

Kinetyka wzrostu powłoki ochronnej podczas wysoko- i niskotemperaturowego cynkowania zanurzeniowego odlewów z żeliwa sferoidalnego

D. Kopyciński, E. Guzik, A. Szczęsny *, D. Siekaniec

AGH University of Science and Technology, Department of Foundry Engineering,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

*Kontakt korespondencyjny: e-mail: ascn@agh.edu.pl

Otrzymano 15.05.2015; zaakceptowano do druku 01.06.2015

Streszczenie

W pracy przedstawiono porównanie mikrostruktury powłoki cynkowej otrzymanej na powierzchni odlewu z żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-5007 podczas zabiegu cynkowania zanurzeniowego w procesie „niskotemperaturowym” 450°C oraz „wysokotemperaturowym” 580°C. Zbadano kinetykę wzrostu powłoki cynkowej, zidentyfikowano wzrastające fazy Fe-Zn oraz występowanie wydzielen „twardego cynku” w powłoce.

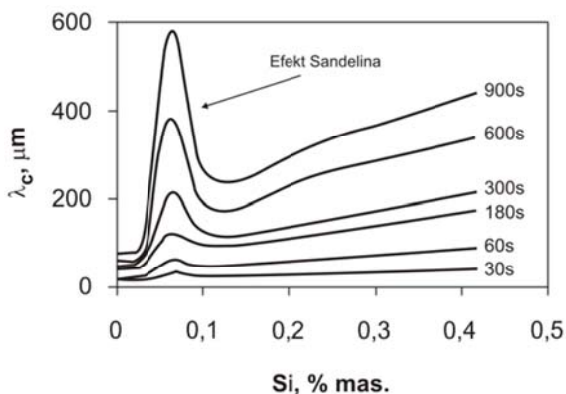
Słowa kluczowe: Cynkowanie zanurzeniowe, Żeliwo sferoidalne, Temperatura procesu

1. Wprowadzenie

Powłoki cynkowe są najczęściej stosowaną metodą ochrony przed korozją. Ich stosowanie zdecydowanie przedłuża żywotność danego wyrobu konstrukcyjnego, co łączy się również z obniżeniem późniejszych kosztów eksploatacji. Jest to wynik dostępności, niskiej ceny, długiego czasu aktywnej ochrony oraz dobrych właściwości ochronnych i dekoracyjnych cynku [1-6].

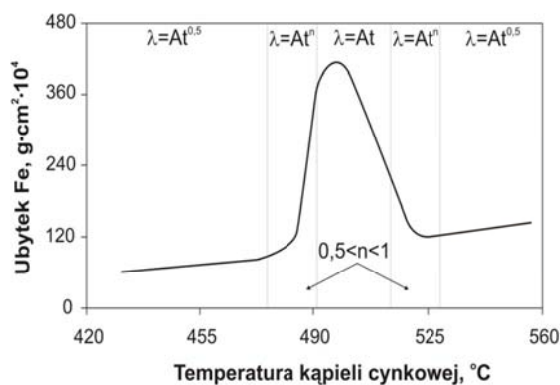
Dla określenia budowy i składu fazowego powłoki cynkowej niezbędna jest znajomość układu równowagi fazowej stopów Fe-Zn. Podczas metalizacji wyrobów z żelaza i jego nisko- i wysokowęglowych stopów w kąpeli cynkowej na ich powierzchniach kształtowane są fazy międzymetaliczne według układu równowagi fazowej stopów Fe-Zn [7].

