

Analiza uticaja sadržaja Si u čeliku, temperature rastopa cinka i vremena uranjanja na debljinu prevlake cinka

Klimatski uslovi i zagađenost atmosfere sve više uslovljavaju potrebu dugoročne zaštite čeličnih konstrukcija. Za zaštitu čelika u atmosferskim uslovima kao najefikasnija se pokazala zaštita prevlakom cinka, dobijenom uranjanjem u rastop cinka pri temperaturalnom intervalu od 435 °C – 470 °C.

Na debljinu prevlake cinka bitno utiče sastav čelika a naročito sadržaj Si, zatim temperatura rastopljenog cinka i dužina vremena zadržavanja predmeta u rastopu cinka.

Cilj ovog rada je da koristeći stručnu literaturu i neke rezultate sopstvenih ispitivanja, prikaže međuzavisnost debljine sloja cinka i izabranih tehnoloških parametara.

Ključne reči: čelik, prevlaka cinka, tehnološki parametri procesa

UVOD

Čelici su najčešće primenjivani konstrukcioni materijali. Lako su dostupni, imaju dobre mehaničke karakteristike i jeftini su. Jedini ozbiljan nedostatak je slaba koroziona otpornost u atmosferskim uslovima, posebno u atmosferi zagađenoj industrijskim gasovima. Od čelika kao konstrukcionog materijala očekuje se:

- dug vek trajanja,
- funkcionalnost,
- visoka koroziona otpornost,
- ekološka kompatibilnost sa prirodnim ambijentom.

Kako bi se ovi zahtevi ispunili, čelične konstrukcije se zaštićuju prevlakama cinka debljine od 45 – 90 μm, zavisno od debljine čeličnih materijala i klimatskih uslova eksploatacije. Debljinu i kvalitet prevlake reguliše svetski standard ISO 1461. Kao konstrukcioni materijali u zavisnosti od namene u upotrebi su različite vrste čelika sa dodatkom legirajućih elemenata,

Ukoliko se primenjuje diskontinualni tehnološki postupak zaštite profila, delova mašina, cevi i dr, bitan uticaj na debljinu obrazovanog sloja cinka imaju:

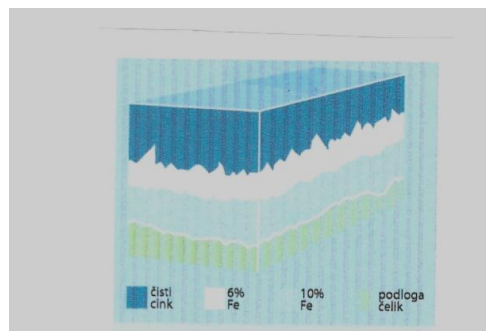
- hemijski sastav čelika,
- termička predobrada čelika,
- temperatura rastopljenog cinka,
- vreme zadržavanja predmeta u rastopu cinka.

OBRAZOVANJE PREVLAKE CINKA

Obrazovanje sloja cinka na čeličnim delovima zaronjenim u rastopljeni cink, odigrava se zahvaljujući reakciji između gvožđa i cinka koja se odvija na po

višenoj temperaturi rastopljenog cinka (435 – 550° C) (1-5). Reakcija se odigrava na graničnoj površini naizmeničnom difuzijom jona Fe, Zn i H, pri čemu se obrazuje intermetalna faza Fe – Zn. Reakcija između Fe i Zn uvek se odvija u smeru termodinamičke ravnoteže nastalog jedinjenja i zavisi od temperature i hemijskog sastava.

Na pripremljenoj površini metala, nakon odmašćivanja, ispiranja, dekapiranja, fluksovanja, sušenja, toplog cinkovanja i hlađenja, obrazuje se prevlaka cinka debljine 50 – 350 μm. Na čeliku za armirani beton koji sadrži Si > 0,28% < 0,6% ispitivali smo strukturu prevlake cinka pomoću SEM mikroskopa. [6,7]. Prevlaka ima sledeću strukturu:



Slika 1 - Izgled strukture cinka na čeliku i njen šematski prikaz

Adrese autora: ¹Voch - chem - Beograd,
²Tehnološki fakultet - Zvornik
Rad primljen: 07.12.2011.

