Časté chyby při žárovém zinkování kusového zboží – příčiny a možnosti jejich předcházení

Frequent defects on hot-dip galvanized goods – causes and possibilities of prevention

W. D. Schulz

soukromý znalec

E-mail: post@wf-schulz.de

V článku jsou diskutovány nejčastější problémy, které negativně ovlivňují kvalitu povlaků žárového zinku. Jsou to jmenovitě vady na straně povlakovaného materiálu (poškozený povrch, nevhodné složení materiálu, tvářený materiál), nedostatečné omoření materiálu, složení taveniny (hlavně obsah Al, Ni, Pb, Bi a Sn) a technologie povlakování (teplota lázně, obsah tavidla, doba ponoru).

The article discusses major problems adversely affecting the quality of hot-dip zinc coatings. Namely, it refers to the defects on the sides of substrate material (damaged surface, inadequate composition of the material, draw material), insufficient pickling of material, composition of the melt (especially, the content of Al, Ni, Pb, Bi and Sn) and coating technologies (bath temperature, the content of flux, time of dip).

ÚVOD

Žádný technický proces není zcela bezchybný. Týká se to také chování lidí, tedy např. i obsluhy zařízení. Všechny tyto procesy by měly mít minimum chyb, zvláště pokud je řídí zkušení technici - rutiněři. K takovým procesům patří i žárové zinkování kusového zboží.

Za chyby se v rámci tohoto článku považují odchylky od aktuálně platných norem, tj. EN ISO 1461 a EN ISO 14713, tedy např. nepozinkovaná černá místa, nedostatečná přilnavost a příliš nízká tloušťka povlaku, ale také další jevy, které nejsou v normách přímo uvedeny. K nim patří např. přílišná hrubost vrstvy, výrazně vyšší nebo velmi rozdílné tloušťky vrstvy, mimořádně silná tvorba bílé rzi, tvorba prasklin v dílu během zinkování, odlupování vrstvy a mnohé další.

V tomto článku se nebudeme věnovat chybám vznikajícím na základě konstrukce nevhodné pro zinkování – jako např. pnutí, stejně tak i chyby, vznikající hrubým porušením zásad technologie zinkování, jako jsou zbytky tavidla a zinkového popela na pozinkovaných plochách. Také zinkové špičky, neprůchozí otvory a podobné nebudou předmětem tohoto článku. To platí i pro problematiku vnitřních ploch dutých konstrukcí při opakovaných ponorech.

Vznik těchto závad může být podmíněn:

- nepříliš vhodnou **ocelí** (velmi často),
- chybami v **předúpravě povrchu**,
- chybami v souvislosti se složením **zinkové taveniny**,
- chybami v **technologii zinkování**.

Je proto mnoho možností, jak udělat chyby. Částečně je důsledkem více příčin. V dalším budou popsány časté chyby a opatření k jejich eliminaci, pokud jsou možná. Případné další chyby nejsou přirozeně vyloučeny, ale také nejsou obsahem tohoto článku.

Ocel

U ocelí nižší kvality se mohou vyskytovat návalky, šupiny a podobné chyby povrchu. Během zinkování se zvýrazňují povrchové defekty jako výsledek tvorby vrstvy a vyvolávají šupinovitý, často také ostrohranný hrubý povrch, viz Obr. 1.

Zde neexistují protiopatření. Taková kvalita oceli není pro žárové zinkování principiálně vhodná.

Vliv na zinkování a tím i tvorbu vrstvy, má také složení zinkované oceli, a to především obsah křemíku,

fosforu a hliníku. Je známo, že tloušťka vrstvy silně závisí na obsahu křemíku v oceli a existují 4 různě reagující typy oceli (nizkokřemíková, Sandelinova, Sebistyho a vysokokřemíková ocel). Složení oceli není chyba, to je prostě realita. U ocelí na rozhraní jednotlivých typů může ale dojít k tvorbě silných vrstev zinku se všemi následky,

Obr. 1a. Převalky a tvorba šupin na oceli vedou ke vzniku ostrohranné hrubé vrstvy
Fig. 1a. Rough coating detail