Natomiast na jakość uzyskanej powłoki ochronnej (przyczepność, grubość) w głównej mierze ma wpływ rodzaj cynkowanego wyrobu; jego skład chemiczny (zwłaszcza krytyczna zawartość krzemu i związany z nią efekt Sandelina pokazany na rys. 1) oraz stan powierzchni, w którym można połączyć proces technologiczny otrzymywania danego wyrobu konstrukcyjnego (walcowanie, odlewanie) oraz proces przygotowania powierzchni w ocynkowni (oczyszczanie mechaniczne, trawienie i topnikowanie). Zabieg cynkowania czyli zanurzenie danego wyrobu konstrukcyjnego w ciekłym cynku, wytrzymanie w nim i wynurzenie jest zazwyczaj przeprowadzane w temperaturze około 450°C w tradycyjnym niskotemperaturowym procesie oraz w temperaturze 580°C dla procesu wysokotemperaturowego.



Rys. 1. Wpływ zawartości krzemu oraz czasu metalizacji na grubość powłoki ochronnej podczas cynkowania zanurzeniowego [8]

Stosowany różny zakres temperatury jest wynikiem występowania pomiędzy nim obszaru temperatury krytycznej (rys. 2) w której zachodzi zwiększona rozpuszczalność żelaza w cynku. Jest to zwłaszcza szkodliwe w przypadku stosowania stalowych wanien cynkowniczych.



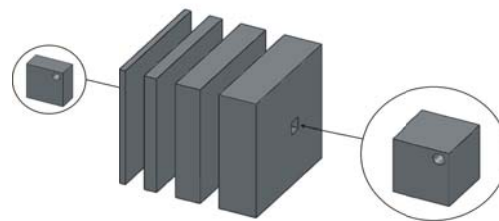
Rys. 2. Oddziaływanie temperatury kąpielii cynkowej na kinetykę wzrostu powłoki (liniowy i paraboliczny) oraz na ubytek żelaza w warstwie wierzchniej cynkowanego wyrobu [9]

Cynkowanie w podwyższonej temperaturze kąpielii cynkowej czyli w temperaturze 580°C jest często stosowaną technologią cynkowania zanurzeniowego odlewów. Powszechnie do zalet tego procesu zalicza się: uzyskanie znacznie mniejszej wartości grubości warstwy stopowej niż w przypadku cynkowania w temperaturze 450°C, krótszy czas prowadzenia zabiegu oraz możliwość oczyszczenia powierzchni odlewów z nieco mniejszą dokładnością niż w procesie niskotemperaturowym. Natomiast do wad tego procesu zaliczamy: konieczność stosowania wanien ceramicznych lub podwyższone zużycie wanien z żelaza, większą energochłonność procesu, zwiększoną rozpuszczalność żelaza, tworzenie się popiołu i twardego cynku. W procesie wysokotemperaturowym nie jest także możliwe uzyskanie grubszej warstwy stopowej a zarazem powłoki o zwiększonej odporności na ścieranie.

Opracowanie metody określenia grubości powłoki cynkowej jest ważne w celu optymalizacji procesu tworzenia powłoki cynkowej pod względem energochłonności procesu, zużycia materiałów i określenia czasowego trwania ochrony przed korozją. Dlatego istotne jest zbadanie kinetyki wzrostu powłoki cynkowej.

