

Raziskave difuzijskega žarjenja pocinkanega jekla Č.5432

Investigations of Diffusion Annealing of Galvanized Steel

F. Zupanič, A. Križman, Tehniška fakulteta, Maribor

V raziskavi smo ugotavljali optimalne pogoje difuzijskega žarjenja vroče cinkanega jekla Č.5432. Želeli smo doseči maksimalno debelino žilave in korozijsko odporne faze δ , minimalne količine krhkih faz ζ in Γ ter se izogniti površinski oksidaciji.

Pri temperaturah pod tališčem faze η je difuzijska hitrost majhna in časi za doseganje popolnega legiranja prevleke so zelo dolgi (več ur). Pri temperaturah nad 500°C poteče popolno legiranje prevleke že po nekaj sekundah, toda pojavijo se težave, ker se poveča krhkost prevleke zaradi zelo hitre rasti neugodne faze Γ ter oksidacije prevleke. Najboljše rezultate smo dosegli s kratkotrajnim žarjenjem v temperaturnem območju 450–500°C.

Ključne besede: cinkove prevleke, vroče cinkanje, difuzijsko žarjenje, Fe-Zn

The optimum conditions for diffusion annealing of hot dip galvanized steel Č.5432 (ISO R 683/VIII-70) have been investigated. Our intention was to achieve the greatest width of ductile and corrosion resistant δ phase, minimum amounts of detrimental ζ and Γ phase and to avoid oxidation of the coating.

The diffusion rate below the melting point of the η phase is very slow and several hours are needed for complete alloying of the zinc coating with iron. The growth of undesired Γ phase above 500°C is rapid and there are big problems due to oxidation and brittleness of the coating. The best results are achieved by short annealing in the temperature range between 450 and 500°C.

Key words: zinc coatings, hot dip galvanizing, diffusion annealing, Fe-Zn

1 Uvod

V svetu pocinkajo kar 6% svetovne proizvodnje jekla. Za pocinkanje jekla se uporabljajo številni postopki^{1,2} (vroče cinkanje, šerardiziranje, plamensko naprševanje, galvan-sko pocinkanje...). Izbira postopka cinkanja je odvisna od raznih parametrov, kot so cena, velikost in oblika proizvodov, kakovost oprijetja prevleke z osnovo, produktivnost, itd. Odločili smo se za vroče pocinkanje.

Običajno vroče cinkana prevleka dobro ščiti jeklo pred korozijo, toda nekatere raziskave so pokazale, da imajo v določenih pogojih legirane prevleke iz zlitin Fe-Zn boljše korozijsko obstojnost kot čisti cink³⁻⁴.

Z difuzijskim žarjenjem pocinkanega jekla dosežemo, da tudi na površini prevleke ni več čistega cinka. Prevleka je tem primeru v celoti sestavljena iz intermetalnih faz iz sistema Fe-Zn. Intermetalne faze imajo za razliko od čistega cinka precej visoko trdoto in zato boljše obrabno obstojnost.

Najboljše je, če v prevleki prevladuje faza δ , ki ima tudi dobro žilavost ter najboljšo korozijsko obstojnost med intermetalnimi fazami v sistemu Fe-Zn. Torej je potrebno difuzijsko žarjenje izvajati pri pogojih, pri katerih prevladuje v prevleki faza δ in kjer je čim manj krhkih faz ζ in Γ ².

2 Eksperimentalno delo

Pri raziskavi smo uporabljali jeklo za poboljšanje Č.5432. Kemijska sestava jekla je bila: 0,33% C, 1,49% Cr, 1,68% Ni, 0,28% Mo, 0,49% Mn, 0,23% Si, 0,015% P, 0,006% S.

Jeklo je bilo najprej poboljšano — segretje na 850°C, kaljenje v vodi in popuščenje 2,5 ure pri 650°C. Nato smo vzorce vroče cinkali (15 minut pri 445°C) v cinkovi kopeli, ki je vsebovala poleg cinka še 0,04% Al in 0,02% Fe.

Difuzijsko žarjenje smo izvajali v električno uporabni peči pri 400, 450, 500 in 550°C, časi žarjenja pa so znašali 2, 5, 10, 20, 30, 60 in 120 minut.