Obr. 1b. Hrubost vrstvy, hrbolky
Fig. 1b. Rough coating

jako je ostrohranná hrubost, nevyrovnaný vzhled atd., což často reklamuje zadavatel zakázky. Zvláště hranice mezi nizkokřemíkovou a Sandelinovou ocelí s obsahem 0,020 a 0,035% Si je tím často zasažena (viz Obr. 2),

Obr. 2a. Vliv křemíku v oceli na tloušťku vrstvy při žárovém zinkování kusového zboží (doba ponoru 10 min; obsah fosforu < 0,02 %)

Fig. 2a. Influence of Si content on coating thickness (10 min dip; $P < 0,02$ %)

Obr. 2b. Vzhled míst s rozdílnou tloušťkou vrstvy, vrstva není ostrohranná

Fig. 2b. Coating thickness differences

Obr. 2c. Rozdílné tloušťky vrstvy jako následek poškození původní textury povrchu vlivem tažení

Fig. 2c. Differences in coating thickness caused by drawing

protože zde je tloušťka vrstvy zvláště výrazně závislá na obsahu křemíku. Při nízkých obsazích křemíku se projevuje mimořádně negativně příliš vysoký obsah fosforu ($> 0,02 \%$).

Je třeba poznamenat, že také ostatní přechodné oblasti mezi různými koncentracemi křemíku mohou být těmito projevy zasaženy. Zde jsou ale rozdíly v tloušťce povlaku principiálně menší, proto jsou i patrné projevy méně výrazné a nejsou předmětem reklamaci.

Podobná chyba může vzniknout také v případě, že je díl z nízkokřemíkové oceli lokálně ovlivněn, např. tažením nebo válcováním. Také zde může dojít ke značně rozdílným tloušťkám vrstev, pokud okrajová vrstva α -železa bude poškozena a Sandelinův mechanismus se prosadí (Obr. 2c).

Vysoký obsah Al v oceli ($>0,045 \%$) může výše uvedené chyby zvýraznit, příp. vést ke vzniku podobných chyb. Hliník zvyšuje rychlost efúze vodíku z oceli při zinkování a tím navíc její reaktivnost, zvláště v hra-

niční oblasti mezi nízkokřemíkovou a Sandelinovou ocelí. Působí zde 2 rizikové faktory (obsah Si v hraniční oblasti + silná fúze vodíku), čímž se tato chyba může zvýraznit. Také šmouhy a záclony (Obr. 3) se zvýrazní v souvislosti s ocelmi uklidněnými Al, které v omořeném stavu při zahřívání dílů silně plynoují. Příčina těchto chyb je lokální změna reakčního mechanismu ve směru Sandelinova typu.

Jako opatření na potlačení tohoto jevu jsou známy 3 možnosti, které potlačují Sandelinův mechanismus a chyby mohou přinejmenším znevýraznit. To je snížení teploty při zinkování pod 445°C , pokud možno krátká doba ponoru (výrazně pod 10 min) a zinkování v lázních s obsahem Ni. Je možné, aby spolupůsobily všechny tři faktory najednou.

Předúprava povrchu

Klíčové postavení při žárovém zinkování zaujímá předúprava povrchu, zvláště pak moření ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové. Je samozřejmé, že musí být k dispozici dostatek času, aby bylo možno odstranit ulpělou rez a okuje. Avšak parametr „čas“ není při moření dominantní. Určující je hlavně chemické složení mořicího roztoku a teplota moření, vliv mají také použité inhibitory. Nezávisle na tom platí, že rez se odmořuje snadněji než okuje, které vyžadují určitou tvorbu vodíku, tzn. určité napadení ocelového dílu, aby se uvolnily a rozpustily. Mořicí kyseliny s méně než 40 g l^{-1} Fe moří špatně až vůbec ne. Optimálně pracují

Obr. 3a. Šmouhy a záclony s velkými rozdíly v tloušťce povlaku

Fig. 3a. Smudges with significant thickness differences

Obr. 3b. Metalografický výbrus šmouhou/záclonou

Fig. 3b. Metallography of smudge

Obr. 4. Nepozinkovaná místa

Fig. 4. Coatingless spots

kyseliny se středním obsahem železa. Kyseliny s více než 150 g l⁻¹ Fe (a méně než 4% HCl) moří jen velmi slabě a je třeba je nechat zlikvidovat. Pro moření by měl být povrch oceli v každém případě odmaštěný, v žádném případě by nemělo být více jak 50 mg tuku na metr čtvereční plochy, což lze na referenčních vzorcích laboratorně relativně snadno změřit.