2. Metodyka badań

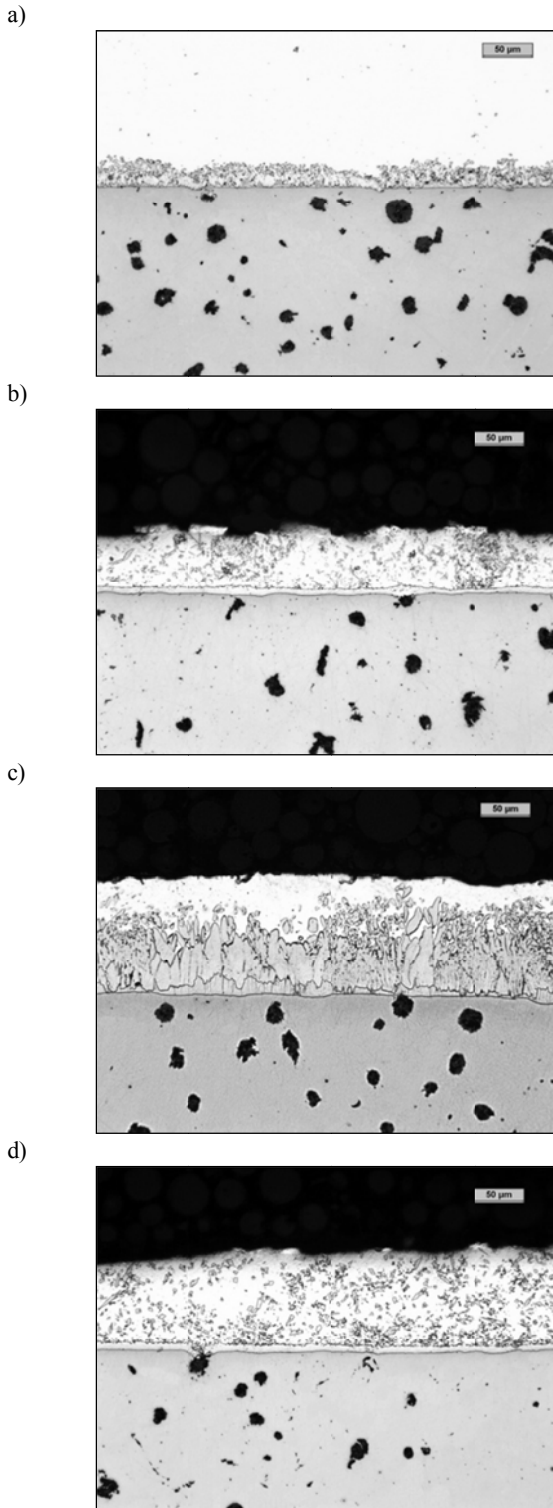
W badaniach wykorzystano odlew z żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-500-7 o w kształcie płyty 100x100x10mm. Zostały z niej wycięte próbki badawcze (rys. 3) o wymiarach 10x10x10mm oraz w ich narożach wywiercono otwór przelotowy o średnicy $\varnothing 2$ mm, służący do mocowania próbki na cienkich stalowych prętach o długości 250 mm i średnicy $\varnothing 1,8$ mm, za pomocą których zanurzano próbki w kąpielii cynku. Przyjęty kształt oraz wymiary próbek pozwoliły zminimalizować efekt cieplny czyli tak zwane namrożenie powłoki i uchwycić wpływ warstwy wierzchniej odlewu na kształtowanie się powłoki cynkowej. Jednocześnie z uwagi na niewielkie wymiary próbek i tym samym ich małą pojemność cieplną umożliwiała ocenę wzrostu powłoki w krótkich czasach procesu cynkowania.



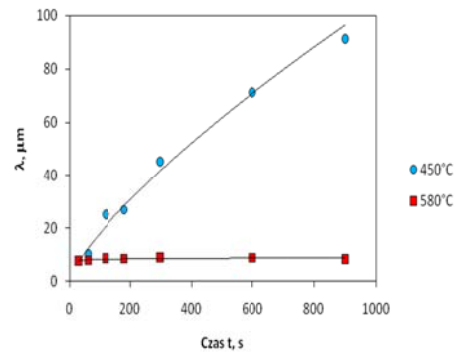
Rys. 3. Schemat odlewu płytek badawczych i miejsca pobierania próbki do badań oraz ich ostateczny wygląd

Następnie próbki zostały poddane czyszczeniu mechanicznemu i chemicznemu, które polegało na odfuszczeniu powierzchni bezwodnym alkoholem, płukaniu, wytrawieniu w roztworze kwasu solnego, płukaniu, topnikowaniu mieszaniną soli cynku i amonu a następnie suszeniu. Zabieg cynkowania został przeprowadzony dla dwóch serii próbek – jedna w temperaturze 450°C a druga w 580°C w czasie od 30 do 900s, po którym próbki były natychmiast wyciągane z i chłodzone w wodzie. Metoda ta pozwalała na szybkie zatrzymanie wzrostu warstwy stopowej powłoki cynkowej (faz międzymetalicznych Fe-Zn) jednocześnie zapobiegając swobodnemu spłynięciu ciekłego cynku z powierzchni próbek co spowodowało że grubość otrzymanej warstwy zewnętrznej nie była adekwatna do czasu cynkowania.