Na prikazanim slikama vidi se da prevlaka ima tri različita sloja. Prvi sloj cinka, uz osnovni metal, sadrži do 10% Fe, drugi do 6% Fe, a poslednji sloj je gotovo čisti cink (0,05% Fe). Merenjem obrazovanih slojeva ustanovljeno je da od ukupne debljine prevlake cinka, 25% čini sloj čistog cinka. Osnovni materijal (Fe) difunduje u prevlaku i obezbeđuje izvanrednu adheziju cinka na čeliku. Na nekim čelicima prevlaka cinka formira se u 4 faze. Pored prikazanih, na čeliku je moguće i formiranje Γ faze kao početne, koja je intermetalno jedinjenje sa 21 – 28% Fe sa formulom Fe_5Zn_{21} . Rentgenografskim ispitivanjem je ustanovljeno postojanje Γ faze na čelicima sa vrlo niskim sadržajem Si, kao i u prevlaci cinka obrazovanoj pri visokim temperaturama rastopa. ($T > 530^\circ C$).

U temperaturnom intervalu rastopa cinka od $435 - 470^\circ C$ obrazuju se prevlake sledećeg sastava cinka na čeliku sa sadržajem $Si < 0,035\%$ (1).

Γ – faza na osnovnom materijalu sadrži 21 – 28% Fe,

δ_1 – faza sadrži 7,0 – 11,5% Fe,

ξ – faza sadrži 6 – 6,2% Fe,

η – faza sadrži tragove Fe (0,08%).

Na osnovu rentgenskih ispitivanja obrazovanog sloja ustanovljeno je da je Γ - faza intermetalno jedinjenje Fe_5Zn_{21} i da se obrazuje prema zakonima reakcija I reda, dok kod reakcija II reda izostaje Γ - faza

UTICAJ SADRŽAJA Si U ČELIČNIM KONSTRUKCIJAMA NA DEBLJINU OBRAZOVANOG SLOJA CINKA IZ RASTOPA

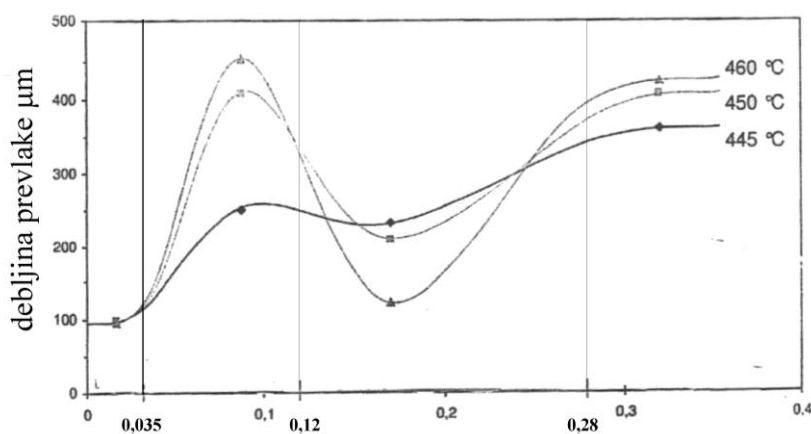
Građevinske konstrukcije, betonski čelici, žice, trake, kao i delovi mašina i uređaja najčešće su izrađeni od nelegiranih niskougljeničnih čelika. Primenjivi su u temperaturnom području od $-25^\circ C$ do $300^\circ C$. Da bi se produžio životni vek građevinskih konstrukcija, čelični delovi se zaštićuju prevlakom cinka dobijenom potapanjem u rastopljeni cink.

Nisko ugljenični čelici sadrže do 0,15% (mas) ugljenika. Pored ugljenika, prisutan je silicijum koji povećava čvrstoću čeličnih konstrukcija, granicu elastičnosti i otpornost na habanje.