Následkem špatně omořených povrchů jsou nepozinkovaná černá místa bez zinkového povlaku, jak je vidět na Obr. 4. Tato místa je možno eliminovat tím, že se buďto zvýší doba moření nebo, což je účinnější, zvýší se lehce teplota moření, přičemž stačí často několik stupňů, aby se dosáhlo uspokojivého výsledku. Pod 15 °C je účinnost moření výrazně nižší, takže se zde projevuje určitý efekt „zima/léto“. Také jistý protisměrný pohyb dílu a mořící kyseliny je pro výsledek výhodný. Na druhou stranu při zinkování nevadí černé vrstvy, které při moření na dílech vznikají. Tyto vrstvy obsahují doprovodné prvky jako Si, Mn, P a S a jsou v kyselině nerozpustné.

Zinková tavenina

Rozhodující vliv na výsledek má při žárovém zinkování použitá tavenina. Hned na úvod je třeba poznamenat, že ideální tavenina bohužel neexistuje, avšak každá tavenina má své výhody i nevýhody. Ve střední Evropě jsou běžné legury do taveniny kovy, jako je olovo, hliník, nikl, vizmut a cín. Všechny tyto legury mají svoji jasnou funkci a vliv a zpravidla vyžadují zvláštní pozornost, aby nedocházelo ke vzniku chyb.

Olovo: Olovo snižuje povrchové napětí zinkové taveniny až o jednu třetinu a z pohledu zinkování nemá prakticky žádné nevýhody. Relativně rychlý rozvoj žárového zinkování kusového zboží v úvodní fázi je značně dán tím, že zinkové taveniny byly v té době nasyceny olovem, což bylo dáno tehdejší způsobem výroby, a obsahovaly tedy asi 1 % Pb. Nevýhody, dané přítomností Pb, se týkají převážně chování pozinkovaného zboží. Jednak je to vysoká toxicita, kterou olovo má, dále také zvýšená náchylnost ke vzniku bílé rzi, kterou vyvolává vyšší obsah Pb, a případně také silné vylučování olova na povrchu povlaku při jeho ochlazování, čímž může být m.j. snížena přilnavost následných povlaků, a tím dojít k jejich poškození.

Ale olovo v zinkovém povlaku má také výhody, zvláště co se týká chromátování a fosfátování. Na základě rozdílu elektrochemického potenciálu mezi zinkem a olovem na povrchu povlaku jsou takové vrstvy lehce chromátovatelné nebo fosfátovatelné. Bez olova v povlaku je zpravidla nutno provést předúpravu povrchu pečlivěji, abychom získali dobře vyvinuté konverzní vrstvy, což je důležité zvláště tehdy, pokud následuje práškové povlakování.

Hliník: V rozsahu koncentrací od 10⁻² do 10⁻³ hm. % může být hliník, který zvyšuje lesk a ohebnost povlaku, s výhodou až do 0,025 hm. % v tavenině obsažen. Nad touto hodnotou může hliník vést k nepozinkovaným černým místům podobně jako na Obr. 4. Tato místa mohou být velmi malá, ale také dosahovat rozměrů až několika centimetrů.

Příčinou tohoto jevu je jednak zvýšení povrchového napětí taveniny v této mikrooblasti vlivem Al a dále pak tvorba AlCl₃ při zanoření tavidlem pokrytých dílů do taveniny. AlCl₃ pak ihned hydrolyzuje na Al₂O₃ a ten brání reakci ocel/zinková tavenina. Následkem jsou černá, nepozinkovaná místa (viz výše).