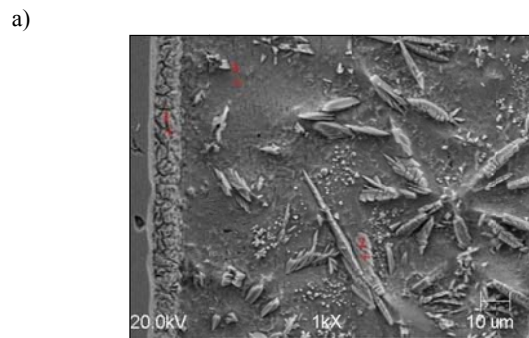
W dalszym etapie z próbek sporządzono zglądy metalograficzne i wytrawiono odczynnikami Villela. Przykładowe mikrostruktury otrzymane w wyniku badania przedstawiono na rys. 4 a wyniki pomiarów grubości ukształtowanej warstwy stopowej przedstawiono na rys. 5. Dodatkowo przeprowadzono analizę EDX powłoki cynkowej w zakresie warstwy stopowej i warstwy zewnętrznej roztworu stałego żelaza w cynku uzyskanej w procesie wysokotemperaturowym (rys. 6).



Rys. 4. Przykłady otrzymanej grubości powłoki cynkowej ukształtowanej na powierzchni odlewu z żeliwa EN-GJS-400-15 w temperaturze 450°C (a, c) i 580°C (b, d) w czasie 60s (a, b) i 600s (c, d)



Rys. 5. Kinetyka wzrostu warstwy stopowej podczas cynkowania zanurzeniowego w temperaturze 450°C i 580°C



b)

	Si % mas.	Fe % mas.	Zn % mas.
1	1,64	9,73	88,63
2	0,445	3,522	96,033
3	0,79	0,996	98,214

Rys. 6. Mikrostruktura SEM - (a) oraz wyniki analizy EDX - (b) powłoki cynkowej ukształtowanej podczas cynkowania zanurzeniowego w temperaturze 580°C

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano równanie kinetyki wzrostu powłoki cynkowej odpowiednio dla metalizacji zanurzeniowej odlewu z żeliwa sferoidalnego:

- w temperaturze 450°C,
- (1)

oraz

- w temperaturze 580°C,
- (2)

3. Analiza wyników badań

Wyniki badań przedstawione na rys. 6 pokazują znaczącą różnicę pomiędzy uzyskaną powłoką cynkową w zależności od zastosowanej temperatury ciekłego cynku. W przypadku cynkowania wysokotemperaturowego ($T = 580^{\circ}\text{C}$) warstwa

stopowa kształtowana na powierzchni próbki ma znacznie mniejszą grubość w przeciwieństwie do warstwy stopowej uzyskanej w temperaturze 450 °C rys 4 c, d.

Z układu równowagi fazowej stopów Fe-Zn oraz z wartości izotermy technologicznej (temperatura kąpieli) na poziomie $T = 580^{\circ}\text{C}$ wynika, że jest to faza δ , co zostało potwierdzone pomiarami EDX pokazanymi na rys. 6. Faza δ w całości tworzy zwartą warstwę stopową i charakteryzuje się mniejszą grubością niż w analogicznych czasach cynkowania niskotemperaturowego. Co więcej, grubość warstwy stopowej kształtowanej w czasie od 30s do 900s metalizacji niewiele się różni i ostatecznie nie przekracza $10\mu\text{m}$. W podwarstwie $\eta(\text{Zn})$ powłoki cynkowej zaobserwowano dużą liczbę wydzielen wolnych kryształów z układu Fe-Zn tzw. twardego cynku (rys. 6). Kryształy te znajdują się w całej objętości fazy $\eta(\text{Zn})$. Analiza EDX nie zapewnia podania w tym wypadku dokładnej wartości Fe i Zn. Można przypuszczać, że mogą to być kryształy fazy δ oraz fazy ζ , które powstały podczas wynurzania próbki w wyniku krystalizacji eutektyki. Jednak większa liczba tych kryształów pozostała w kąpieli cynkowej i przemieściła się na dno wanny cynkowniczej tworząc "twardy cynk".

