

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV KONSTRUOVÁNÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MACHINE DESIGN

TEPELNÁ A MECHANICKÁ ODOLNOST ZINKOVÉHO POVLAKU

HEAT AND MECHANICAL RESISTANCE OF ZINC COATING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. KAREL HORÁK

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MICHAL ČERNÝ, CSc.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav konstruování

Akademický rok: 2008/09

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Horák Karel, Bc.

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Konstrukční inženýrství (2301T037)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Tepelná a mechanická odolnost zinkového povlaku

v anglickém jazyce:

Heat and mechanical resistance of zinc coating

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Cílem DP je analýza tepelné degradace ochranného zinkového povlaku a vliv její hodnoty na změnu mechanických vlastností při vzniku křehkých intermetalických ZnFe vrstev. Důvodem je ztráta kompatibility povlaku a základního materiálu u strojních částí pracujících za zvýšené teploty.

Cíle diplomové práce:

Diplomová práce musí obsahovat:

1. Úvod
2. Přehled současného stavu poznání
3. Formulaci řešeného problému a jeho analýzu
4. Vymezení cílů práce
5. Návrh metodického přístupu k řešení
6. Analýzu a interpretaci získaných údajů
7. Závěr

Forma diplomové práce: průvodní zpráva, technická dokumentace

Typ práce: analytická

Účel práce: pro V-V a tvůrčí činnost ÚK.

Seznam odborné literatury:

Davis, J. R.: Corrosion: understanding the basic. 2nd printing, Ohio:ASM International, 2003, 563p, ISBN 0-87170-641-5.

Seznam další doporučené literatury (oponované výzkumné zprávy, disertační a diplomové práce) bude upřesněn vedoucím DP. Práce s webovými stránkami je v intencích diplomanta.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Michal Černý, CSc.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/09.

V Brně, dne 27.11.2008



prof. Ing. Martin Hartl, Ph.D.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

LICENČNÍ SMLOUVA POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Karel Horák
Bytem: Jílová 1483, 583 01 Chotěboř
Narozen/a (datum a místo): 1.11.1984 v Hradci Králové
(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta strojního inženýrství
se sídlem Technická 2896/2, 616 69 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkan fakulty:
doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):
- disertační práce
 - diplomová práce
 - bakalářská práce
 - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Tepelná a mechanická odolnost zinkového povlaku
Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Michal Černý, CSc.
Ústav: Ústav konstruování
Datum obhajoby VŠKP: 23.-24.6.2009

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v*:

- tištěné formě – počet exemplářů2.....
- elektronické formě – počet exemplářů2.....

* hodící se zaškrtněte

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....
Nabyvatel

.....
Autor

ABSTRAKT

Práce je zaměřena na studium tepelné degradace ochranného zinkového povlaku. Její velká část se zabývá strukturou jednotlivých přechodových fází a jejich uspořádáním, přičemž hlavní důraz je kladen na analýzu křehkých intermetalických fází, které vznikají vlivem zvýšené teploty. Závěr práce se pak pokouší objasnit příčiny samotné degradace této ochranné vrstvy.

KLÍČOVÁ SLOVA

zinkování, koroze, struktura, intermetalické fáze, teplota, metalografie, REM, EDS

ABSTRACT

The work is aimed at studying the thermal degradation of the protective zinc coating. Its large part deals with the structure of the various stages of transition and their arrangement, the main emphasis is on analysis of brittle intermetallic phases, which arise due to increased temperature. Conclusion of the work is trying to clear itself causes degradation of this protective layer.

KEY WORDS

zinc coating, corrosion, structure, intermetallic phases, temperature, metallography, REM, EDS

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE:

HORÁK, K. *Tepelná a mechanická odolnost zinkového povlaku*.
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 72 s.
Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Michal Černý, CSc.



PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

.....
Podpis diplomanta



PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji tímto panu doc. Ing. Michalu Černému, CSc. za odborné vedení, cenné připomínky a množství rad při vypracování této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se přímo podíleli, či jinak vypomáhali s realizací praktické části, zvláště pak panu Ing. Jiřímu Votavovi, Ph.D. a paní Ing. Drahomíře Janové.



OBSAH

OBSAH	11
1 ÚVOD	12
2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ	13
2.1 Metody zinkování	13
2.1.1 Žárové stříkání (metalizace)	13
2.1.2 Nanášení kovového povlaku ve vakuu	14
2.1.3 Elektrolytické (galvanické) vylučování	14
2.1.4 Žárové zinkování ponorem	15
2.2 Činitelé ovlivňující tvorbu povrchu	16
2.3 Problematika následných úprav povlaku	16
2.4 Intermetalické fáze	18
2.5 Základní krystalové mřížky kovů	20
3 FORMULACE ŘEŠENÉHO PROBLÉMU A JEHO ANALÝZA	22
4 VYMEZENÍ CÍLŮ PRÁCE	23
5 NÁVRH METODICKÉHO PŘÍSTUPU K ŘEŠENÍ	24
6 ANALÝZA A INTERPRETACE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ	25
6.1 Praktická verifikace korozní degradace	25
6.1.1 Příprava vzorků - označení	25
6.1.2 Příprava vzorků - popouštěcí pec	27
6.1.3 Zrychlené korozní zkoušky - solná komora	28
6.1.4 Zkouška přilnavosti povrchu - ohyb přes válcový trn	30
6.2 Analýza degradovaného povrchu	35
6.2.1 Optická mikroskopie a metalografie	35
6.2.2 Elektronová mikroskopie	43
7 ZÁVĚR	65
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	67
9 SEZNAM OBRÁZKŮ, GRAFŮ A TABULEK	69
9.1 Seznam obrázků	69
9.2 Seznam grafů	70
9.3 Seznam tabulek	70
POZNÁMKY	71

1 ÚVOD

Problémem koroze konstrukčních materiálů se zabývá rok od roku více vědeckých prací, které jsou evokovány praktickými problémy, projevujícími se nejen při samotném používání produktů, jejich údržbě, ale i při jejich výrobě. Dle studie z roku 2004 dochází každoročně vlivem koroze k 2% ztrátě z celkové celosvětové produkce oceli, přičemž náklady na protikorozní ochrany dosahují až 10% ceny výrobku.[2]

Činitelů způsobujících korozi je mnoho a z tohoto důvodu je nutné se zaměřit jak na faktory přírodní (atmosférické vlivy, především vliv kyslíku, působení vody atd.), tak i technologické (vysoká teplota, kyseliny, roztoky solí atd.). Základem je při tom neodstranitelnost zásadního přírodního jevu, a to snaha materiálu o minimalizaci změny entalpie.

Způsobů, jak chránit konstrukční materiál proti degradaci, je přitom mnoho. Mezi ty nejběžnější patří vhodná volba materiálu, úprava či změna korozního prostředí, úprava konstrukce a v první řadě pak tvorba ochranných povlaků. Volba materiálu je zdánlivě nejjednodušší způsob. Nevyhovuje-li daný materiál definovaným podmínkám, zvolí se jiný, vhodnější. Tento krok však vyžaduje hlubokou komplexní znalost materiálů, vztahů mezi materiálem a konkrétním korozním prostředím a ekonomické zhodnocení jeho aplikace. Úprava korozního prostředí pomocí inhibitorů se často využívá v oblasti dočasné ochrany výrobků při skladování a přepravě. Příkladem může být odstranění kyslíku rozpuštěného v napájecí vodě používané pro elektrárenské soustavy. Ochrany proti korozi realizovaná ochrannými povlaky se využívá všude tam, kde není možné uplatnit předchozí dvě řešení. V nejjednodušším případě se jedná o nátěry, dále o povlaky keramické (smalt), povlaky kovové (zinkové, hliníkové a slitinové) a povlaky kombinované (např. kovový povlak kombinovaný s nátěrem). [7]

Tato práce je zaměřena na studium zinkového povlaku, neboť se jedná o nejběžnější způsob ochrany ocelových součástí. U tohoto povlaku bylo již dříve prokázáno odlupování vrstvy, ke kterému dochází vlivem aplikace zvýšené teploty. Proto se práce zaměřuje na studium působení těchto teplot, vznik intermetalických vrstev, které odlupování pravděpodobně způsobují, a jejímž výstupem by mělo být určení takových teplot, ve kterém je odlupování nejintenzivnější.

2 PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU POZNÁNÍ

2

2.1 Metody zinkování

2.1

Ze všech používaných kovových povlaků oceli se jako nejpoužívanější jeví právě ty, které obsahují zinek. Jedná se o velmi dobře tavitelný modrobílý kovový prvek s výrazným leskem, který však na vzduchu rychle ztrácí z důvodu pokrytí svými oxidy. Mřížka zinku krystalizuje v hexagonálním těsném uspořádání a ve sloučeninách se vyskytuje pouze v mocenství Zn^{+2} . V silných minerálních kyselinách se zinek snadno rozpouští za současného uvolňování velmi reaktivních atomů vodíku. Na vzduchu je stálý, protože se rychle pokrývá tenkou vrstvou oxidu zinečnatého, která jej účinně chrání proti korozi vzdušným kyslíkem a vlhkostí - tzv pasivace. [8]

Základním úkolem protikorozní ochrany je vytvoření ochranné bariery mezi kovem a korozním prostředím. V případě zinkové vrstvy se jedná o tzv. katodickou ochranu, která je založena na přednostním korozním napadení kovového povlaku. Takový typ povlaku chrání materiál i v případě, že je pórovitý. Jeho ochranná funkce se navíc úměrně zvyšuje s rostoucí tloušťkou povlaku. Vedle anodických povlaků existují i povlaky katodické (např. chromování), které chrání daný materiál pouze v případě celistvé vrstvy, čili bez pórů. To je způsobeno vyšší elektrochemickou ušlechtilostí chromu a v základním materiálu vzniká, při poškození povlaku, jamková koroze. [1]

2.1.1 Žárové stříkání (metalizace)

2.1.1

Technologie žárového stříkání je využitelná pro všechny druhy povlakového materiálu, které je možné vyrobit ve formě prášku nebo drátu. [10] Její podstata spočívá ve vrhání částeczek roztaveného kovu (např. $ZnAl_{15}$) proti podkladovému materiálu, čímž je vytvořen povrch s mírnou porézitou (5-15%) a rovnoměrnou drsností (3-5 μ m). Povrch je charakteristický zvýšenou odolností proti opotřebení, která je způsobena jeho nízkým smykovým součinitelem (vlivem ulpívání maziva v pórech). [12] Žárové stříkání se využívá především jako ochrana proti korozi u rozměrných dílů (mostní konstrukce, stožáry vysokého napětí, ...), dále pak při renovaci již dříve zinkovaných povrchů, nebo pro dekorativní účely. [11] Hlavní nevýhodou tohoto postupu je nutné otryskání podkladu před samotným zinkováním. Na obr.2-1 uveden příklad stříkací pistole od firmy EST+.