Při koncentracích okolo 5 hm. % Al pak převažují jiné reakce, a to především brzdící vliv tenkých, stabilních mezivrstev FeAl. Tyto vlivy zde nebudou diskutovány, to je zcela zvláštní kapitola.

Nikl: Zinkové taveniny obsahují v současnost často 0,045 až 0,055 hm. % niklu. To působí při středním obsahu křemíku v oceli (Sebistyho oblast) na snižování tloušťky vrstvy a zvýšení lesku povlaků. Chyby vrstev vlivem niklu nevznikají nebo nejsou známy. V každém případě je ale nezbytné nutné provozovat taveniny při jisté konstantní teplotě, jinak mohou velmi rychle vypadávat krystaly tvrdého zinku o složení Zn_xFe_yNi_z, které v tavenině nejsou rozpustné a pokud se zabudují do zinkové vrstvy způsobí šedý vzhled povrchu (Obr. 5). Je třeba znovu zdůraznit, že tyto krystaly se znovu nerozpustí a pro jejich odstranění z taveniny je nezbytné použít nějakou jinou metodu, jakou jsou přídatné vytavovací soli, N₂ proplach nebo také jiné konvenční metody jako organické přídatky, pomocí nichž se tyto krystaly dostanou do zinkového popela, a tím lze hrubý vzhled povlaků eliminovat.

Bizmut: Bizmut se přidává k zinkovým taveninám v koncentracích okolo 0,1 hm. % z toho důvodu, aby se snížilo jejich povrchové napětí, a to většinou namísto olova. Pro proces žárového zinkování nemá vizmut žádné nevýhody, avšak při výraznějším obohacení může působit neblaze na stěnu vany, speciálně na tenkou ochrannou vrstvu tvrdého zinku, zvláště na vrstvu δ₁, což může vést až k proděravění stěny zinkovací vany. Technické směrnice na použití Bi dosud nejsou. V principu každý provozovatel se musí sám rozhodnout, která rizika podstoupí, aby dosáhl určitých, byť malých výhod.

Cín: Cín se přidával do zinkové taveniny už dávno, aby se zvýšil lesk povlaku. Zvláště při zinkování nádobí to zpočátku hrálo velkou roli. Také tvorba zinkového květu je spojena s přítomností cínu.

V novějších dobách se cín přidával nebo přidává proto, aby se tloušťka vrstvy na křemíkem uklidněných ocelích poněkud zredukovala. To funguje zvláště na ocelích se středními obsahy Si.

Obr. 5a. $Zn_xFe_yNi_z$ - puchýřky (vzhled podobný jako na Obr. 1b)

Fig. 5a. Dross blisters

Obr. 5b. Metalografický výbrus z Obr. 5a (krystaly tvrdého zinku v zinkové vrstvě nemají žádnou dodatečnou „zinkovou vrstvu“ - rozdíl proti Obr. 1b)

Fig. 5b. Dross crystals in a coating structure

Hlavní nevýhoda přidavku cínu nad 0,2 hm. % spočívá v tom, že se výrazně zvyšuje riziko tekutým kovem indukovaného praskání pod napětím (LMAC, LME). Zvláště svařované nebo za studena tvážené nosné ocelové konstrukce jsou tímto postiženy (Obr. 6.) Při ponoření do taveniny vznikající napětí pak mohou vést až k prasknutí. V Německu omezuje DAST-směrnice 022 obsah cínu při zinkování nosných konstrukcí na 0,1 hm. %. Riziko tekutým kovem indukovaného praskání pod napětím je možno omezit při obsahu cínu do 0,1 až 0,2 hm. %. Všechna ostatní opatření, jako je omezení obsahu olova použitím bizmutu, zvýšení obsahu hliníku atd., jsou víceméně neúčinná.

Relativně časté jsou povrchové chyby vlivem tvrdého zinku zabudovaného v povlaku (v bezniklových taveninách jako $ZnFe$, tj. tzv. ζ -fáze), který pochází z taveniny. Vzhled této chyby odpovídá vzhledu povlaku na Obr. 1b, povlak je hrubý.