Sledila je običajna metalografska priprava — mehansko brušenje na brusnih papirjih od številke 80 do 1200, poliranje z glinico številka 1 ter zaključno poliranje z diamantno pasto. Kot jedkalo smo uporabljali 3% Nital.

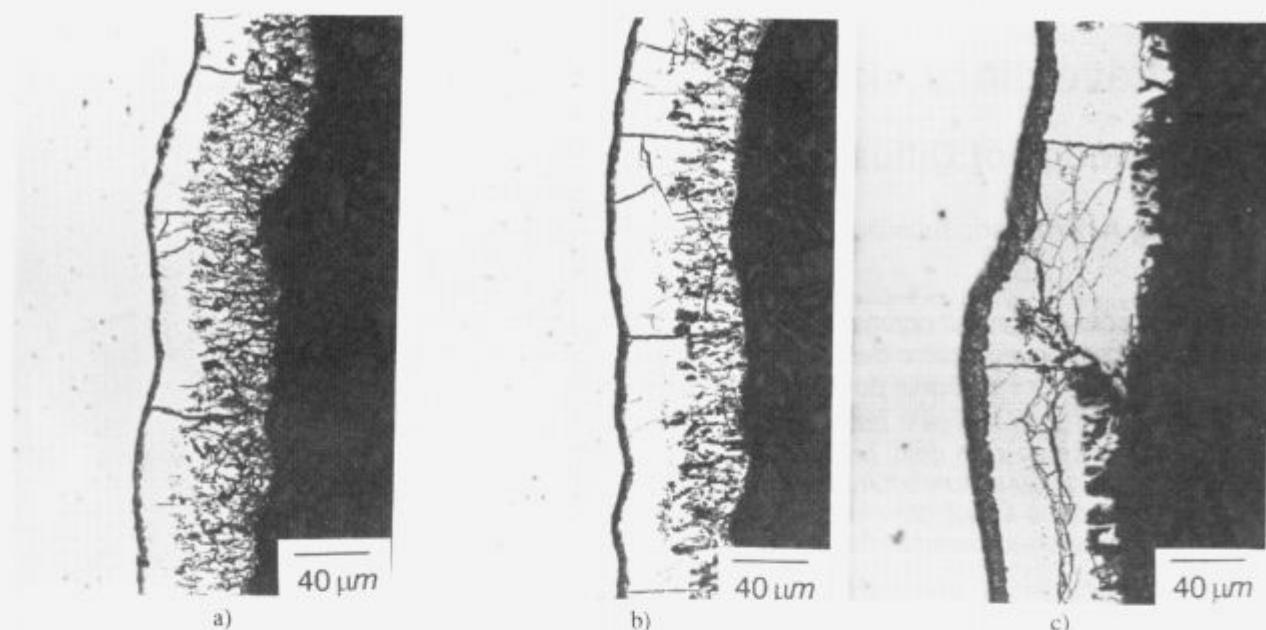
Mikrotrdoto jekla in faz v prevleki smo merili na merilniku mikrotrdote ZWICK 3212.

3 Rezultati in diskusija

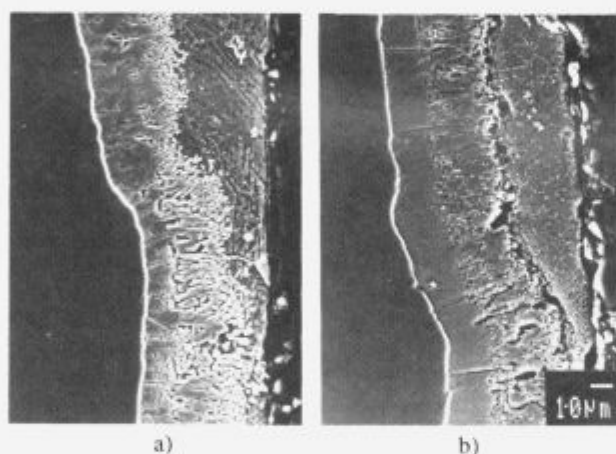
3.1 Vroče cinkanje

Intermetalne faze, ki se pojavljajo v cinkovi prevleki vroče cinkanega in/ali difuzijsko žarjenega jekla Č.5432, so enake kot faze v sistemu Fe-Zn⁵.

