

Charakterystyka powłoki cynkowej uksztaltowanej na powierzchni wyrobów ze stopów Fe-C

A. Szczęsny^{1*}, D. Siekaniec¹, A. Madizhanowa², D. Kopyciński¹

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Odlewnictwa, Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

² KazNTU Kazakhstan National Technical University, Satpyev Str. 22, Almaty, Kazakistan

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

Otrzymano 22.10.2013; zaakceptowano do druku 12.12.2013

Streszczenie

W artykule zawarto wyniki badań powłoki ochronnej ukształtowanej podczas zabiegu cynkowania zanurzeniowego na powierzchni wyrobów ze stali, staliwa oraz żeliwa. Odlewy ze stali i staliwa zostały ocynkowane w warunkach przemysłowych, natomiast odlewy z żeliwa na stanowisku laboratoryjnym w Pracowni Powierzchni Odlewów Katedry Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych. W poniższej pracy oceniono jakość i morfologię uzyskanej powłoki ochronnej uzyskanej na poszczególnych wyrobach ze stopów Fe-C oraz odporność na korozję w komorze solnej na próbkach z żeliwa szarego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najcieńsza i najbardziej regularna powłoka cynkowa została ukształtowana na powierzchni stali. Na powierzchni staliwa i żeliwa powłoka miała charakter nieregularny, z wyraźnie zwiększonym udziałem fazy ζ . We wszystkich przypadkach uzyskano zwartą i ciągłą powłokę cynkową.

Słowa kluczowe: cynkowanie zanurzeniowe, powłoka ochronna, stal, staliwo, żeliwo

1. Wprowadzenie

Powłoki ochronne stosowane są do ochrony przed korozją, dzięki czemu przedłużają żywotność danego wyrobu konstrukcyjnego, a co za tym idzie również obniżają koszty jego utrzymania. Najpowszechniej stosowane są powłoki cynkowe, co wynika z dostępności, niskiej ceny, dobrych własności ochronnych i dekoracyjnych tego metalu [1-6]. Na jakość uzyskanej powłoki ochronnej w głównej mierze ma wpływ rodzaj cynkowanego elementu (jego skład chemiczny) i proces przygotowania powierzchni (oczyszczanie mechaniczne, trawienie i topnikowanie).

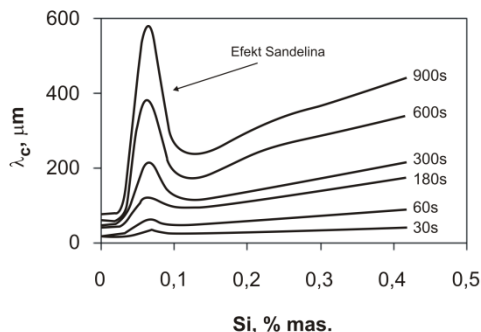
Dla określenia budowy i składu fazowego powłok cynkowych niezbędna jest znajomość układu równowagi fazowej stopów Fe-Zn. Podczas metalizacji wyrobów z żelaza i jego nisko- i wysokowęglowych stopów w kąpielii cynkowej na ich

powierzchniach powinny wzrastać fazy międzymetaliczne według układu równowagi fazowej stopów Fe-Zn. Analiza literatury [7-12] pozwala stwierdzić, że w powłokach zanurzeniowych wyróżnić można dwie warstwy: warstwę stopową w skład której wchodzi fazy międzymetaliczne Fe-Zn:

- faza ζ – FeZn₁₃, o sieci jednoskośnej, zawiera 94 ÷ 95 % Zn; oraz warstwę zewnętrzną (η) stanowiącą roztwór stały żelaza w cynku;
- faza δ – FeZn₁₀ krystalizująca w układzie heksagonalnym zawierająca 88,5% – 93,0% Zn.

W literaturze znane jest pojęcie powłoki cynkowej regularnej i nieregularnej [13], uzyskanie tej drugiej może być wynikiem cynkowania odlewów (wpływ chropowatości powierzchni) lub wpływem składu chemicznego cynkowanego wyrobu. Zjawisko

wzrostu grubej, kruchej, matowej powłoki spowodowane wpływem określonej ilości Si w cynkowanym wyrobie nosi nazwę tzw. Efektu Sandelina [12]. Powłoka ta jest wrażliwa na odkształcenia, uszkodzenia mechaniczne oraz posiada mniejszą przyczepność.