Krystaly tvrdého zinku plavou v každé tavenině a pomalu rostou. Je třeba je pravidelně odstraňovat v závislosti na objemu zboží prošlém vanou. Vhodnými metodami se tyto krystaly převedou do zinkového popela, jak je uvedeno také v opatřeních uvedených pod bodem 3.

Technologie zinkování

Vlivem příliš pomalého ponoru do zinkové taveniny může být vlivem vzniku teplotních pnutí v materiálu podpořen vznik tekutým kovem indukované koroze pod napětím (Obr. 6). Je třeba zde upozornit na to, že každá zinková tavenina, ale také čistý zinek, může principiálně vyvolat korozní praskání pod napětím, přirozeně s různou pravděpodobností. Aby se riziko minimalizovalo, je třeba proto optimalizovat všechny parametry zinkování. K tomu patří i koncentrace tavidla, která by neměla být příliš nízká, podle požadavků by měla ležet mezi 250 a 450 g l⁻¹. Vysoká koncentrace snižuje také spotřebu tepla při tavení i přestup tepla, a snižuje tím významně vznik pnutí při ohřevu dílu.

Obr. 6. Vnitřek praskliny s různým rozdělením prvků Fe, Zn, Pb a Sn

Fig. 6. Element distribution on the LME crack tip

Při příliš dlouhých dobách zinkování, tedy více než 10 až 15 min, může u oceli se středním obsahem Si (Sebistyho oceli) docházet k odlupování vrstvy, a to tím způsobem, že δ_1 -fáze zůstane a vnější vrstva zinku (ζ - a η -fáze) se oddělí (Obr. 7).

Tyto chyby je možno eliminovat nebo alespoň omezit snížením doby ponoru. Citlivost tohoto druhu ocelí na odlupování povlaku ale zůstává z principu stále. Rychlé ochlazení snižuje sklon k této chybě pouze tehdy, jestliže původní prasklina mezi fázemi není dosud vyvinuta.

Pokud je tato chyba vztažena pouze na obsah křemíku, zlepšuje kupodivu situaci i pouhé zvýšení zinkovací teploty na 450 až 460 °C.

Obr. 7a. Odlupování povlaku na nosníku tvaru T vlivem nevhodného obsahu Si a příliš pomalého ochlazování svařované oblasti

Fig. 7a. Defoliation of zinc coating caused by improper content of Si and slow cooling of the welded area.

Obr. 7b. Separace zinkového povlaku mezi δ_1 - a ζ -fázemi
Fig. 7b. Separation of a zinc coating between δ_1 - and ζ -phase

Chyba, která vzniká jako důsledek nevhodné technologie, je také přirozeně vodíkové křehnutí vysokopevnostních dílů, jako je spojovací materiál. V takovémto případě není v mořící lázni dostatek inhibitorů nebo je doba moření příliš dlouhá.

ZÁVĚR

Chyby při žárovém zinkování jsou výsledkem komplexní a komplikované reakce mezi ocelí a zinkovou taveninou. Při ní je reakce oceli určována legujícími prvky, jako je Si, P a Al. V určitých koncentračních oblastech a také při poškození původního povrchu oceli, zvláště u nízkokřemikových ocelí, může dojít ke značným rozdílům v tloušťce povlaku, které jsou zákazníkem posuzovány jako vady.

Nedostatečná předúprava povrchu může vést ke vzniku nepozinkovaných míst, která musí být od velikosti cca 10 cm² opravena. Vodíková křehkost dílů z vysokopevnostních ocelí je následkem chyb při moření.

Již malá množství Al, Ni, Bi a Sn v tavenině ovlivňují její reaktivitu. Nepozinkovaná černá místa (Al), zvýšená drsnost povrchu (Ni) a tekutým kovem indukované korozní praskání (Sn) pozinkovaného dílu mohou být výsledkem. Je také možné poškození zinkovací vany (Bi). Příliš dlouhé doby ponoru mohou podpořit odlupování zinkového povlaku.

Chybná technologie žárového zinkování zpravidla nevyvolává žádné vlastní škody, může ale výše uvedená poškození iniciovat nebo posílit.