Mikrostruktura prevleke po vročem cinkanju je prikazana na sliki 1a. Debelina prevleke znaša od 65 do 100 μm . Zaporedje nastopajočih faz se sklada z zaporedjem faz v ravnotežnem faznem diagramu Fe-Zn⁵. Pri 445°C topi α -železo približno 4% Zn. Ta plast na mikroskopskem posnetku ni vidna, ker je uporabljeno jedkalo ne odkrije. Tik ob jekleni osnovi je faza Γ (18 do 31% Fe), ki je precej krhka in zato ni zaželen. Pri 445°C je njena debelina zelo majhna, tako da jo zelo težko opazimo. Faza Γ_1 (19–



Slika 2. Mikrostruktura cinkove prevleke po 10 minutnem difuzijskem žarjenju pri a) 450°C, b) 500°C in c) 550°C.
Figure 2. Microstructure of zinc coating after 10 minute diffusion annealing at (a) 450°C, (b) 500°C, and (c) 550°C.



Slika 1. Mikrostruktura prevleke a) po vročem cinkanju, b) po dodatnem difuzijskem žarjenju (2 h, 400°C). REM.
Figure 1. Microstructure of the coating after a) hot dip galvanization, b) additional diffusion annealing (2 hours, 400°C). SEM.

25% Fe) je po vročem cinkanju težko opazna, pojavi se pa med difuzijskim žarjenjem vroče cinkanih prevlek. Faza δ (8–14% Fe) ima med vsemi intermetalnimi fazami sistema Fe-Zn najboljše lastnosti. Debelina faze δ po vročem cinkanju je od 6 do 11 μm . Velik del prevleke predstavljajo stebraški kristali krhke faze ζ (~7% Fe). Zunanjo plast prevleke predstavlja η faza, ki je skoraj čist cink.

3.2 Difuzijsko žarjenje

Največji vpliv na difuzijsko žarjenje ima temperatura. Še posebej pomembna je temperatura tališča faze η , pri kateri se difuzijska hitrost močno poveča in s tem se časi za doseganje popolnega legiranja prevleke zelo skrajšajo.

Pri žarjenju pri temperaturah pod tališčem cinka (faze η) ostanejo tudi po daljših časih žarjenja v prevleki enake faze kot po vročem cinkanju (slika 1b). Po dveh urah pri 400° se

debelina intermetalnih faz poveča – faze Γ na 1 μm , faze δ na 10–15 μm in faze ζ na 40 μm . Opazno je tudi razraščanje zrn faze δ . Po vročem cinkanju je razdalja med mejami $\delta/\delta \sim 10 \mu\text{m}$, po dveh urah žarjenja pri 400°C pa 40–60 μm . Faza η postaja med žarjenjem vedno bolj porozna zaradi Kirkendallovega efekta – atomi cinka difundirajo hitreje iz faze η kot atomi železa v njo, del presežnih praznin pa tvori pore.

Pri temperaturah difuzijskega žarjenja nad tališčem cinka izhoda, vroče cinkana mikrostruktura prevleke že po nekaj sekundah oziroma minutah. Pri teh temperaturah ni več problemov s poroznostjo faze η , temveč se pojavi poroznost najprej v fazi ζ , nato pa še v fazi δ .

Pri temperaturi 450°C je po petih minutah žarjenja prevleka sestavljena iz faze Γ ob površini jekla, ki je sledi ~ 17 μm faze δ_k (kompaktne faze δ , kar je ena od morfologij faze δ). Preostali del do površine je sestavljen iz zrn ζ in δ faze. Po desetih minutah žarjenja (slika 2a) je debelina faze Γ 3–4 μm , δ_k pa ~ 25 μm . Do površine sega faza δ_k – stebraški kristali faze δ . Med kristali δ_p so često prisotne pore. Najugodnejše je, če v prevleki prevladuje δ_k faza, ki ima trdoto 260–320 HV 0.01, medtem ko je mikrotrdota faze δ_p ~ 200 HV 0.01. Pri 450°C dosežemo največjo debelino δ_k faze po 10–20 minutah. Z nadaljnjim žarjenjem se močno povečuje debelina neugodne faze Γ (7–8 μm po 1 uri žarjenja), poleg tega pa se pojavlja problem z oksidacijo. Dodatno težavo predstavljajo odprte pore v δ_p plasti, ki omogočijo nastanek oksidov tik ob δ_k plasti.