Neumireni čelici sadrže do 0,3% C i 0,02% Si, kod umireni čelika je sadržaj C $> 0,3\%$ i Si od 0,15 – 0,6% (mas), dok poluumireni čelici sadrže C $> 0,3\%$ - 0,9% a Si oko 0,15%. Najnovija ispitivanja pokazala su da naročit uticaj na debljinu obrazovanog sloja cinka iz rastopa ima sadržaj silicijuma u čeliku (9). Pored Si, značajan uticaj ima i sadržaj fosfora kao i odnos (Si + P) sa ostalim metalima. Novija ispitivanja su pokazala da naročit uticaj ima sadržaj silicijuma ispod 0,035%. Istraživači su konstatovali da se na zaštitu debelom prevlakom cinka dopremaju čelici sa sledećim sadržajem silicijuma:

- čelici sa sadržajem $Si < 0,035\%$ (mas)
- čelici sa sadržajem Si od 0,035% do 0,12%
- čelici sa sadržajem Si od 0,12% do 0,28%
- čelici sa sadržajem Si $>$ od 0,28%

Uticaj Si u čeliku prvi su opisali Bablik, Sandelin i Sebisty (1). Oni su utvrdili da sadržaj silicijuma iz čelika uslovljava da se obrazovanje i rast sloja cinka ponaša prema linearnoj jednačini, izuzev područja Sebisty (Si 0,12 – 0,28%), gde se rast prevlake odvija po paraboličkoj jednačini u temperaturnom području rastopa cinka iznad $450^\circ C$, što je u literaturi opisano kao Sebisty efekat. Autori nisu dali objašnjenje za ove pojave. Ispitujući strukturu čelika pomoću rasterektorskog mikroskopa, Šubert i Šulc(8,10) su otkrili da se čelik tokom bajcovanja u rastvoru HCl, zavisno od sadržaja Si u njemu, različito ponaša. Na osnovu međuzavisnosti između sadržaja Si u čeliku i rasta sloja cinka u normalnom temperaturnom području od $440 - 460^\circ C$, može se definisati nekoliko područja.



sadržaj silicijuma u čeliku % (mas)

Slika 2 - Debljina prevlake cinka u zavisnosti od sadržaja silicijuma u čeliku pri uranjanju od 10 minuta u normalnom temperaturnom intervalu rastopa cinka

Na slici 2. prikazan je uticaj sadržaja silicijuma u čeliku na debljinu prevlake cinka u normalnom temperaturnom intervalu od 440 – 460 °C i vremenu uranjanja od 10 minuta.

PODRUČJE NISKOGRADNOSTI Si (Si < 0,035%)

Kod neumirenih čelika u dodiru sa rastopom cinka periferna zona α – gvožđa, čista, bez prisustva gasa reaguje velikom reaktivitetom sa cinkom iz rastopa, pri čemu se brzo obrazuje sloj Γ faze. U daljem toku reakcije stvara se spoj između gvožđa i δ_1 sloja sa pojavom pukotina između osnovnog materijala i sloja cinka. To pravi smetnje u transportu jona cinka i smanjuje se brzina obrazovanja cinka.

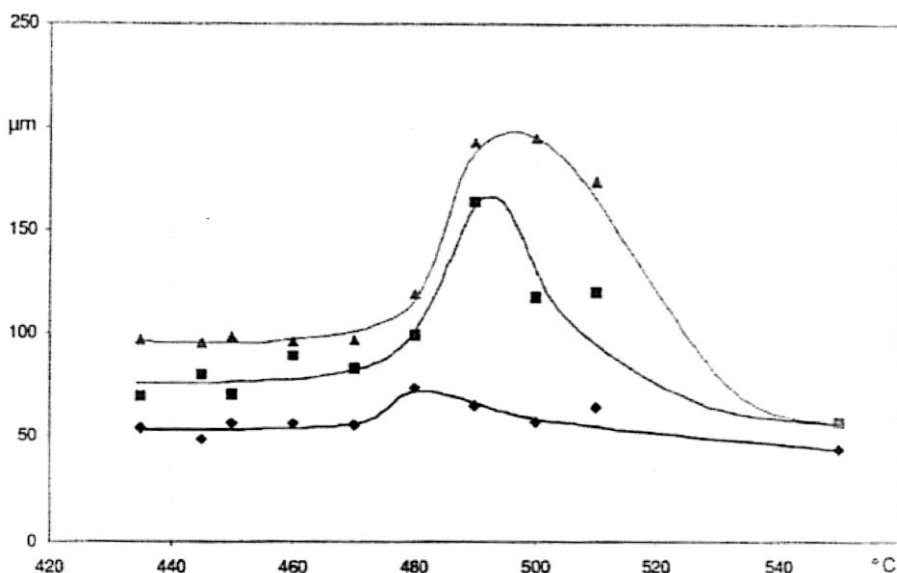
Uzrokovano malim sadržajem Si u čeliku obrazuje se kompaktna δ_1 faza koja se kroz dalji tok re-