4. Wnioski

- 1) Cynkowanie niskotemperaturowe odlewu z żeliwa sferoidalnego zapewnia otrzymanie w powłoce cynkowej warstwy stopowej o grubości od 10 do $90\mu\text{m}$ w zależności od czasu prowadzenia procesu.
- 2) Cynkowanie wysokotemperaturowe odlewu z żeliwa sferoidalnego zapewnia otrzymanie w powłoce cynkowej warstwy stopowej o grubości od 8 do $10\mu\text{m}$ w zależności od czasu prowadzenia procesu.
- 3) W obu przypadkach cynkownia zanurzeniowego uzyskano szczelną i dobrze przylegającą powłokę cynkową.
- 4) Liczba i wielkość wydzielen kryształów „twardego cynku”, które są niekorzystnym odpadem produkcyjnym, w przypadku technologii cynkowania wysokotemperaturowego była znacznie większa.

Podziękowania

Praca powstała dzięki Narodowemu Centrum Nauki w ramach projektu DEC-2012/05/B/ST8/00100.

Literatura

- [1] Kopyciński, D., Guzik, E., Siekaniec, D. & Szczęsny, A. (2014) *Hutnik Wiadomości Hutnicze*. 81, 261-265.
- [2] Kopyciński, D. & Szczęsny, A. (2012). The effect of ductile cast iron matrix on zinc coating during hot dip galvanizing of castings, *Archives of Foundry Engineering*. 12(4), 101-104.
- [3] Kopyciński, D., Guzik, E. & Woźnica, H. (2006). The gradient structure zinc coating shaping at the surface of ductile cast iron. *Archives of Foundry*. 6, 278-285.
- [4] Kopyciński, D., Guzik, E. & Szczęsny, A. (2014). The effect of the number of eutectic grains on coating growth during hot dip galvanising of ductile iron castings. *Archives of Foundry Engineering*. 14, 67-70.
- [5] Kania, H. & Liberski, P. (2012) Synergistic influence of Al, Ni, Bi and Sn addition to a zinc bath upon growth kinetics and the structure of coatings. *Materials Science and Engineering*. 35, 1-10.
- [6] Kania, H. & Liberski, P. (2014) The Structure and Growth Kinetics of Zinc Coatings on Link Chains Produced of the 23MnNiCrMo5-2 Steel. *Solid State Phenomena*. 212, 145-150.
- [7] Massalski, T.B. (1990). Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International.
- [8] Taterek, A., Liberski, P., Kania, H. & Podolski, P. (2008). Mechanizm tworzenia zanurzeniowej powłoki cynkowej na stopach żelaza zawierających krzem. *Inżynieria materiałowa*. 6, 788-791.
- [9] Kania H. & Liberski P. (2008) Cynkowanie wysokotemperaturowe. *Ochrona przed korozją*. 10, 370-376.

Growth kinetics of the protective coating during high- and low- temperature process of hot dip galvanizing of ductile iron castings

Abstract:

The paper presents a comparison of the zinc coating microstructure obtained on EN-GJS-500-7 grade ductile cast iron surface during the hot dip galvanizing in the "low temperature" 450°C and "high temperature" 580°C . The kinetics of growth of the zinc coating was investigated. The phases of Fe-Zn and the presence of precipitates "hard zinc" in the coating have been identified.

Keywords: Hot-dip galvanizing, Ductile cast iron, Process temperature