Pri žarjenju pri 500°C smo ugotovili, da sta že po segretju na temperaturo žarjenja v plasti prisotni le fazi Γ in δ . Debelina δ_k plasti je ~ 20 μm , stebraški kristali faze δ_p pa segajo do površine. Faza δ_k doseže največjo debelino 30 μm po 5–10 minutah žarjenja (slika 2b). Pri nadaljnjem žarjenju raste hitro faza Γ (14 μm po 1 uri), na površini in med kristali δ_p pa se pojavlja vedno več oksidov.

Tudi po segretju na 550°C sta v prevleki prisotni le Γ in δ faza. Glede na binarni sistem Fe-Zn⁵ faza ζ nad 530°C ni

več obstojna ter razpade v fazi η in δ . Za žarjenje pri 550°C je značilna zelo hitra rast Γ faze, saj je že po 10 minutah žarjenja njena debelina večja kot 10 μm (slika 2c). Faza Γ ni prisotna le na jekleni osnovi, temveč se nahaja na mejah zm δ/δ , kar je neugodno. Tudi faza δ_k raste zelo hitro, tako da po 10 minutah žarjenja zavzema večino prevleke (40–50 μm). Oksidna plast je po 10 minutah prisotna le na površini prevleke, z nadaljnjim žarjenjem pa prodira vse bolj v notranjost.

Rezultati difuzijskega žarjenja so pokazali, da žarjenje pod tališčem cinka ni primerno, ker so potrebni zelo dolgi časi za popolno legiranje prevleke. Pri temperaturah nad 500°C so časi za doseganje popolnoma legirane prevleke zelo kratki, kar otežkoča vodenje procesov in doseganje optimalnih lastnosti zlasti pri večjih proizvodih. Že po kratkih časih žarjenja se plast faze Γ zelo poveča, kar močno zmanjša žilavost prevleke. Najboljši rezultati se dosežejo z žarjenjem 10–20 minut pri 450°C in do ~ 5 minut pri 500°C. Pri takih pogojih je debelina faze Γ do 4 μm , debelina najbolj ugodne faze δ_k pa 25–30 μm . Preostanek predstavlja faza δ_p . Pri teh pogojih tudi oksidacija prevleke ne dela večjih težav.

4 Zaključki

V raziskavi smo ugotavljali optimalne pogoje difuzijskega žarjenja vroče cinkanega jekla za poboljšanje Č.5432.

Ugotovili smo, da so faze, ki nastopajo v prevleki po vročem cinkanju in po difuzijskih žarjenjih, enake kot v binarnem sistemu Fe-Zn.

Optimalni pogoji difuzijskega žarjenja so med 450°C in 500°C, v trajanju 10–20 minut pri spodnji temperaturi ter 5 minut pri zgornji temperaturi. Pri teh pogojih nastane 25–30 μm debela plast najbolj ugodne faze δ_k , debelina nezaželene faze Γ je manjša kot 4 μm , prav tako pa ni problemov z oksidacijo.

Pri nižjih temperaturah (pod tališčem cinka) potekajo difuzijski procesi prepočasi, pri višjih temperaturah pa je rast neugodne faze Γ prehitra, težave z oksidacijo pa so večje.

Z uporabo nevtralne ali redukcijske atmosfere bi se lahko ognili težavam z oksidacijo in z daljšim žarjenjem v optimalnem temperaturnem območju dosegli tudi večje debeline faze δ_k .

5 Literatura

- 1 K.N. Straford, P.K. Datta, J.S. Gray (eds.): Surface Engineering Practice, Ellis Horwood Ltd., 1990, 306–314.
- 2 E.V. Proskurkin, N.S. Gorbunov: Galvanizing, sherardizing and other zinc diffusion coatings, Stonehouse Technology Ltd., 1975.
- 3 K.N. Straford, P.K. Datta, J.S. Gray (eds): Surface Engineering Practice, Ellis Horwood Ltd., 1990, 543–552.
- 4 W.J. van Ooij, A. Sabata: Under-Vehicle Corrosion Testing of Primed Zinc and Zinc Alloy-Coated Steel, Corrosion Science, 46, 1990, 162–171.
- 5 Binary alloy phase diagrams, second edition, ASM International, 1990, 1795–1797.