akcije manifestuje obrazovanjem mešovite faze sloja cinka i izdvajanjem gasa kao što je vodonik. Sloj prevlake postaje dobro povezan sa osnovnim metalom, homogen i debeo. U daljem procesu obrazovanja prevlake cinka stvaraju se stubići, koji pokazuju paraboličnu zakonitost rasta sloja.

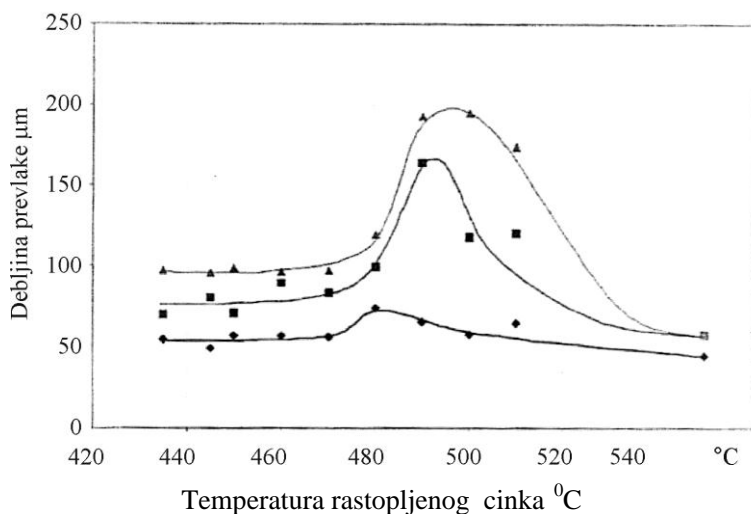
Kod niskougleničnih čelika umirenih aluminijumom na ivicama se ne obrazuje α – gvožđe, jer vodonik koji se izdvaja reaguje sa aluminijumom i tokom zagrevanja nastaju prvo vodonikom siromašni slojevi, koji se dalje ponašaju kao sloj cinka.

Na slici 3 prikazan je rast sloja cinka zaviso od vremena uranjanja u rastop cinka u temperaturnom intervalu od 435 – 540 °C.

Si < 0,035%



Slika 3 - Zavisnost debljine prevlake cinka od vremena potapanja



Slika 4 - Zavisnost debljine prevlake cinka od dužine vremena potapanja u temperaturnom intervalu rastopa cinka od 435 – 540 °C za čelik sa 0,035% -- 0,12 %Si

PODRUČJE SADRŽAJA Si OD 0,035 – 0,12% - SANDELIN PODRUČJE

Karakteristika obrazovanja sloja cinka na čelima sa ovim sadržajem Si je sledeća:

Ivični sloj α – Fe je siromašan gasovima pa izostaje obrazovanje δ_1 faze i pukotina. Prevlaka cinka se obrazuje ravnomerno a brzina obrazovanja se odvija prema linearnoj jednačini vremenske zavisnosti. Istovremeno sa uranjanjem čelika u rastop cinka izdvaja se i vodonik. Izdvojeni vodonik utiče na kontinualni transport Fe/Zn legirajućeg sloja iz reakcione zone čelik – prevlaka i na koagulaciju nastale strukture.