Obr. 2-1 Stříkací pistole firmy EST+ [11]

2.1.2

2.1.2 Nanášení kovového povlaku ve vakuu

Ve vakuu lze částice zinku nanášet při procesu fyzikálně-chemického naprašování na katodě. Princip spočívá v odpařování a kondenzaci par materiálu, přičemž pohyb odpařovaných částic se řídí zákony sálání. Základním předpokladem je vytvoření takových podmínek, aby byl umožněn přímočarý pohyb atomů kovu z odpařovaného tělesa k pokovované ploše. U atomů s nízkou teplotou odpařování (Zn, Mg, ...) je nutno plochu ochlazovat. Vytvořený povrch je charakteristický svou rovnoměrností a zároveň dosahuje vysokého lesku a malých tloušťek. Největší uplatnění nachází tato metoda v optice (zrcadla, antireflexní vrstvy, ...), při vytváření dekorativních povrchů a rovněž v elektronové mikroskopii. [12]

2.1.3

2.1.3 Elektrolytické (galvanické) vylučování

Základem galvanostegie (čili galvanického pokovování za účelem ochrany proti korozi) je děj zvaný elektrolyza. Ta je založena na disociaci alkalické či kyselé lázně, ve které dochází po přivedení stejnosměrného proudu k vylučování záporně nabitých iontů na kladné elektrodě (anodě) a kladně nabitých iontů na záporné elektrodě (katodě). V případě galvanického zinkování se jedná o zinkovou anodu (+), která se rozpouští, a vzniklé ionty zinku vytvářejí na ponořené součásti, zapojené jako katoda (-), ochranný povlak.

Množství vyloučeného a rozpuštěného kovu v závislosti na velikosti procházejícího elektrického proudu je vyjádřeno **Faradayovými zákony**:

- 1) Hmotnost látky vyloučené na elektrodě účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického proudu, procházejícího elektrolytem a času, po který el.proud procházel.

$$m = A \cdot I \cdot t = A \cdot Q \quad (2.1)$$

m..... hmotnost vyloučené látky [kg]

A..... konstanta úměrnosti (elektrochemický ekvivalent látky) [kg · C⁻¹]

I..... elektrický proud [A]

t..... čas [s]

Q..... přenesený náboj [C]

- 2) Množství různých látek vyloučených na elektrodách průchodem stejného elektrického náboje jsou v poměru svých ekvivalentů.

$$A = M_m / (F \cdot v) \quad (2.2)$$

A..... konstanta úměrnosti (elektrochemický ekvivalent látky) [kg · C⁻¹]

M_m... molární hmotnost látky [g · mol⁻¹]

F..... Faradayova konstanta, dána součinem hmotnosti elektronu a Avogadrovy konstanty (9,6481 · 10⁴ C · mol⁻¹)

v... počet elementárních nábojů potřebných k vyloučení jedné molekuly látky [-]

Dle použitého typu elektrolytu je možné lázně rozdělit do dvou základních kategorií, přičemž je možné v nich vylučovat jak lesklé, tak i matné zinkové povlaky:

- 1) alkalické lázně
 - kyanidové (komplex kyanidu zinečnatosodného)
 - bezkyanidové (zinečnan + organické přísady)
- 2) kyselé lázně
 - slabě kyselé (na bázi síranochloridových elektrolytů)
 - kyselé (na bázi síranu zinečnatého, vodivost lázně upravena hladinou koncentrace kyseliny sírové)

Technologie galvanického pokovování se začíná stále více používat i k dekorativním účelům a to např. ve spotřebním, nábytkářském, či automobilovém průmyslu. Vytváří se velmi tenké zinkové vrstvy (5-30 μ m) a hlavní nevýhodou této metody je možnost vzniku galvanického stínu na vnitřních plochách zinkované součásti. Životnost takto vytvořeného povlaku je možné navíc výrazně zvýšit chromátováním (obr. 2-2), které ho navíc chrání proti tzv. „bílé rzi“. [6,12]



Obr. 2-2 Různé druhy chromátů [6]

2.1.4 Žárové zinkování ponorem

2.1.4

Jedná se o historicky nejstarší, avšak dosud stále nejpoužívanější způsob nanášení zinkového povlaku (přibližně 65% výroby). Jeho využití je možné jak v kontinuálních procesech (např. zinkování drátů), tak i v kusové výrobě. Princip spočívá ve vytváření zinkového povlaku na pokovovaném dílci vzájemnou reakcí základního materiálu výrobku se zinkovou taveninou v lázni při teplotách 440-470°C. Do taveniny je možné vedle zinku a železa přidávat i další prvky, které ovlivňují výsledné vlastnosti taveniny (Pb, Bi - snížení viskozity), tak i vzniklého povlaku (Sn - zvýšení křehkosti). Zpravidla je možné konstatovat, že houževnatost povlaku klesá s jeho rostoucí tloušťkou.

Žárové zinkování ponorem lze dle způsobu nanášení tavidla rozdělit na:

- suché zinkování - pokovované předměty jsou namočené do roztoku tavidla ($ZnCl_2$, NH_4Cl), které zajišťuje konečné dočištění povrchu oceli před samotným zinkováním, následně jsou předměty osušeny a ponořeny do zinkové lázně

- mokré zinkování - tavidlo se ve formě taveniny nachází na hladině pokovovací lázně tak, aby zinkované předměty vstupovaly do lázně přes toto tavidlo a vystupovaly z ní přes čistou hladinu

Mezi výhody žárového povlaku patří proti ostatním technologiím především odolnost vůči nárazu a otěru, rovnoměrnost povlaku po celém povrchu a hlavně fakt, že povlak žárového zinku vzniká všude tam, kde došlo ke kontaktu čistého kovového povrchu s taveninou zinku, tedy i na vnitřním povrchu dutých částí (nedochází ke vzniku galvanického stínu). [9]

2.2

2.2 Činitelé ovlivňující tvorbu povrchu

Nejvýraznější vliv na strukturu zinkového povlaku má množství legujících prvků a příměsí v základním materiálu. Aby došlo k vytvoření povrchu s různě orientovanými krystaly, tzv. květy, je nutné využití neuklidněné, či hliníkem uklidněné oceli. Při využití ocele uklidněné křemíkem je nutné přesné dodržení jeho koncentrace tak, aby byla rychlost reakce Zn-Fe řízena pouze difúzí a měla parabolický průběh. Pokud není tato koncentrace dodržena, řídí se rychlost reakce dle lineární charakteristiky a rychlost s časem neklesá. Z tohoto důvodu pak vznikají velmi silné povlaky o tloušťce přes 120 μm . Právě křemík je tedy prvek, který má největší vliv na reakci mezi železem a zinkem (rozšiřuje teplotní rozmezí lineárního rozpouštění Fe v zinkové lázni) tak, že ovlivňuje strukturu krystalů ζ -fáze. Pokud se jedná o zhuštěnou strukturu ζ -zrn, dochází ke zpomalení transportu iontů železa nutných pro další reakci a tím i ke snížení rychlosti reakce. Opačný vliv má potom řídká struktura ζ -zrn, která reakci naopak urychlí. Je tedy možné konstatovat, čím méně je křemíku v zinkované oceli, tím tenčí vrstvu zinku je možné vytvořit. Podstatný vliv na rychlost reakce má v některých případech i fosfor, tuto reakci urychluje, a mnohé další prvky jako například nikl, který reakci mezi železem a zinkem naopak zpomaluje. Dle ČSN EN ISO 1461 nesmí obsah nečistot v zinkové lázni přesáhnout 1,5 hm. %. [2,9]

Zásadní vliv na průběh reakce má i teplota, při které proces probíhá. Je dokázáno, že při vysokoteplotním zinkování nedochází ke vzniku ζ -fáze. S rostoucí teplotou lázně a délkou ponoru roste tloušťka zinkového povlaku. [2]

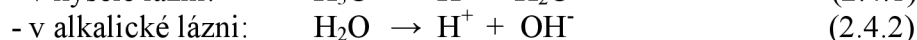
2.3

2.3 Problematika následných úprav povlaku

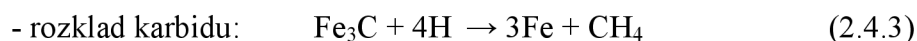
Jednou možnou úpravou právě vytvořeného zinkového povlaku je chromátování (obr. 2-2). Využívá se především u galvanicky vyloučených povlaků a jeho hlavním úkolem je další zvýšení korozní odolnosti pokoveného materiálu.

Během procesu moření, katodickém elektrolytickém odmašťování i při vlastním zinkování dochází na povrchu materiálu (katoda) k usazování vodíku. Princip vzniku atomárního vodíku spočívá v katodické redukci vodíkových iontů nebo vody na kladně nabitě atomy vodíku, které jsou následně přitahovány k záporné elektrodě (viz rovnice 2.4.1, 2.4.2). Kladně nabitě atomy vodíku mohou vznikat i při termické disociaci molekuly vodíku. V místech silného přetváření přijímá tento

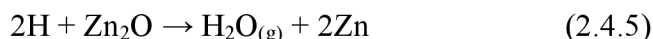
ionizovaný vodík exoelektrony a mění se tak na vodík atomární, který způsobuje zkřehnutí kovu – vodíková křehkost.



