 nm. Pořízené snímky byly vyhotoveny na zařízení PHILIPS XS-30 umístěného na VUT v Brně doplněného navíc o zařízení vyhodnocující EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analýzu. Složení studované látky lze touto metodou detekovat v místě o rozměrech přibližně 1-2 μm , přičemž limity detekce prvku se pohybují v rozmezí 0,1-0,5 hmot. %.

Průběh všech fází vyskytujících se v přechodové vrstvě Zn-Fe je zachycen na obr.4. Rozdělení oblasti ζ na ζ_1 a ζ_2 je v současné době ve stádiu výzkumu jak z hlediska krystalizačních, tak i mechanických vlastností.

Obr.4 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 1000x (žih. 1h při 300 °C)



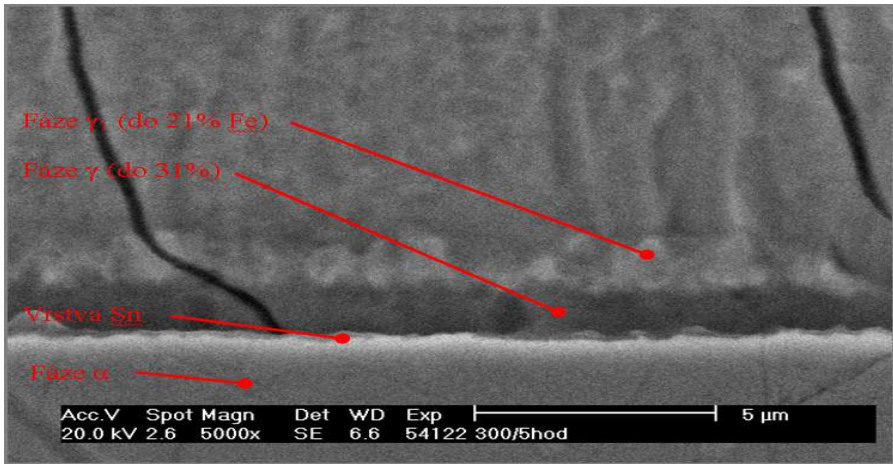
Obr.5 SEM snímek – Odslup vrstvy v nena-leptaném řezu Zn-Fe vrstvy 1000x



Překvapivým zjištěním při pozorování naleptaného povrchu vzorku byla přítomnost dutin mezi fázemi ζ_1 , ζ_2 a δ , které se vytvořily pravděpodobně při procesu žhání (viz obr. 5). Tvorbu těchto dutin umožňuje krystalografická odlišnost mřížek sousedních fází (viz tab. 1), která zamezuje jejich provázání. Jedním z důvodů vzniku těchto dutin může být i technologický postup, neboť vzorky byly po procesu zinkování chlazené vodou. To může v nově vytvořeném povrchu zanechat zakonzervovaná tlaková pnutí, která se projeví právě při delších žhacích intervalech a mohou být příčinou redistribuce prvků. Obr.5 dokazuje obecně homogenní rozhraní (zřejmě i přechod typu mřížky) mezi fázemi ζ_1 a ζ_2 a diskontinuitu mezi η , ζ a δ .

Následující snímek vzorku žháného po dobu pěti hodin při teplotě 300 °C s naleptaným povrchem nítalem na obr.6 je zaměřen na oblast výskytu fází γ a γ_1 . Na snímku je při 5000 násobném zvětšení možné pozorovat světlé a tmavé pásy, který byly dále analyzovány za použití EDS, neboť se pravděpodobně jedná o rozdílné struktury z hlediska obsahu prvků vzniklé difúzními pochody v průběhu variace tepelných polí při ochlazení. V případě stabilního ochlazení by oblast železa i fázového rozhraní byla mnohem zřejmější. Vzniklo by jasné oddělení fází δ a γ (do 31 % Fe) s případnou nižší koncentrací Fe v oblastech γ_1 (do 21 % Fe)

Obr.6 SEM snímek Zn-Fe vrstvy 5000x (300 °C, 5h)



Snímek na obr.6 tak při 5000 násobném zvětšení podává nejpravděpodobnější rozložení fází, což je podloženo již dříve dokázaným faktem, že se fáze γ_1 vyskytuje pouze lokálně. Vzniká difúzním přerozdělením atomů Fe v tepelně ovlivněné oblasti v řádu několika hodin.

Vrstva Sn (v podobě výrazného bílého pásu) je na povrch oceli nanášena jako první již při procesu zinkování a až na ní se ukládají ochranné zinkové vrstvy. Toho se využívá především k potlačení růstu fází (potlačení difúze atomů železa), které, jak bylo již řečeno, často prorůstají až na povrch vzorku a výrazně tak snižují jeho korozní odolnost. Podobné vlastnosti a využití má i hliník, který je navíc využíván jako deoxidátor (odebírá kyslík), avšak ve sloučeninách je velice křehký a rovněž napomáhá k praskání vrstvy.

ZÁVĚR

Zvláštní pozornost byla v článku věnována mikrostruktuře zinkového povlaku vytvořeného metodou žárového zinkování. Na takto vytvořeném povlaku je možné zřetelně pozorovat fáze α , δ , ζ a η , které jsou po průřezu uloženy dle koncentračního spádu Zn-Fe. Fáze γ a γ_1 , vytvářející se vlivem zvýšené teploty a pravděpodobně způsobující degradaci povlaku, nebylo možné rozlišit. Proto se tento článek zabýval především problematikou jejich výskytu, následně pak i celkovou strukturou Zn-Fe přechodu.