Na slici 4. prikazana je zavisnost između debljine prevlake cinka i vremena uranjanja delova u rastop cinka. Na slici je uočljiv maksimum debljine sloja na temperaturi od 460⁰ C .Debljina prevlake je u proporcionalnoj zavisnosti od vremena potapanja.

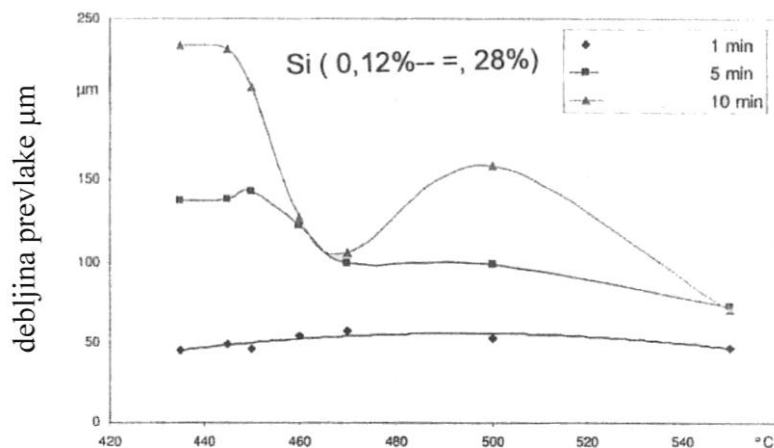
Kod čelika sa sadržajem Si od 0,035 – 0,12% veliki uticaj na debljinu prevlake ima temperatura rastopljenog cinka. Na nižim temperaturama izgubi se

Sandelin maksimum zbog povratne vodonične efisije. Usporava se transport legirajućih delova cink prevlake i obrazuju se gušći legirajući slojevi.

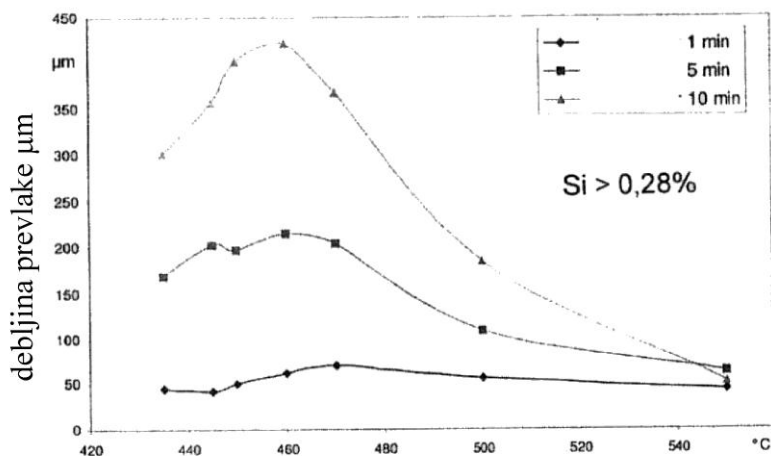
PODRUČJE SADRŽAJA Si OD 0,12% DO 0,28% (SEBISTY PODRUČJE)

Kod nanošenja prevlake cinka iz rastopa za čelike sa sadržajem Si od 0,12% do 0,28%, brzina nastajanja prevlake primarno je zavisna od temperature rastopa cinka. Sa rastom temperature rastopljenog cinka od 440⁰ C na 460⁰ C brzina obrazovanja sloja drastično opada i može da padne na vrednost od svega 25% debljine sloja na 440⁰ C. Ova pojava se objašnjava time da se povećanjem temperature rastopa deluje na naknadnu difuziju vodonika iz čelika – pri čemu difuzija nije ravnomerna. U kratkim vremenskim intervalima nastaju ivična područja osiromašena vodonikom, koja brzo reaguju sa cinkom i pritom se obrazuje kompaktan δ_1 fazni sloj.