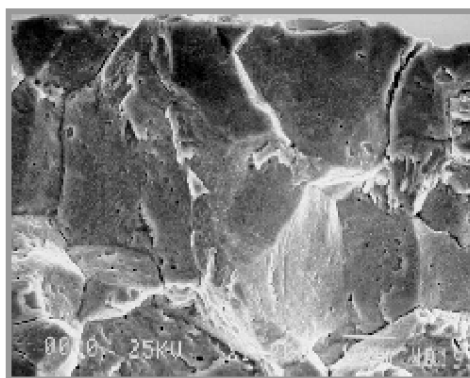
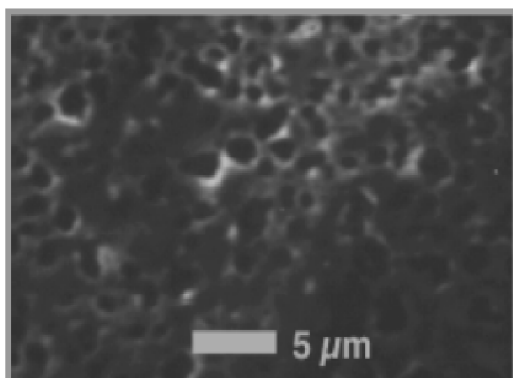
Vod\u00edk m\u00f9\u017ee n\u00e1sledn\u011b difundovat do vlastn\u00edho materi\u00e1lu a usazovat se v jeho krystalografick\u00e9 m\u0159\u00ed\u017eece – tetraedr\u00e1ln\u00ed a oktaedr\u00e1ln\u00ed polohy a vakance. Takto usazen\u00e9 atomy a molekuly vod\u00edku vyv\u00edjej\u00ed tlak v m\u0159\u00ed\u017eece a zp\u00fasobuj\u00ed k\u0159ehnut\u00ed. V d\u00fasledku silov\u00e9ho zat\u00ed\u017een\u00ed materi\u00e1lu doch\u00e1z\u00ed ke sn\u00ed\u017een\u00ed meze kluzu a\u017e o dv\u011b t\u0159etiny p\u00favidn\u00ed hodnoty. Atom vod\u00edku nem\u00f9\u017ee existovat s\u00e1m o sob\u011b, a proto se v\u00e1\u017ee na druh\u00fd (zapln\u011bn\u00ed prvn\u00edho orbitu), nebo na jinou molekulu, v d\u00fasledku chyb\u011bj\u00edc\u00ed vazby. V p\u0159\u00edpad\u011b nav\u00e1z\u00e1n\u00ed na uhl\u00edk doch\u00e1z\u00ed ke vzniku metanu (viz rovnice 2.4.3, 2.4.4), oduhli\u010den\u00ed materi\u00e1lu a vznik\u00e1 vod\u00edkov\u00e1 koroze.



Pokud slitina obsahuje kysl\u00edk, m\u00f9\u017ee b\u00fdt napadena vod\u00edkovou nemoc\u00ed. V tomto p\u0159\u00edpad\u011b se atomy vod\u00edku v\u00e1\u017ee na atomy kysl\u00edku za vzniku vodn\u00ed p\u00e1ry (viz rovnice 2.4.5, 2.4.6), kter\u00e1 v materi\u00e1lu op\u011bt vyvol\u00e1v\u00e1 nap\u011bt\u00ed. Mechanismus vod\u00edkov\u00e9 nemoci lze tak pova\u017eovat za zcela shodn\u00fd s vod\u00edkovou korozi.



Rychlost difuze vod\u00edku se zvy\u0161uje jak s nar\u00fastaj\u00edc\u00ed termodynamickou teplotou soustavy, tak i s rostouc\u00edm koncentra\u010dn\u00edm gradientem atom\u00e1rn\u00edho vod\u00edku na povrchu a n\u00e1sledn\u011b i uvnit\u0159 sou\u010d\u00e1sti. Proto je na povrchu nutn\u00e9 zaji\u0161t\u011bn\u00ed co nejni\u017e\u00ed koncentrace vod\u00edku (tzv. minimalizovat stupe\u0148 pokryt\u00ed atom\u00e1rn\u00edm vod\u00edkem). Je nutn\u00e9, aby byla n\u00e1sledn\u00e1 povrchov\u00e1 \u00farprava provedena co nejd\u0159\u00edve po vytvo\u0159en\u00ed povlaku (maxim\u00e1ln\u011b do 4 hodin) a bylo tak zaji\u0161t\u011bn\u00e9 vyu\u017eit\u00ed vysok\u00e9ho po\u010d\u00e1te\u010dn\u00edho gradientu koncentrace ve sm\u011bru k povrchu, d\u0159\u00edve ne\u017e zapo\u010dne difuze vod\u00edku do vlastn\u00edho materi\u00e1lu. Uk\u00e1zka poru\u0161en\u00e9ho povrchu je na obr. 2-5.



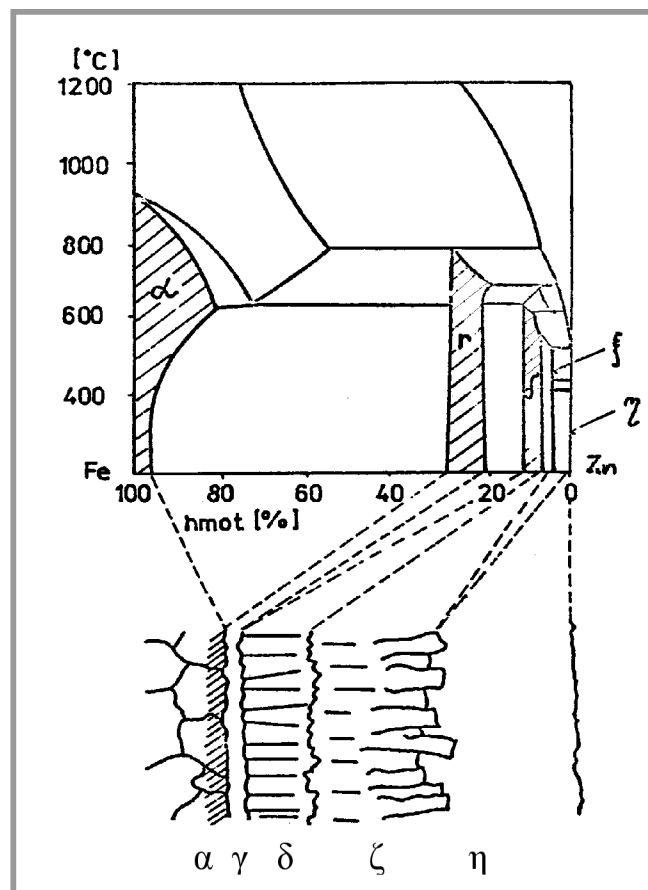
Obr. 2-3 Uk\u00e1zka degradovan\u00fdch povrch\u016f vlivem vod\u00edku [13][14]

Odvodíkování, jak se celý proces nazývá, je možné provádět buď klasickou dvoustupňovou, či jednostupňovou metodou. Dvoustupňová metoda spočívá v krátkém nárazovém zinkování na tloušťku 3-4 μm zinku, následné tepelné úpravě při teplotě 180-200°C po dobu 2 hodin, konečného zinkování na požadovanou tloušťku vrstvy a konečné tepelné úpravy s chromátováním. Hlavní nevýhodou dvoustupňové metody je její složitost a zároveň tepelné ovlivnění povrchové vrstvy, které může v některých případech způsobit puchýřkování povrchu a jeho odlupování. Jednostupňová metoda využívá toho, že bariera zinku je za vyšších teplot pro vodík prostupná a je tedy možné vyloučení plynného vodíku i ze samotné součásti. Zinkování tedy probíhá v jednom kroku na konečnou tloušťku vrstvy s následným temperováním na teploty 210-240°C po dobu 1-2 hodin. Všeobecně doporučenou teplotou je 225°C, avšak právě při této teplotě dochází pravděpodobně k vylučování intermetalické fáze gamma_1 z fáze gamma , která je pravděpodobně důvodem nesourodosti povlaku pro jeho diskontinuitu ve stavbě atomové mřížky. Fáze je velice tvrdá s minimální plasticitou, což může opět způsobovat odlupování povlaku. (viz kapitola 2.4) [13]

2.4

2.4 Intermetalické fáze

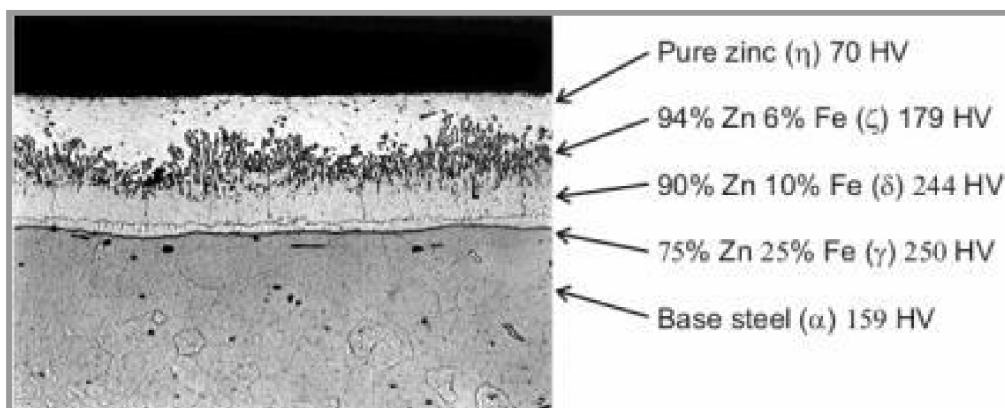
V průběhu reakce povrchu ocele s roztaveným zinkem vznikají na rozhraní Fe-Zn tzv. slitinové intermetalické fáze, které se od sebe odlišují jak množstvím zinku, které směrem k povrchu narůstá, tak i krystalografickou strukturou. Právě rozložení těchto fází (viz obr.2-4) má zásadní vliv na výsledné vlastnosti vytvořeného povlaku. [9] Intermetalické fáze lze zařadit mezi tzv. elektronové sloučeniny (Hume-Rotheryho fáze), pro které je typická vysoká elektrická vodivost a komplexní struktura základní krystalografické buňky. [2]



Obr. 2-4 Binární rovnovážný diagram Fe-Zn [12]

Ve většině případů se jedná právě o tyto fáze (viz obr.2-5):

- **fáze η** je ve své podstatě povlak čistého zinku (max 0,03% Fe). Fáze je velmi měkká, plastická a pro tváření pozinkovaných součástí bez porušení ochranné vrstvy nezbytná.
- **fáze ζ (FeZn_{13})** v sobě obsahuje přibližně 6-9% Fe a je tvořena dlouhými monoklinickými krystaly (délka až desítky mikrometrů) orientovanými kolmo na povrch. Základem struktury je ikosaedr (dvacetistěn) tvořený 12-ti atomy zinku, v jejichž středu je atom železa. Při teplotě 530°C se peritekticky rozkládá na kapalný zinek a δ -ferit (tuhý roztok uhlíku v železe δ s BCC mřížkou).
- **fáze δ** (vykazuje dimorfismus - FeZn_7 nebo FeZn_{10}) obsahuje 8-14% Fe, vyskytuje se v hexagonální mřížce a ze všech fází je nejstabilnější a nejodolnější leptání v kyselinách. Prostorové uspořádání atomů v základním krystalu zatím nebylo popsáno. Při teplotě 665°C se peritekticky rozkládá na taveninu zinku a fázi gama.
- **fáze γ_1 ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$)** obsahuje přibližně 21% Fe, její vrstva je velice tenká a na metalografickém výbrusu neviditelná. Krystalizuje v FCC mřížce a je charakteristická svojí vysokou tvrdostí (505 HV). Základní FCC buňka fáze gama₁ je tvořena osmi základními BCC buňkami fáze. Při teplotě 550°C se peritektoidně rozkládá na fáze delta a gama. Fyzikálními vlastnostmi se velice podobá minerálu Franklinit (ZnFe_2O_4), který je charakteristický svojí tvrdostí, vysokou křehkostí a nepravidelným lomem, neboť neobsahuje skluzové roviny.
- **fáze γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ nebo Fe_5Zn_8)** obsahuje maximálně 31% Fe a od fáze γ_1 se liší BCC mřížkou, která byla popsána v předchozím odstavci. Na metalografickém výbrusu je tato fáze zřejmá a společně s fází gama₁ tvoří vrstvu o tloušťce přibližně 1 μm . Při teplotě 782°C se peritekticky rozkládá na tuhý roztok zinku v železe α a taveninu (Zn + 9% Fe).
- **fáze α** je intersticiální tuhý roztok zinku ve feritu, přičemž může obsahovat až 4% Zn. Je pozorována pouze u vzorků připravených za extrémních podmínek (např. teplota žhání přesahuje 700°C), neboť právě při nich dochází k difúzi železa povlakem. [2]



Obr. 2-5 Intermetalické fáze Zn-Fe [4]

Základní parametry jednotlivých fází jsou shrnuty v tabulce 2-1.