Rys. 1. Wpływ zawartości Si oraz czasu metalizacji na grubość powłoki ochronnej podczas cynkowania zanurzeniowego [12]

W literaturze można znaleźć liczne opracowania charakterystyki powłok cynkowych na stali, jednak mało jest prac opisujących powłoki cynkowe napowierzchni żeliwa [6, 7, 8]. W pracy postanowiono zbadać powłoki cynkowe naniesione na powierzchnię stali, staliwa i żeliwa, oraz porównać morfologię poszczególnych powłok cynkowych. Dodatkowo w Katedrze Chemii i Korozji Metali Wydziału Odlewnictwa wykonano badania w komorze solnej odporności na korozję na próbkach wykonanych z żeliwa.

2. Metodyka badań

Badaniu zostały poddane wyroby: ze stali charakteryzujące się zawartością Si poniżej obszaru Sandelina (rys. 2), staliwa o zawartości Si powyżej obszaru Sandelina (rys. 3) oraz żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-500-7 (rys. 4). Wyroby ze stali i staliwa zostały ocynkowane w warunkach przemysłowych, natomiast próbki z żeliwa sferoidalnego zostały poddane zabiegowi metalizacji w warunkach laboratoryjnych w Pracowni Powierzchni Odlewów, Katedry Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych Wydziału Odlewnictwa w kąpeli cynkowniczej. Temperatura kąpeli cynkowej wynosiła 450 °C a czas zabiegu 600 s. Przed metalizacją powierzchnie próbek poddano standardowemu procesowi przygotowania powierzchni poprzez odtłuszczenie, trawienie i topnikowanie.

Z ocynkowanych wyrobów zostały wycięte próbki do badań metalograficznych. Następnie próbki inkludowano w żywicy akrylowej. Szlifowanie wstępne próbek badawczych przebiegało na tarczach magnetycznych o gradacji 120, 220, 600, 1200 w wymuszonym strumieniu wody, przy prędkości obrotowej tarczy - 300 rpm i nacisku 30 N, następnie polerowano zglądy na magnetycznej tarczy z sukrem polerskim przy użyciu zawiesziny cząstek diamentowych wielkości 9 i 3 μm oraz lubrykanta firmy STRUERS. Próbki płukano w bezwodnym alkoholu etylowym (ETANOL 99,8%) i suszono je w strumieniu ciepłego dmuchu w suszarce laboratoryjnej. Zglądy metalograficzne powłoki

cynkowej trawiono w odczynniku Vilella. Analizę metalograficzną przeprowadzono przy użyciu mikroskopu optycznego MEF-4M firmy LEICA, ze wspomaganie automatycznego analizatora obrazu LEICA-Qwin,



Rys. 2. Badany wyrób ze stali



Rys. 3. Badany wyrób ze staliwa



Rys. 4. Badany wyrób z żeliwa

3. Wyniki badań

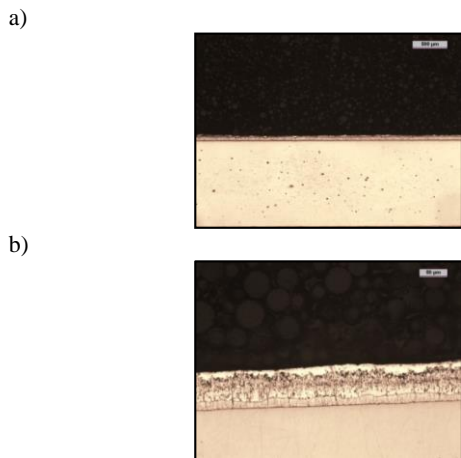
Na rysunkach 5–7 zamieszczono zdjęcia mikrostruktury powłoki cynkowej ukształtowanych na stali – rys. 5, staliwie – rys. 6 oraz żeliwie – rys. 7.

Wyniki pomiarów postanowiono zweryfikować z pomocą równań: (1) i (2) opisujących grubość warstwy stopowej λ od osnowy i czasu cynkowania przedstawionych w [6]. W tym celu zbadano rodzaj osnowy badanych próbek z żeliwa i staliwa (rys. 8), a następnie określono stosunek zawartości perlitu i ferrytu w osnowie i wybrano odpowiednie równanie z [6].