Na slici 5 prikazana je zavisnost rasta prevlake cinka od temperature za čelike sa sadržajem Si od 0,12 % do 0,28%



Slika 5 - Zavisnost debljine prevlake cinka od temperature rastopa i vremena uranjanja



Slika 6 - Zavisnost debljine prevlake cinka od temperature rastopa i vremena uranjanja

ČELICI SA VISOKIM SADRŽAJEM

Si (Si > 0,28%)

Sa povećanjem sadržaja Si u čeliku, znatno se smanjuje površina čelika na kojoj dolazi do enfuzije vodonika. Struktura prevlake cinka na čelicima sa visokim sadržajem Si ne zavisi od izdvojenog vodonika. Na ovim čelicima maksimalna debljina sloja je kod 460⁰ C i proporcionalna je sa vremenom uranjanja.

UTICAJ TEMPERATURE RASTOPA CINKA I VREMENA URANJANJA NA DEBLJINU PREVLAKE CINKA

Autori radova [4,5] objavili su israživanja uticaja sadržaja Si i P u čeliku (toplo valjanom) na debljinu prevlake cinka u temperaturnom intervalu rastopa cinka od 435⁰ C do 620⁰C. Materijal je bio debljine 10 mm. i imao je sledeći sadržaj Si i P:

Si(%)	< 0,01	0,08	0,17	0,32
P(%)	< 0,015	0,025	<0,015	<0,015

Grafički izražene vrednosti ovih istraživanja prikazane su na slikama 7 – 8 ovog rada jer obuhvataju područje temperatura rastopa cinka koje kod nas niko nije ispitivao (470⁰C – 620⁰C). Iz dobijenih

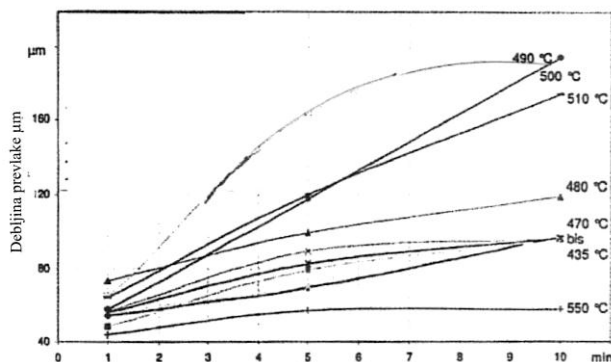
podataka može se zaključiti da je optimalno područje temperature rastopa upravo ono koje se u praksi i primenjuje. (435⁰C – 460⁰C).

Iz priloženih slika se jasno vidi uticaj sadržaja Si u čeliku na debljinu obrazovanog sloja cinka.

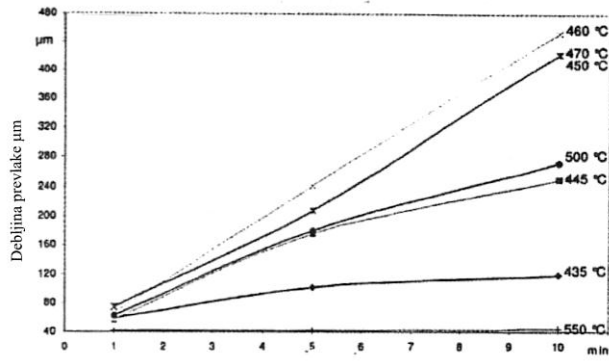
Na uzorcima čelika sa sadržajem Si < 0,035% (mas) na temperaturi do 480⁰ C nastaju tanke prevlake Zn, ispod 120 μm prema jednačini parabole. Pri temperaturi rastopa do 460⁰ C debljina prevlake je uvek ispod 100 μm. Pri temperaturi rastopa od 500⁰ C rast prevlake je linearan i oko dva puta veći od debljine sloja obrazovanog pri temperaturi od 440⁰ C. (slika 7a)

Pri vremenu potapanja od 1 minut i kraćem, nezavisno od temperature, prevlake su uvek manje od 80 μm. To je karakteristično za sve ispitivane čelike.

Čelici sa sadržajem Si od 0,035% do 0,12% imaju najveći rast debljine prevlake cinka u normalnom temperaturnom području (450 – 470⁰ C). Brzina obrazovanja prevlake pri 460⁰ C je ~ 45 μm/minut. Interesantno je zapažanje da je brzina obrazovanja sloja Zn pri 435⁰ C mala a pri 550⁰ C najmanja. Na Sl. 7 pokazanaje zavisnost rasta prevlake cinka od vremena za čelike sa sadržajem Si do 0,12%.