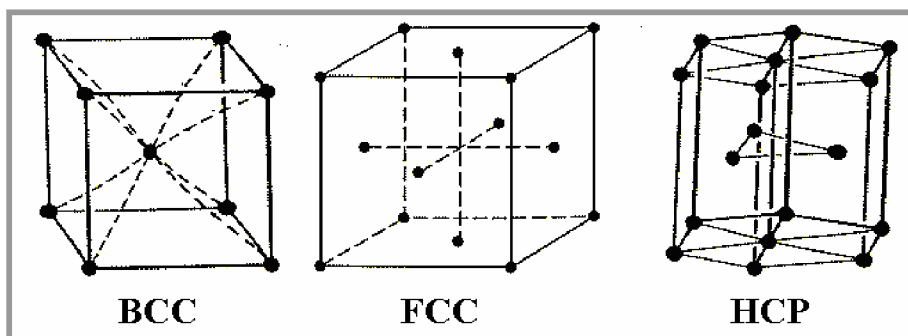
Tab. 2-1 Mikrotvrдость a krystalová struktura žárově zinkovaných povlaků [2]

Fáze	Vzorec	Krystalová struktura	Mikrotvrдость VH _{25mg}
α Fe	Fe(Zn)	BCC	104
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	BCC	326
Γ_1	Fe ₅ Zn ₂₁	FCC	505
δ	FeZn ₁₀	Hexagonální	358
ζ	FeZn ₁₃	Monoklinická	208
η	Zn(Fe)	HCP	52

2.5

2.5 Základní krystalové mřížky kovů

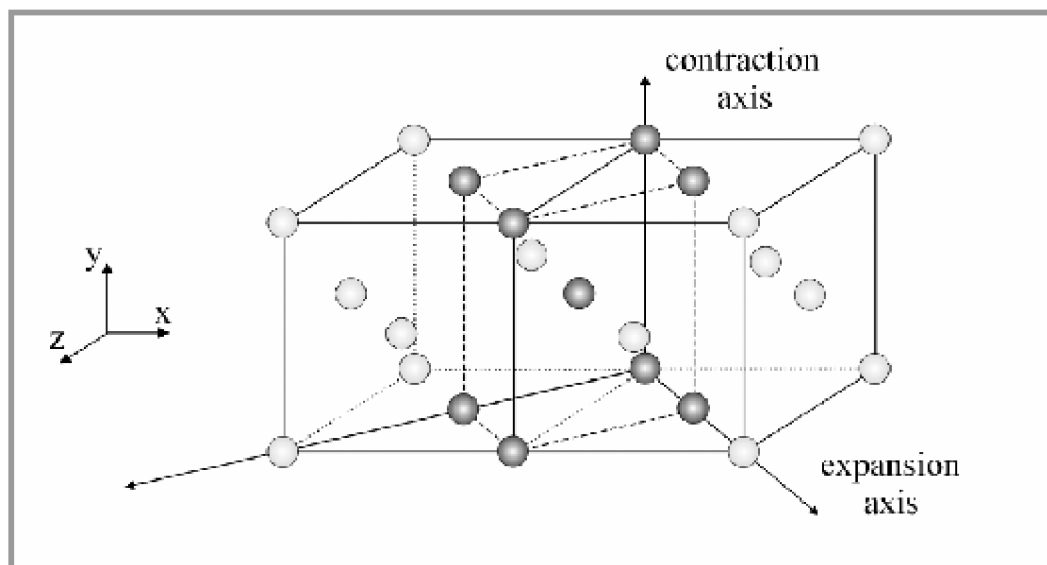
Za základ všech čistých kovů lze považovat tři krystalové struktury, a to mřížku FCC (face-centered cubic), BCC (body-centered cubic) a HCP (hexagonal closed-packed) (viz obr.2-6). Výjimku tvoří pouze cín, který má mřížku BCT (Body-Centered Tetragonal).



Obr. 2-6 Základní krystalové mřížky čistých kovů

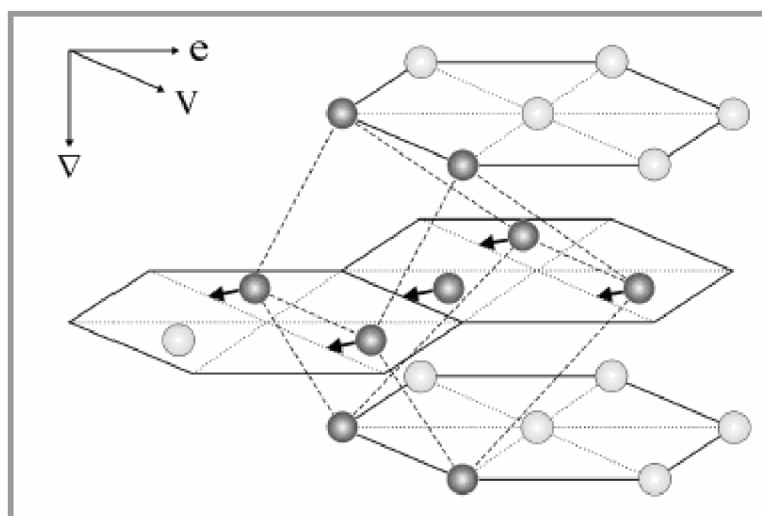
Jak je vidět na obrázku, mřížky BCC a FCC mají základní jednotku kubickou, naproti tomu mřížka HCP je hexagonální. Společnou vlastností FCC a HCP mřížky je fakt, že každý atom ve struktuře je obklopen 12-ti dalšími atomy, které jsou vzdáleny o parametr mřížky. Oproti tomu mřížka BCC má takovýchto atomů pouze 8 (koordinace číslo 8). Atomy ve struktuře FCC a HCP jsou proto uspořádány těsněji (faktor zaplnění 0,74) než u BCC struktury (faktor zaplnění 0,68). Hlavní rozdíl mezi FCC (např. zlato, olovo,...) a HCP (např. titan, kobalt,...) mřížkou je však v počtu skluzových rovin, který je u HCP struktury výrazně nižší. FCC struktura je tedy snadněji deformovatelná a krystalizuje v ní i intermetalická fáze Γ_1 (viz 2.4.). [16]

Vlivem zvýšené teploty může docházet k přeskupení atomů z jedné krystalografické struktury do druhé. Na obrázku 2-7 je naznačen kontinuální přechod FCC struktury do BCC.



Obr. 2-7 *Kontinuální přechod FCC a BCC*

Podobného přeskupení atomů, nebo vytvoření kontinuálního přechodu lze rovněž dosáhnout za pomoci vysokého tlaku několika GPa. V případě přechodu mřížky HCP a BCC (viz obr.2-8) se konkrétně jedná o 13 GPa.



Obr. 2-8 *Mechanismus transformace HCP a BCC (Burgersův mechanismus)*

3 FORMULACE ŘEŠENÉHO PROBLÉMU A JEHO ANALÝZA

Cílem diplomové práce je analýza tepelné degradace ochranného zinkového povlaku a vliv jejího rozsahu na změnu mechanických vlastností povlaku při vzniku intermetalických ZnFe vrstev, které vznikají difúzními procesy a jejich lokalizace. Následkem vzniku těchto fází je ztráta kompatibility povlaku a základního materiálu u součástí pracujících za zvýšené teploty. Součástí diplomového projektu je i určení pásma provozních tzv. bezpečných teplot (řezání, odvodňování, tváření apod.), při kterých ke vzniku intermetalických fází křehkého charakteru nedochází.

4 VYMEZENÍ CÍLŮ PRÁCE

1. Studium metodiky zinkování a struktury následně vzniklého povrchu.
2. Příprava vzorků pro ověření korozní degradace tepelně ovlivněného zinkového povlaku.
3. Ověření degradace zinkové vrstvy za využití zrychlených korozních zkoušek.
4. Stanovení rozsahu poškození vzorků po skončení korozních zkoušek.
5. Analýza intermetalických vrstev ZnFe, které degradaci pravděpodobně způsobují, světelnou a rastrovací elektronovou mikroskopií.
6. Vyhodnocení a diskuse získaných výsledků.

5 NÁVRH METODICKÉHO PŘÍSTUPU K ŘEŠENÍ

Pro samotnou studii tepelné degradace zinkového povlaku je nutné zajistit potřebné množství zkušebních vzorků z běžně používané uhlíkové oceli třídy 11. Z důvodu snadnější identifikace jednotlivých fází zinkového povrchu je jako nejvhodnější způsob zvoleno žárové zinkování ponorem, které dosahuje proti ostatním způsobům největších tloušťek zinkové vrstvy (25-50 μ m).

Z hlediska degradace povlaku bude nutné vystavení vzorků zvýšeným teplotám tak, aby bylo možné pozorovat vznik křehké intermetalické fáze γ_1 a další změny v ochranné vrstvě, které mohou nastat. Dle předchozího textu (viz 2.3) by se mělo jednat o teploty kolem 250°C. Část vzorků bude potom na Ústavu techniky a automobilové dopravy MZLU v Brně podrobena zrychleným korozním zkouškám v solné komoře.

Přilnavost povrchu bude vhodné ověřit ohybovou zkouškou dle normy ČSN EN ISO 8401. Pro porovnání bude pravděpodobně vhodné zvolit trny o relativně rozdílných poloměrech (např. 10 a 32 mm). Zkouška proběhne rovněž na MZLU v Brně.