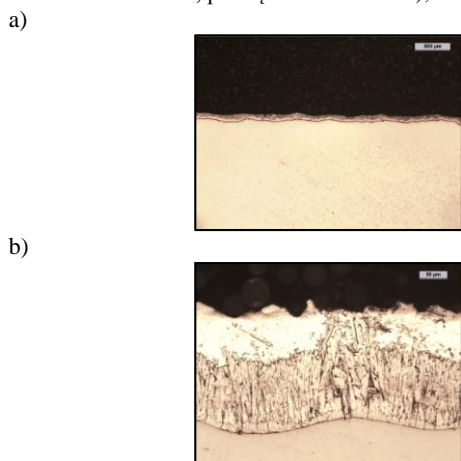
$$P0\% F100\% \lambda = 3,338t^{0,50} \quad (1)$$

$$P55\% F45\% \lambda = 2,291t^{0,50} \quad (2)$$

W przedstawionych równaniach (1) i (2) P0% - oznacza brak perlitu, P55% - 35% perlitu w osnowie metalowej. Analogicznie należy odczytać oznaczenia F100% i F45% dla ferrytu. Wyniki pomiarów oraz obliczeń przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 5. Mikrostruktura powłoki cynkowej na powierzchni wyrobu ze stali, powiększenie 25x – a), 200x – b)

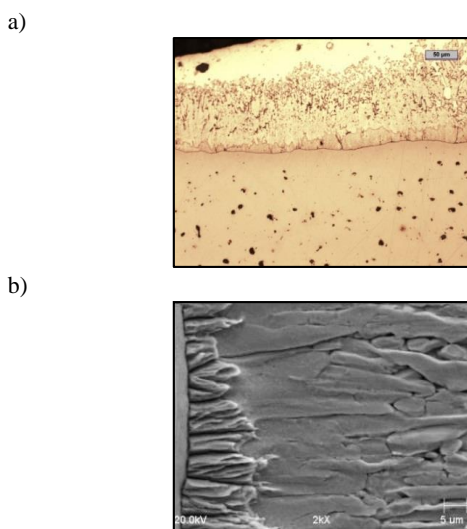


Rys. 6. Mikrostruktura powłoki cynkowej na powierzchni wyrobu ze staliwa, powiększenie: 25x – a), 200x – b)

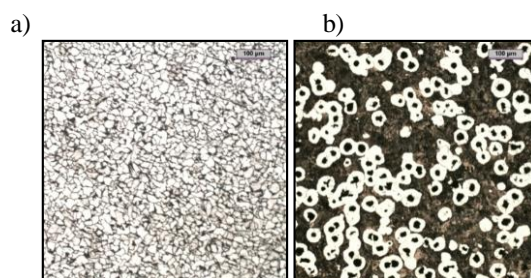
Jak wynika z badań pokazanych na rysunku 9 wartości rzeczywiste nie pokrywają się z obliczonymi w wartościach bezwzględnych, co jest spowodowane nie uwzględnieniem chropowatości powierzchni w obliczeniach. Natomiast można zaobserwować, że w obu przypadkach zgodna jest tendencja co do zmniejszania się grubości warstwy stopowej w przypadku występowania w osnowie metalowej perlitu.

Wykonano także badania szybkości korozji powłoki cynkowej na żeliwie, zastosowano metodę badania w komorze solnej. Polega ona na eksponowaniu próbek metalowych zawieszonych na niemetalowych wieszakach w atmosferze mgły uzyskiwanej przez rozpylanie wodnego roztworu chlorku sodu o określonym stężeniu przy stałej temperaturze [14].

Do badań w komorze solnej wycięto z odlewu żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-500-7 prostopadłościennie próbki o wymiarach 25x10x5 mm.



Rys. 7. Mikrostruktura powłoki cynkowej na powierzchni wyrobu z żeliwa sferoidalnego – zdjęcie z mikroskopu optycznego – a) i skaningowego – b)



Rys. 8. Porównanie całkowitej grubości powłoki cynkowej oraz grubości warstwy stopowej na a - staliwie, b - żeliwie

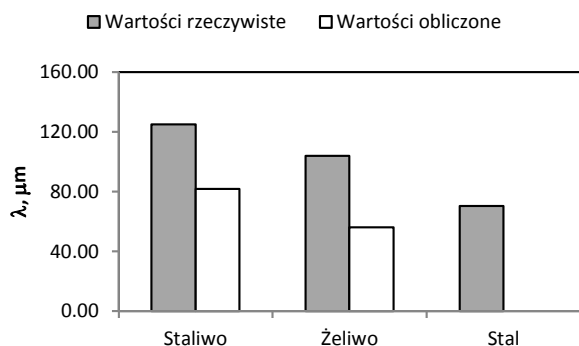
Badania korozyjne w obojętnej mgle solnej przeprowadzono zgodnie z normą EN ISO 16151:2008. Użyto 5% roztworu chlorku sodu, temperatura w komorze wynosiła 23 ± 2 °C, natomiast czas trwania badania 144 godziny. Interpretacja wyników badań korozyjnych dokonana została za pomocą oceny wizualnej, w której nie stwierdzono naruszenia ciągłości powłoki ochronnej.

4. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że stal jest materiałem który w procesie cynkowania zanurzeniowego stwarza najmniejsze trudności. Ukształtowana powłoka ochronna charakteryzuje się małą grubością, jest zwarta, a kolejne podwarstwy wzrastają równomiernie.

Na powierzchni odlewu ze staliwa i żeliwa powłoka ma charakter nieregularny, z wyraźnie zwiększonym udziałem fazy ζ . W przypadku staliwa uzyskano grubszą powłokę ochronną (rys. 6) co jest związane z występowaniem osnowy ferrytycznej (rys. 8a) w stosunku do perlityczno-ferrytycznej w przypadku żeliwa sferoidalnego. Opis teoretyczny przy wykorzystaniu równań (1) i (2)

oraz weryfikacja doświadczalna wykazały zbieżność w przypadku tendencji zmniejszania się grubości powłoki cynkowej wraz ze zwiększeniem udziału perlitu w osnowie metalowej. Wydaje się, że w dalszych badaniach należy uwzględnić dodatkowy wpływ chropowatości. Badania szybkości korozji w komorze solnej ujawniły że po 144 godzinach powłoka cynkowa zachowuje swoje właściwości ochronne.



Rys. 9. Porównanie grubości powłoki cynkowej otrzymanej w badaniach oraz obliczonej wg równań (1) i (2)

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu NCN DEC-2012/05/B/ST8/00100.

Literatura

- [1] Kozłowski, A., Tymowski, J., Żak, T. (1978). *Coatings*. PWN, Warszawa.
- [2] Kopyciński, D., Guzik, E., Szczęsny, A. (2013). The effect of the number of eutectic grains on coating growth during hot dip galvanizing of ductile iron castings. *Archives of Foundry Engineering*. vol. 14 iss. 1, 67–70.
- [3] Liberski, P. (2013). *Anti-corrosion coatings*. Publisher Silesian University of Technology, Gliwice.
- [4] Kopyciński, D., Guzik, E. (2006). Growth of protective coating in the galvanizing of ductile iron castings. *Archives of Foundry Engineering*. vol. 6, 401–408.
- [5] Kopyciński, D., Szczęsny, A. (2013). Designation of coating thickness depending on the type of metal matrix of ductile cast iron during hot dip galvanizing of casting. *Technologist*. vol. 2, 40-43.
- [6] 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*. vol. 12,iss. 4, 101–104.
- [7] Kopyciński, D., Guzik, E., Woźnica, H. (2006). The gradient structure zinc coating shaping at the surface of ductile cast iron. *Archives of Foundry*. vol. 6, 278-285.
- [8] Kopyciński, D. (2010). The shaping of zinc coating on surface steels and ductile iron casting. *Archives of Foundry Engineering*. vol. 10 spec iss 1, 463-470.
- [9] Kopyciński, D., Guzik, E. (2007) The kinetics of zinc coating growth on hyper-sandelin steels and ductile cast iron. *Archives of Foundry Engineering*. vol. 7 iss. 4, 105-110.
- [10] Marder A.R. (2000) The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*. vol. 45, 191-271.
- [11] Kania, H., Liberski, P. (2011). Effect of chemical composition in hot-dip galvanizing bath on the structure and properties of the coating. *Materials Engineering*. vol. 4, 465-468.
- [12] Tatarek, A., Liberski, P., Kania, H., Podolski, P. (2008) The mechanism of formation hot dip galvanizing on iron alloys containing silicon. *Materials Engineering*, vol 6, 788-791.
- [13] Kopyciński, D. (2006) *Crystallization of intermetallic phases of zinc and iron and its low and high carbon alloys during the galvanizing process*. AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
- [14] Uhlig, H. (1976) *Corrosion and its prevention*. WNT, Warszawa.

Characteristics of the Zinc Coating Layer Formed on a Surface of a Fe-C Alloy Products

Abstract

The article contains the results of the protective coating formed during hot dip galvanizing treatment on the surface of steel, cast steel and cast iron. Zinc coatings are one of the best methods of protection against corrosion of alloys of iron with coal in terms of both economic and ecological aspects. Casts from steel and cast steel were galvanized in industrial conditions, while iron castings in a laboratory at the Laboratory of Surface Engineering Department Casting Alloys and Composites cast. The following study evaluated the quality and morphology of the protective coating on different products obtained from the Fe-C alloys and corrosion resistance in salt spray chamber on samples of cast iron. Based on the studies it was found that the thinnest and most regular zinc coating has been formed on the steel surface. On the surface of cast steel and cast iron coating was irregular, with clearly increased participation phase ζ . In all cases obtained compact and continuous zinc coating.