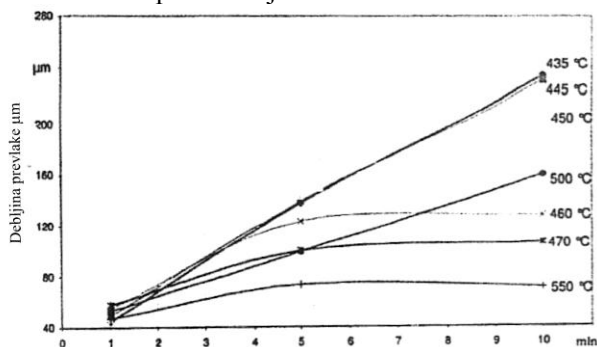
a)



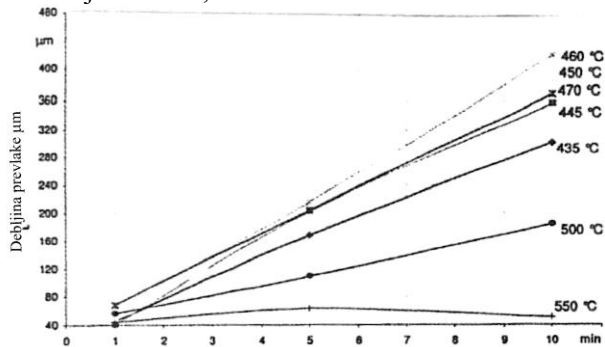
b)

Slika 7 - Zavisnost rasta debljine prevlake cinka od temperature rastopa i vremena uranjanja
a: sadržaj Si < 0,035 % ; b: Si od 0,035% do 0,12%

Na slici 8. pokazana je ista zavisnost ali za čelike sa sadržajem Si > 0,12%.



c)



d)

Slika 8. Zavisnost rasta debljine prevlake cinka od temperature rastopa i vremena uranjanja za:
c) čelici sa Si 0,12% i d) Si > 0,28%

Iz priloženih slika se jasno vidi uticaj sadržaja Si u čeliku na debljinu obrazovanog sloja cinka.

Na uzorcima čelika sa sadržajem Si < 0,035% (mas), do 480 °C nastaju tanke prevlake Zn ispod 120 µm, prema jednačini parabole. Pri temperaturi rastopa do 460 °C debljina prevlake je uvek ispod 120 µm. Kod temperature rastopa od 500 °C rast prevlake je linearan i oko 2 puta veći od debljine sloja obrazovanog pri temperaturi od 440 °C. (Sl. 7a)

Pri vremenu potapanja od 1 minut i kraćem, nezavisno od temperature, prevlake su uvek manje od 80 µm. To je karakteristično za sve ispitivane čelike.

Čelici sa sadržajem Si od 0,035% do 0,12% imaju najveći rast debljine prevlake cinka u normalnom temperaturnom području (450 – 470 °C). (slika 7b) Brzina obrazovanja prevlake pri 460 °C je ~ 45 µm u minuti. Interesantno je zapaziti da je brzina obrazovanja sloja Zn pri 435 °C mala a pri 550 °C je najmanja.

Iz prikazanih rezultata uočava se da je debljina prevlake cinka različita i da maksimum debljine zavisi od sadržaja Si, kao i od dužine vremena potapanja. Kod čelika sa sadržajem Si od 0,035–0,12% maksimalna debljina se postiže pri temperaturi rastopa od 460 °C i vremenu potapanja od 10 minuta (slika 7b).