Následně bude provedena vizuelní kontrola vzorků a vyhodnocení povrchu za pomoci optické a rastrovací mikroskopie. Výsledkem by mělo být zjištění příčiny, co způsobuje degradace zinkové vrstvy a technologické doporučení pro technickou praxi pro zamezení, či minimalizaci, uvedeného efektu.

6 ANALÝZA A INTERPRETACE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ

6

6.1 Praktická verifikace korozní degradace

6.1

6.1.1 Příprava vzorků - označení

6.1.1

Experiment je prováděn na vzorcích ocelového plechu jakosti 11 321. Rozměr vzorků je 160 x 65 mm při tloušťce plechu 1,0 mm. Po nastříhání byly vzorky odmaštěny, mořeny a žárové zinkovány při délkách ponoru 100 s, 160 s, 220 s a 280 s tak, aby byl zajištěn vznik různě silné zinkové vrstvy (50-80 μm). Na obr.6-17 je navíc uveden vzorek zinkovaný galvanicky, na kterém nebylo porušení ochranné vrstvy zjištěno, tj. γ_1 chybí.

Pro snadnější orientaci byly vzorky po dvojicích opatřeny tepelně odolnými štítky a označeny dle uvedeného klíče (viz obr.6-1):



Obr. 6-1 Připravená a označená sada vzorků

Štítek bez ohnutého rohu:

- bez vrubu - galvanicky zinkováno, exponováno při 250°C 1h
- jeden vrub - galvanicky zinkováno, exponováno při 250°C 3h
- dva vruby - galvanicky zinkováno, exponováno při 250°C 5h
- tři vruby - galvanicky zinkováno, exponováno při 300°C 1h
- čtyři vruby - galvanicky zinkováno, exponováno při 300°C 3h
- pět vrubů - galvanicky zinkováno, exponováno při 300°C 5h

Štítek s jedním ohnutým rohem:

- bez vrubu - zinkováno ponorem 100s, exponováno při 250°C 1h
- jeden vrub - zinkováno ponorem 100s, exponováno při 250°C 3h
- dva vruby - zinkováno ponorem 100s, exponováno při 250°C 5h
- tři vruby - zinkováno ponorem 100s, exponováno při 300°C 1h
- čtyři vruby - zinkováno ponorem 100s, exponováno při 300°C 3h
- pět vrubů - zinkováno ponorem 100s, exponováno při 300°C 5h

Štítek s dvěma ohnutými rohy:

- bez vrubu - zinkováno ponorem 160s, exponováno při 250°C 1h
- jeden vrub - zinkováno ponorem 160s, exponováno při 250°C 3h
- dva vruby - zinkováno ponorem 160s, exponováno při 250°C 5h
- tři vruby - zinkováno ponorem 160s, exponováno při 300°C 1h
- čtyři vruby - zinkováno ponorem 160s, exponováno při 300°C 3h
- pět vrubů - zinkováno ponorem 160s, exponováno při 300°C 5h

Štítek s třemi ohnutými rohy:

- bez vrubu - zinkováno ponorem 220s, exponováno při 250°C 1h
- jeden vrub - zinkováno ponorem 220s, exponováno při 250°C 3h
- dva vruby - zinkováno ponorem 220s, exponováno při 250°C 5h
- tři vruby - zinkováno ponorem 220s, exponováno při 300°C 1h
- čtyři vruby - zinkováno ponorem 220s, exponováno při 300°C 3h
- pět vrubů - zinkováno ponorem 220s, exponováno při 300°C 5h

Štítek se čtyřmi ohnutými rohy:

- bez vrubu - zinkováno ponorem 280s, exponováno při 250°C 1h
- jeden vrub - zinkováno ponorem 280s, exponováno při 250°C 3h
- dva vruby - zinkováno ponorem 280s, exponováno při 250°C 5h
- tři vruby - zinkováno ponorem 280s, exponováno při 300°C 1h
- čtyři vruby - zinkováno ponorem 280s, exponováno při 300°C 3h
- pět vrubů - zinkováno ponorem 280s, exponováno při 300°C 5h

6.1.2 Příprava vzorků - popouštěcí pec

6.1.2

Následně byly vzorky uspořádány do skupin dle předchozího rozdělení a uloženy do dvou předem vyhřátých popouštěcích pecí typu PP 20 – 540 (viz obr.6-2).



Obr. 6-2 Popouštěcí pec PP 20 - 540

Jedna sada zinkovaných plechů exponuje v peci při teplotě 250°C a druhá při teplotě 300°C.

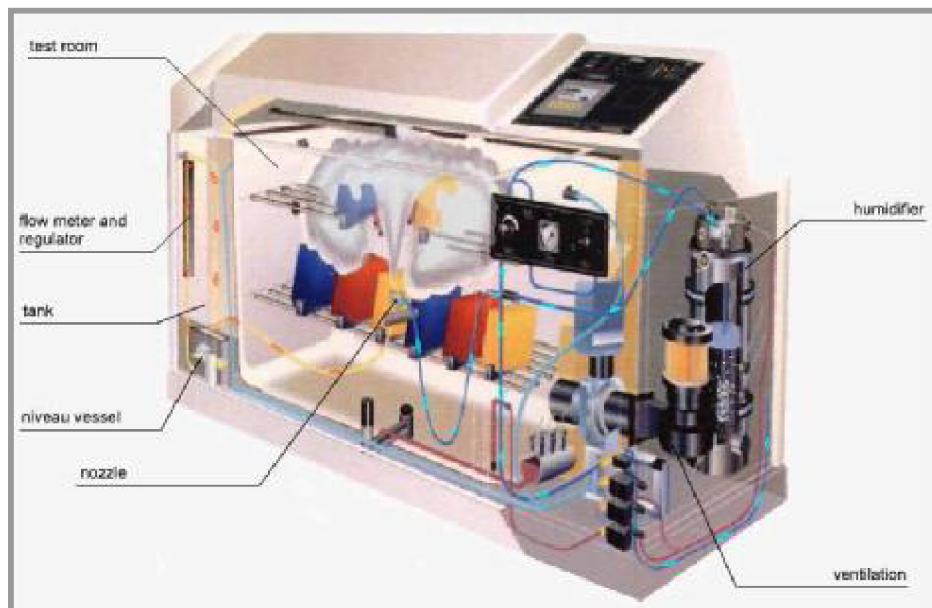
Právě při těchto teplotách a délce zahřívání by mělo zaručeně nastat vyloučení křehké intermetalické fáze γ_{Al} z fáze γ_{Fe} . Po uplynutí 1 h, 3 h a 5 h byly vzorky postupně vyjmuty a zchlazeny na vzduchu. Použité chladicí zařízení se vzduchovou vývěvou je na obr.6-3.



Obr. 6-3 Chladicí zařízení pro popuštěné vzorky

6.1.3 Zrychlené korozní zkoušky - solná komora

Zrychlené korozní zkoušky byly provedeny na ÚTAD MZLU v souladu s ČSN ISO 9227. Ke zkoušce bylo použito korozního prostředí v podobě solné mlhy (atmosféra chloridu NaCl) o koncentraci 50 ± 5 g/l destilované vody. Hustota roztoku při této koncentraci a teplotě 25°C je 1,0225 až 1,0400 g.cm⁻³. Tato zkouška se obvykle používá pro kovy, jejich slitiny, kovové povlaky, či organické povlaky na kovových podkladech a probíhá při teplotě 35°C. Zkušební zařízení vyrobila firma Liebisch a princip jeho funkce je patrný z obrázku 6-4.



Obr. 6-4 Schéma solné komory [17]



Obr. 6-5 Připravené vzorky v solné komoře od firmy Liebisch

Vzorky byly umístěny do solné komory dle obr.6-5 tak, aby nepřišly do styku s vnitřním povrchem komory a zároveň aby byly vystaveny volnému proudění mlhy. Nikoli však přímému postřiku mlhou z rozprašovače. Označení bylo provedeno přímo na plastový stojan vzorků tak, aby bylo možné vzorky vyjímat ve lhůtách stanovených příslušnou normou (3, 7, 14, ... dní).

1. odběr po třech dnech:



Obr. 6-6 Vzorek po třech dnech v prostředí solné mlhy

- vzorek je pokryt zbytky korozního prostředí (vrstva NaCl), avšak „červená“ koroze není dosud patrná
- viditelné stopy „červené“ koroze se neobjevují ani po mechanickém setření vrstvy ulpělé soli a bílé koroze umělohmotným břítem

2. odběr po sedmi dnech:



Obr. 6-7 Vzorky po sedmi dnech v prostředí solné mlhy

- na všech vzorcích se začíná objevovat červená koroze, která značí začínající korozi podkladového materiálu a tudíž první vážné nedostatky ochranného povlaku

3. odběr po čtrnácti dnech:



Obr. 6-8 Vzorky po čtrnácti dnech v prostředí solné mlhy

- na všech vzorcích je patrné rozvinuté stadium červené koroze šířící se jak od okraje vzorku, tak i uvnitř plochy vzorku
- z vizuelního pozorování vyplývá naprostá neúčinnost zinkového povlaku, který z povrchu vzorku již téměř vymizel

6.1.4

6.1.4 Zkouška přilnavosti povrchu - ohyb přes válcový trn

Následně byly vzorky podrobeny ohybové zkoušce přes cylindrický trn, která byla provedena na podobném zařízení jako na obr.6-9 dle normy ČSN EN ISO 8401. Před samotnou zkouškou byly zhruba odstraněny zbytky vrstev krystalizovaného roztoku NaCl a bílé koroze – setřeno umělohmotným břítem.



Obr. 6-9 Zařízení pro ohybové zkoušky od firmy ProInex Instruments, s.r.o.

Zkouška se používá pro zjištění přilnavosti, praskání nebo odtrhávání barev, laků a jiných povlaků z kovového podkladu po ohnutí kolem trnu

Její využití je možné dle kritérií vyhovuje/nevyhovuje při použití trnu o stanoveném průměru nebo jako postupné testování, kdy se používají trny o stále menším průměru až do objevení prvních prasklin.

V tomto případě byly z důvodu možnosti porovnání stupně poškození použity trny o průměru 10 a 32 mm (obr.6-11) a níže uvedené ohýbací zařízení (obr.6-10). Ohýbací zařízení z obr.6-9 nebylo kvůli rozměru vzorku možné použít. Použité vzorky byly příliš široké.