Již na metalografických snímcích při 200x zvětšení bylo možné pozorovat nárůst fází ζ a δ , které prorůstají se zvyšující se teplotou směrem k povrchu vrstvy a v mnohých případech dochází k tvorbě tzv. keříčků (out-burst), které umožňují vznik bílé koroze.

Rozložení fází γ a γ_1 , které nebylo dříve přesněji popsáno, je za pomoci SEM mikroskopie zachyceno na obr.6. Potvrzuje fakt, že fáze γ_1 se vyskytuje pouze lokálně. Proč se ale objevuje právě v oblastech vyznačených v obrázku není doposud zcela zřejmé a bylo by zapotřebí dalších výzkumů a analýz. Práce dokazuje její existenci v průměrné tloušťce menší než u fáze γ (1 μm) s velkou

proměnlivostí této tloušťky. Střední aritmetická tloušťka určená na sedmi snímcích v krocích s délkou 1 μm byla určena hodnotou průměrné tloušťky 0,37 μm . Připočteme-li její členitost, tvrdost a z oblasti fáze δ pronikající četné trhliny (vrubový efekt), její lomové chování jí předurčuje pro fragmentaci a následné odloupení od vrstvy δ . Minimální tloušťka γ a γ_1 s vysokým obsahem Fe a přítomnost ocelového podkladu (spolu s Sn) tak evokuje předpoklady korozního napadení v případě místní degradace v důsledku napětí a následné fragmentace povlaku.

Překvapivým zjištěním bylo množství dutin, které se při delších žhacích časech a vyšších žhacích teplotách objevují na rozhraní fází. Konkrétně se jedná o přechody mezi fázemi η - ζ a ζ - δ . Jejich vznik pravděpodobně zapříčiňují konzervovaná pnutí v ochranné vrstvě, která vznikají již při zchlazení vzorků do vody bezprostředně po procesu žárového zinkování. Vznik dutin je projevem nehomogenity jednotlivých uvedených vrstev. Detailní studium via REM (obr.4 a 5) potvrdilo existenci rozhraní v oblasti ζ . Toto rozhraní, ačkoli je z hlediska porušení naprosto kontinuální, hraje při delaminaci fází η - ζ_1 a ζ_2 - δ patrně roli v utváření napěťového a difúzního koncentračního spádu. ζ_1 je intermediální fáze s obsahem Fe do 7 hmot. %. Fáze ζ_2 má nepatrně vyšší obsah Fe (< 10 hmot. % Fe) a jemnější strukturu krystalů s drobnými objekty rovnoosého charakteru. Fáze ζ_1 je tvořena kolumnárními krystaly s výraznou orientací a délkou až 20 μm . Diskutovat lze například i souvislost a vliv obsahu Si v oceli a Sn vrstvy, která od sebe odděluje povrch ocelového vzorku a přechodové fáze FeZn.

U zinkovaných součástí podrobených tepelnému ohřevu na teploty blízké 250 $^{\circ}\text{C}$ není zřejmě možné z uvedených přičít garantovat protikorozní ochranu a zinkový povlak se tak stává naprosto nevhodný. Z tohoto důvodu je nutné při korozní exploataci součásti volit její kombinaci v rámci duplexní ochrany, která je synergickým celkem opatření v rámci ochrany strojních a stavebních konstrukcí proti korozní degradaci kombinovanými povlaky.

LITERATURA

- [1] TRČKA, J.: Vliv vnějších podmínek na stabilitu a vlastnosti antikoročních kovových povlaků na oceli. Disertační práce. VUT Brno, 2003.
- [2] ZMRZLÝ, M.: Vlastnosti modifikovaných povrchů kovových materiálů. Disertační práce. VUT Brno, 2004.
- [3] ČERNÝ, M. a kol.: Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů. SNTL Praha, 1984. 264 s.
- [4] Ing. KRAUS, V. CSc.: Povrchy a jejich úpravy. [online]. [Cit. 2009-10-07] Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>>.
- [5] BEST B.: Lessons for Cryonics from Metallurgy and Ceramics. [online]. [Cit. 2009-10-07] Dostupné z: <www.benbest.com/cryonics/lessons.html>.
- [6] MM Průmyslové spektrum [online]. [Cit. 2009-10-07] Dostupné z: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/ochrana-kovu-proti-korozni>>.

- [7] Konstrukce - časopis pro stavebnictví a strojírenství [online]. [Cit. 2009-10-07] Dostupné z:<<http://www.konstrukce.cz/clanek/zarove-zinkovani-ponorem-zakladni-informace-pro-uzivatele/>>.
- [8] Katedra mater. a strojír. metalurg. při ZČU v Plzni [online]. [Cit. 2009-10-07] Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/kovov.pdf>>.
- [9] SurTec ČR s.r.o [online]. [Cit. 2009-10-07]. Dostupné z:<<http://www.surtec.cz/Publikace/Ti08.pdf>>.
- [10] Advanced Cover Concepts [online]. [Cit. 2009-10-07] Dostupné z:<<http://advancedcoverconcepts.com/images/galv3.gif>>.