Čelici sa sadržajem Si od 0,12 – 0,28% postižu maksimum debljine prevlaka u intervalu od 440⁰ – 450⁰ C (slika 8c), s tim što je uticaj vremena ovde dominantan. Takođe treba uočiti da čelici sa sadržajem Si > 0,28% (mas) i čelici sa sadržajem Si od 0,035 – 0,12% imaju slične debljine prevlaka. (Sl 8d) Čelici sa sadržajem Si iznad 0,28% imaju maksimalan rast prevlake na temperaturi rastopa cinka od 450⁰C do 460⁰C

Debljine prevlake cinka veće od propisanih standardom, sa ekonomskog aspekta nisu poželjne, pa se ovaj problem rešava uvođenjem modifikovanog postupka sastava cinka, tzv TEHNIGALVA.

ZAKLJUČAK

Prevlake cinka na čeliku u atmosferskim uslovima ponašaju se anodno, pa životni vek čelika zavisi od njihove debljine i kvaliteta. Zato se prevlake iz rastopa cinka dosta koriste za zaštitu važnih čeličnih

konstrukcija a njihova debljina se bira u zavisnosti od atmosferskih uslova i projektovanog životnog veka građevinskog objekta ili konstrukcije. Za izbor tehnoloških parametara procesa toplog cinkovanja, od posebne je važnosti da se poznaje sastav osnovnog materijala i njegovo ponašanje pri obrazovanju prevlaka. Optimalan temperaturni interval rastopljenog cinka je 440 °C – 460 °C, optimalno vreme uranjanja za debljine cinka propisane ISO 1461 standardom je 5 minuta.

LITERATURA

- [1] Peter Maass und Peter Perssker: Handbuch Feuerverzinken wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008,
- [2] B.Petrovic, V.Gardic, Zastita materijala, 50 (2009) 1, pp.63-68.
- [3] B.Petrovic, M.Savic, V.Gardic, Z.Radojevic, Zastita materijala, 50 (2009) 2, pp.115-121.
- [4] J.X. Bakaljak, E.V. Proskurin: Trubi s protivkorozionim pokritijami, Metalurgija 1982.
- [5] S.Bastl, M.Pecar, Zastita materijala, 51 (2010) 1, pp.50-55.
- [6] O. Šupić, M. Draganović, O. Petković, M. Pečar: Savremena tehnološka rešenja – najsigurnija zaštita životne sredine, I naučno – stručna konferencija Zbornik radova: Ekološka bezbednost, rizici i zdravlje na radu, izdavač Tehnički fakultet Čačak i Privredna komora Srbije 2009. god.
- [7] O. Šupić, M.Draganović: Ispitivanje uticaja prevlake cinka dobijene potapanjem u rastop cinka na mehaničke karakteristike i korozionu otpornost čelika za armirani beton, XII YUCORR international conference, knjiga izvoda radova, Tara 2010. god.
- [8] Thiele M, Schulz, WD: Coating formation during hot dip galvanizing between 435⁰ C and 620⁰ C in konventional zinc melt – general description 21. Intergalva, Neopel 2006.
- [9] B.Petrovic, V.Gardic, Zastita materijala, 51 (2010) 1, pp.35-43.
- [10] Thiele M, Schulz W.D, Schubert, P: Sichtbildung beim Feuerverzinken zwischen 435⁰ C und 620⁰ C in konventionellen Zinkschmelzen - eine ganz heitliche Darstellung, Materials and Corrosion 57 (2006)

ABSTRACT

THE ANALYSIS OF THE EFFECT OF Si CONTENT IN STEEL, MELTING TEMPERATURES OF ZINC AND THE TIME OF IMMERSION ON THE ZINC COATING THICKNESS

Climatic conditions and the atmospheric pollution bring about the ever increasing need of long-term protection of steel structures. Zinc coating protection, done by immersion into zinc solution in the temperature interval between 435⁰ C and 470⁰ C, has proved to be the most efficient way for protecting the steel in atmospheric conditions.

Steel composition, particularly the content of Si, as well as the temperature of molten zinc and the time the object has been immersed in the zinc solution, significantly affect the thickness of zinc coating.

The aim of this work is to show the interdependence of the zinc layer thickness and the chosen technological parameters, by using scientific literature and the results of our own research.

Key words: steel, zinc coating, parameters of the technological process

Paper received: 07.12.2011.

Scientific paper