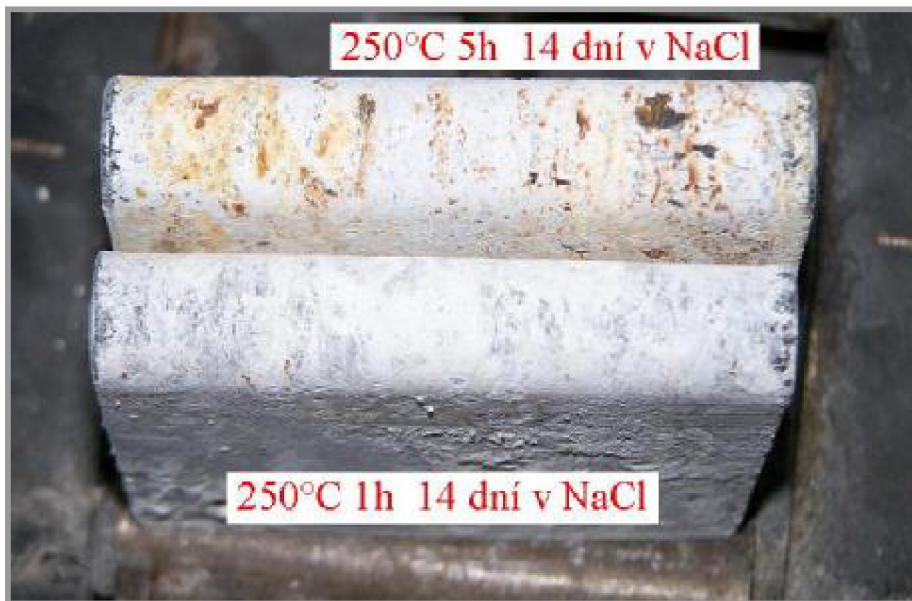


Obr. 6-10 Použité ohýbací zařízení



Obr. 6-11 Použité trny - $\varnothing 10$ a $\varnothing 32$

- během testu byla pozorována závislost teploty a délky tepelné úpravy (viz obr. 6-12, 6-13) na stav zinkové vrstvy



Obr. 6-12 Vliv podmínek ohřevu na přilnavost zinkové vrstvy I.



Obr. 6-13 Vliv podmínek ohřevu na přilnavost zinkové vrstvy II.

- obzvláště překvapující je fakt, že u vzorků tepelně upravených po dobu 3 a 5 hodin dochází kromě odlupování povlaku z povrchu vzorku z vnější strany navíc i k odlupování povlaku ze strany vnitřní vlivem tlakových napětí - vliv nedeformované vrstvy (viz obr.6-14). Přitom nezáleží na teplotě, při které byla tato tepelná úprava provedena (platí jak pro 300°C, tak i 250°C).



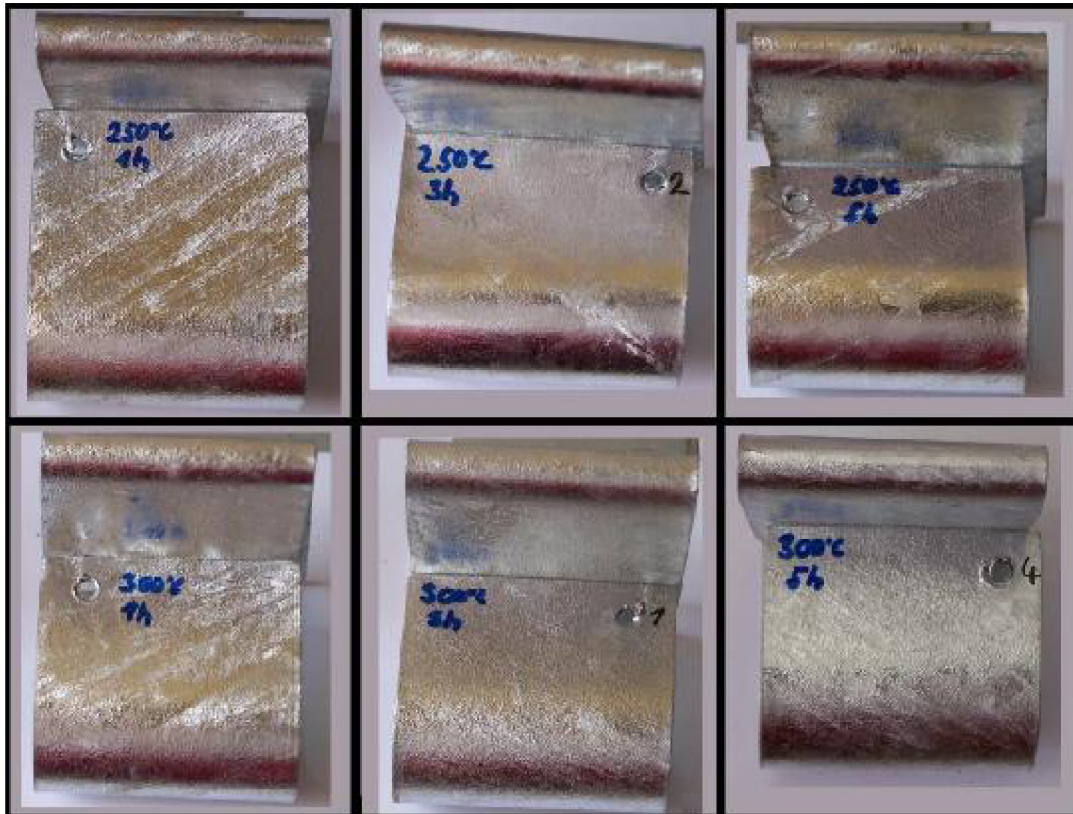
Obr. 6-14 Odlupování povlaku na vnitřní straně vzorku

- vzorek tepelně upravený po dobu jedné hodiny toto chování nevykazuje (viz obr.6-15)

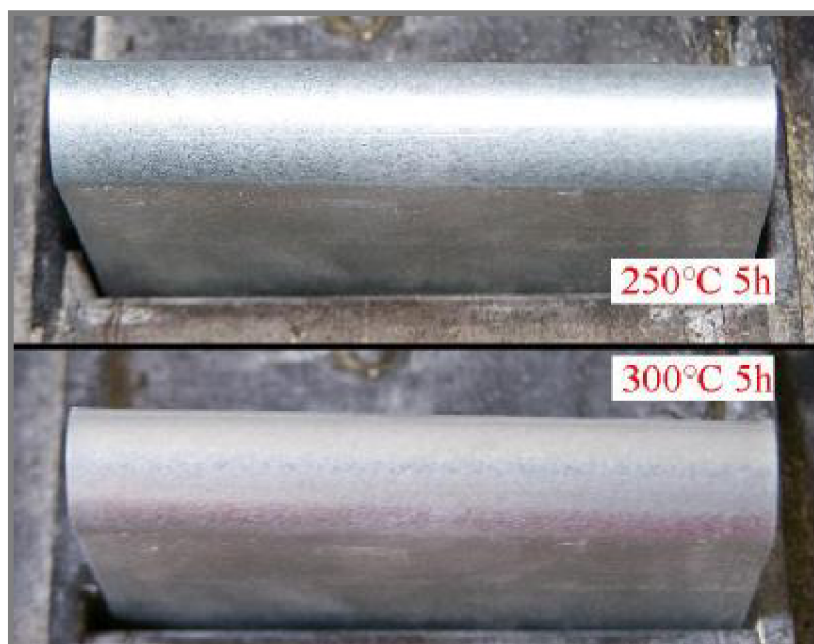


Obr. 6-15 Vnitřní strana vzorku exponovaného po dobu 1 hodiny

- současně byly zkoušce podrobeny i vzorky, které neprošly solnou komorou (obr.4-16)
- přesnější porušení vnější strany bude posouzeno později za pomoci metalografie



Obr. 6-16 Nekorodované vzorky po zkoušce ohybem přes válcový trn



Obr. 6-17 Nekorodovaný galvanicky pokovený vzorek po ohnutí přes trn

U vzorků zinkovaných galvanicky nebylo při vizuální kontrole zjištěno žádné porušení povlaku na vnější ani vnitřní straně vzorku (obr.6-17). Důvodem je pravděpodobně menší tloušťka povlaku a jeho homogenita, která je v porovnání se žárovým zinkováním výrazně vyšší. Intermetalické fáze zde nebyly pozorovány.

6.2

6.2 Analýza degradace

6.2.1

6.2.1 Optická mikroskopie a metalografie

Pro další hodnocení vzorků bylo využito optické mikroskopie, která je založena na zákonech optiky. Aby bylo dosaženo co nejvyššího rozlišení, je nutné zajistit dostatečné množství světla a kontrast sledovaného obrazu. Pozorování mikrostruktury se provádí v tzv. odraženém světle, což znamená, že povrch materiálu je osvětlen a odražené světlo je pozorováno objektivem, tj. za pomoci soustavy čoček. Základními prvky světelného metalografického mikroskopu (obr.6-18) jsou objektiv a okulár. Použitý objektiv přitom rozhoduje o kvalitě sledovaného obrazu a o množství rozlišitelných detailů na vzorku. Objektivem prochází světlo ze zdroje a dopadá na vyleštěný a naleptaný povrch vzorku. Odražené světelné paprsky procházejí objektivem zpět a vytvářejí převrácený a zvětšený obraz sledovaného objektu. Každý objektiv je charakterizován hodnotou zvětšení a tzv. číselnou aperturou A , což je schopnost vlákna pojmout určité množství světla. Rozlišovací schopnost objektivů optických mikroskopů je omezena hodnotou cca $0,1 \mu\text{m}$. Okulár pak zvětšuje obraz vytvořený objektivem. [18]

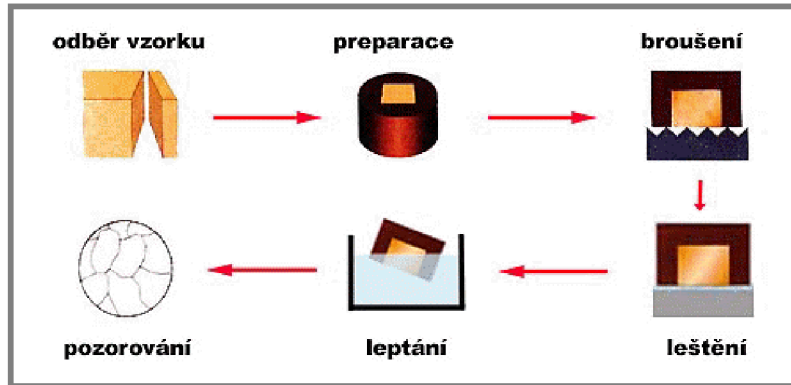


Obr. 6-18 Optický metalografický mikroskop [18]

Pro pozorování netransparentních vzorků, mezi které patří i vzorky kovů a jejich slitin se používají optické mikroskopy v režimu odrazu, jak bylo již vysvětleno dříve. Nejvyšší světelnou odrazivost mají přitom dokonale rovné a hladké plochy, proto je nutné metalografický vzorek důkladně připravit dle následujícího postupu (obr.6-19), kde každý z uvedených kroků velmi výrazně ovlivňuje kvalitu výsledného metalografického výbrusu:

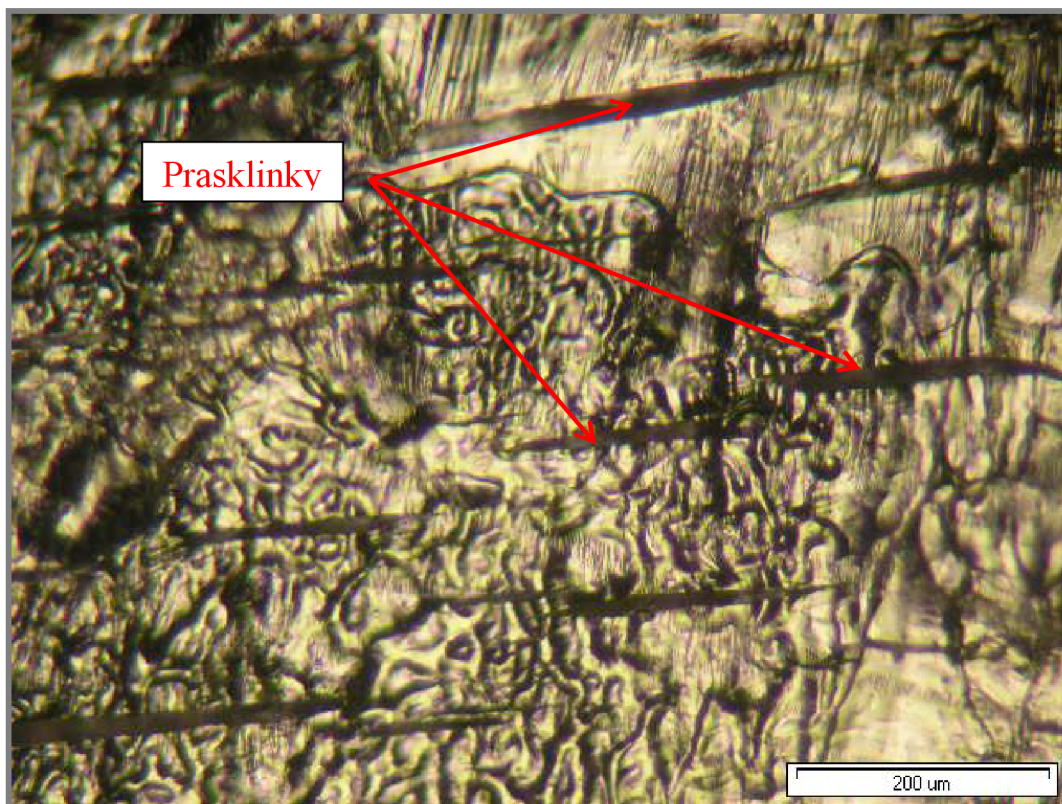
- odběr vzorku (řezání)
- preparace vzorku (pouze u některých vzorků)
- broušení
- leštění
- leptání

[19]



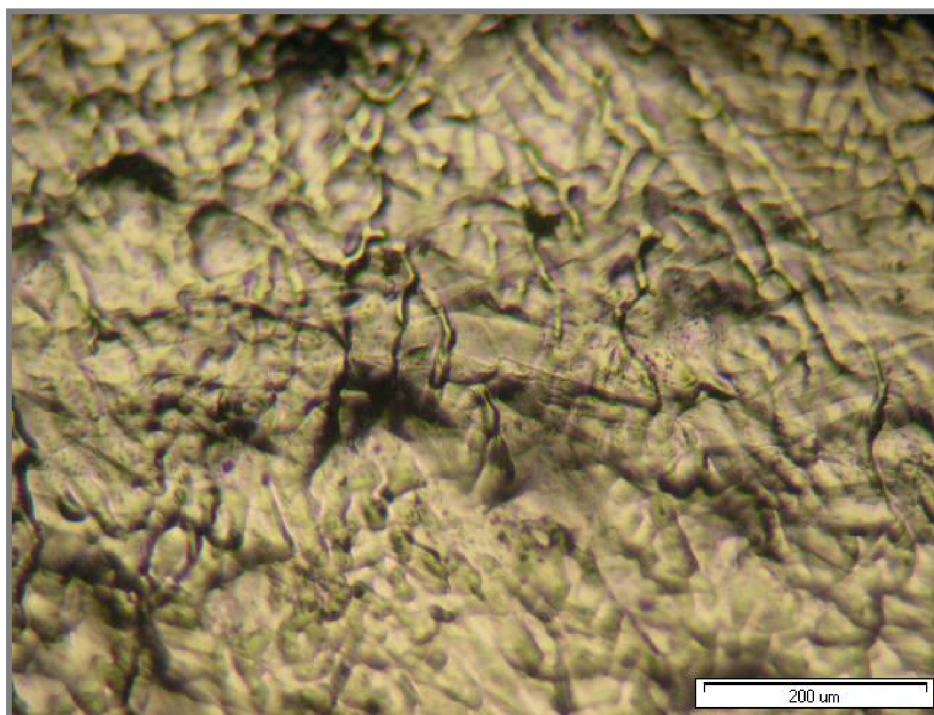
Obr. 6-19 Schéma přípravy metalografického výbrusu [19]

Při hodnocení poškození tahové strany nekorodovaných vzorků, které byly podrobeny ohybové zkoušce přes válcový trn (viz kapitola 6.1.4), byly v případě použití trnu o průměru 10 mm zjištěny praskliny již u vzorku žíhaného pouze po dobu jedné hodiny při teplotě 250 °C při stonásobném zvětšení (viz obr.6-20).



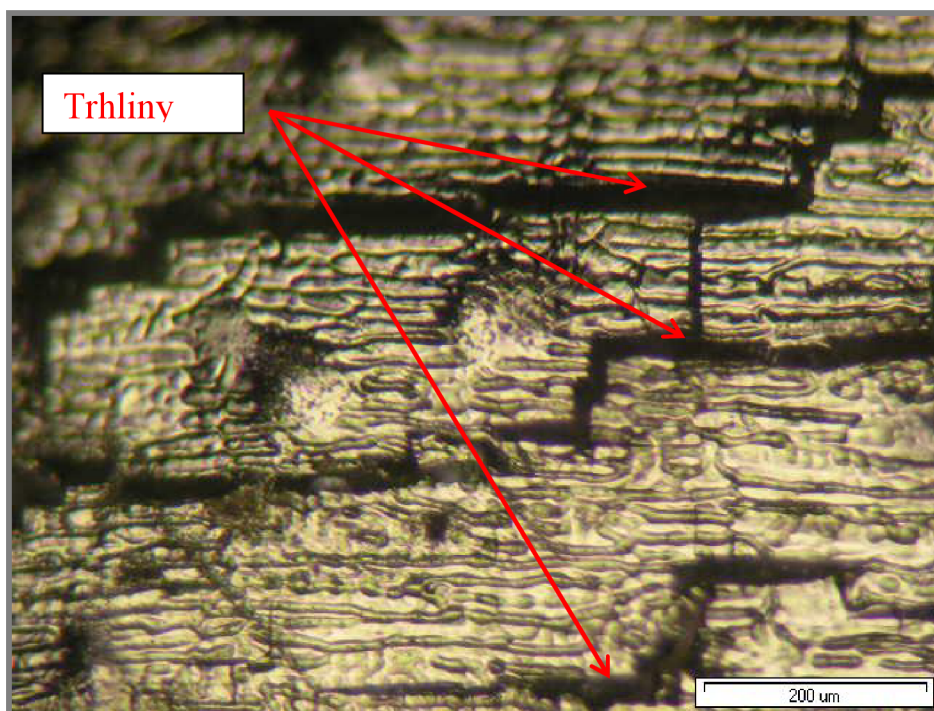
Obr. 6-20 Tahová str. nekorod. vzorku s prasklinami 100x (žih. 1h při 250°C)

Při použití trnu o průměru 32 mm se u vzorku (žíhaného po dobu jedné hodiny při teplotě 250°C) praskliny neobjevily (obr. 6-21).

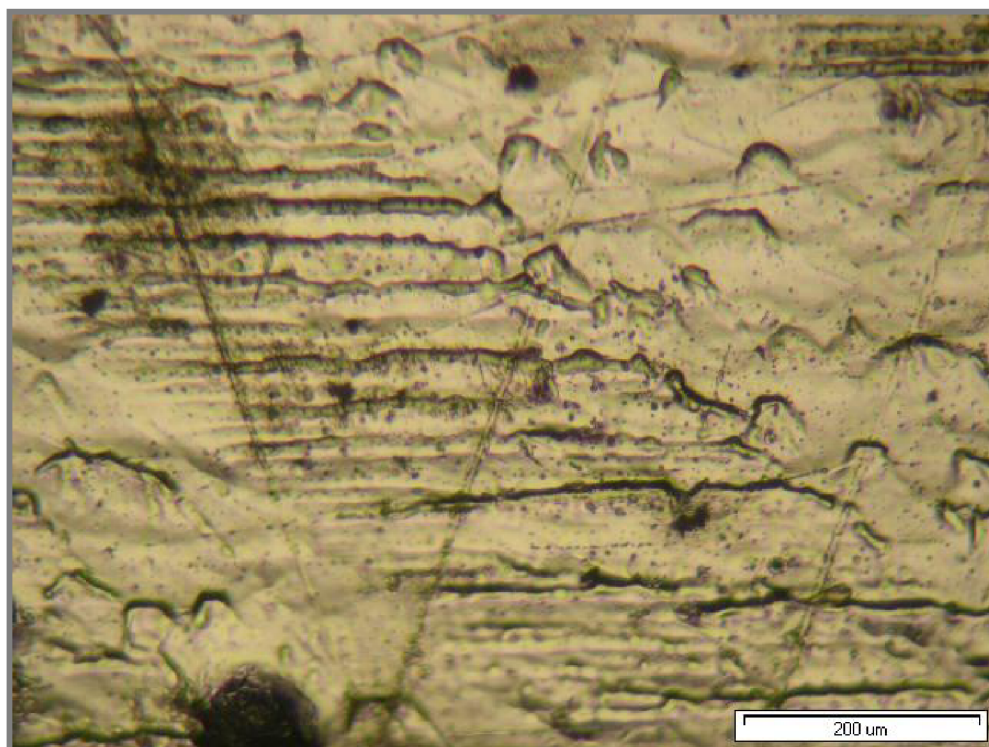


Obr. 6-21 Tahová str. nekorod. vzorku bez prasklin 100x (žih. 1h při 250°C)

Stejného výsledku bylo dosaženo i pro vzorky žíhané po dobu tří a pěti hodin (viz obr. 6-22, 6-23).

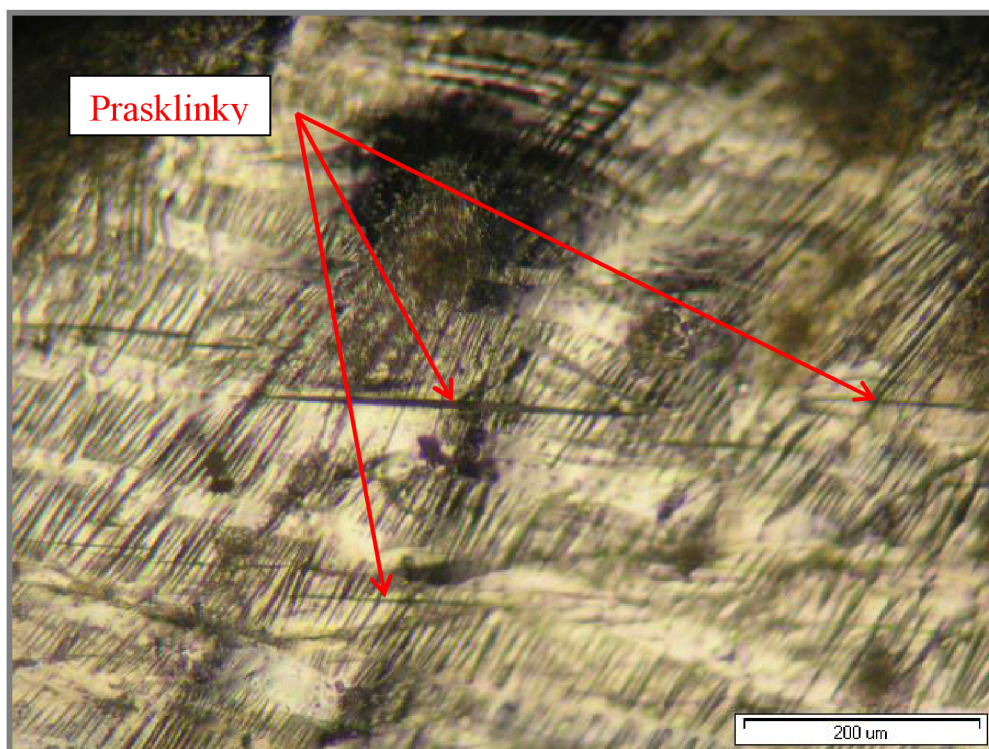


Obr. 6-22 Tahová str. nekorod. vzorku s prasklinami 100x (žih. 5h při 250°C, trn ø10 mm)



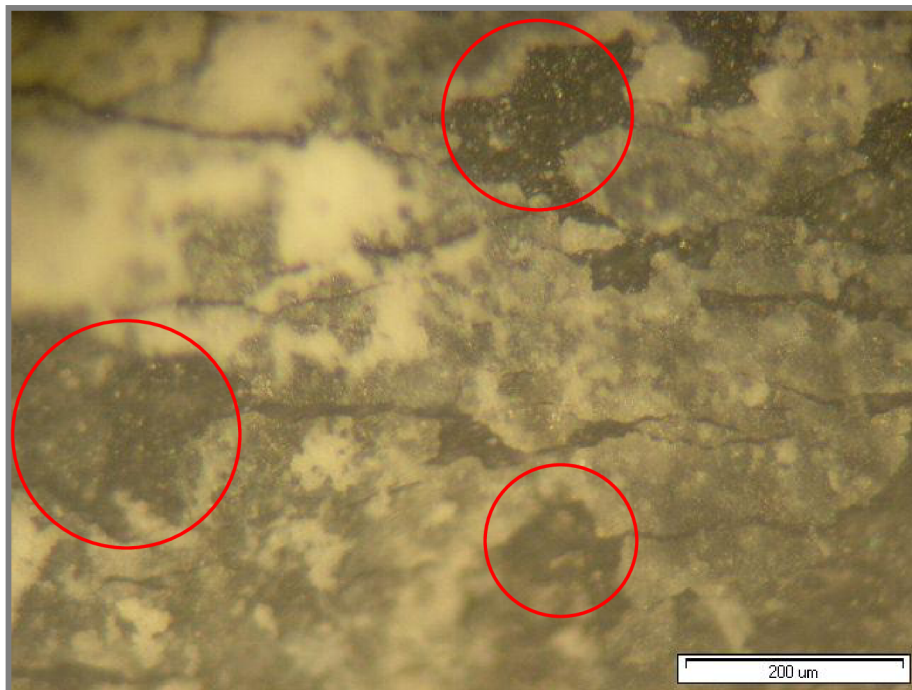
Obr. 6-23 Tahová str. nekorod. vzorku bez prasklin 100x (žih. 5h při 250°C, trn \varnothing 32 mm)

Při použití žihací teploty 300°C se pak praskliny objevily již na vzorku žihaném po dobu jedné hodiny při ohybu přes trn o průměru 32 mm (viz obr.6-24).



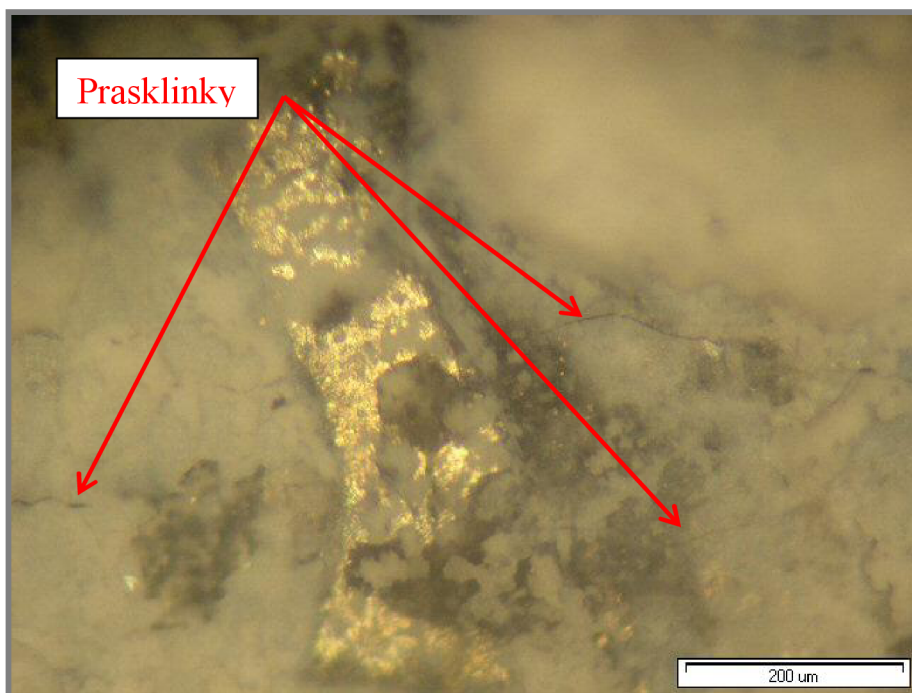
Obr. 6-24 Tahová str. nekorod. vzorku s prasklinami 100x (žih. 1h při 300°C)

Odlupování a postupný rozpad zinkové vrstvy byl potvrzen i při ohybu vzorků korodovaných v solné komoře po dobu tří dnů, jak je patrné z obrázku 6-25. Pro ohyb byl použit trn \varnothing 10 mm a snímek je proveden při stonásobném zvětšení na vzorku žíhaném po dobu jedné hodiny při teplotě 250°C.



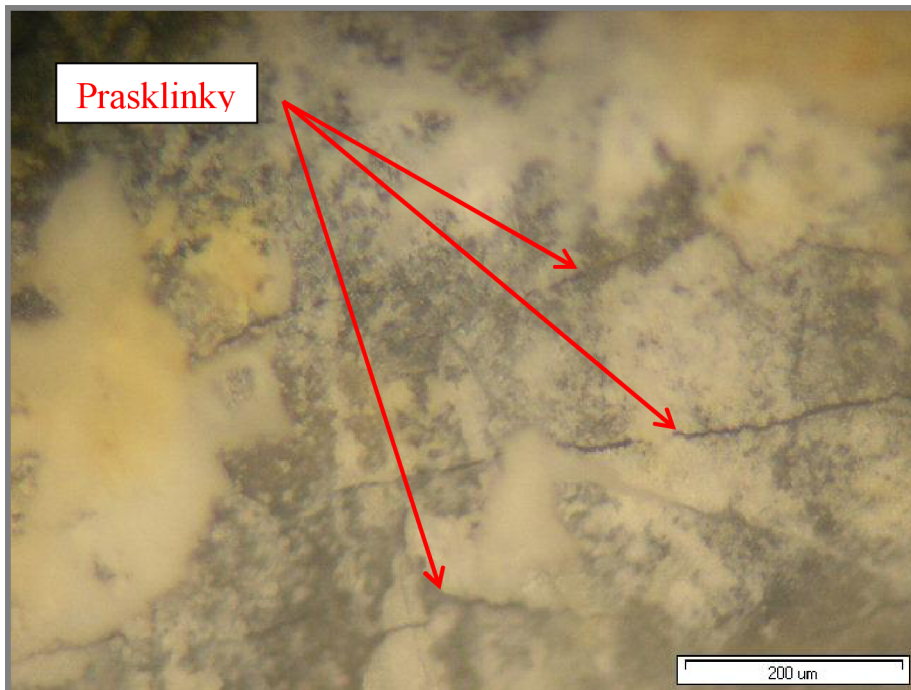
Obr. 6-25 Tahová str. korod. vzorku s praskl. (žih. 1h při 250°C, trn \varnothing 10 mm)

Při stejném zvětšení a při stejné délce působení korozního prostředí (3 dny) byly objeveny prasklinky i na vzorku ohýbaném přes trn o \varnothing 32 mm (viz obr.6-26).



Obr. 6-26 Tahová str. korod. vzorku s praskl. (žih. 1h při 250°C, trn \varnothing 32 mm)

V případě, kdy korozní prostřední působilo na tentýž vzorek po dobu 14-ti dnů, začalo docházet kromě praskání zinkové vrstvy navíc k rozvoji červené koroze (obr.6-27), která naznačuje korozi základního materiálu, jak bylo již řečeno dříve. Toto zjištění tak odporuje teorii o katodické ochraně.



Obr. 6-27 Tahová str. vzorku s praskl. a červ. korozi (žih. 1h při 250°C, trn Ø 32 mm, 100x)

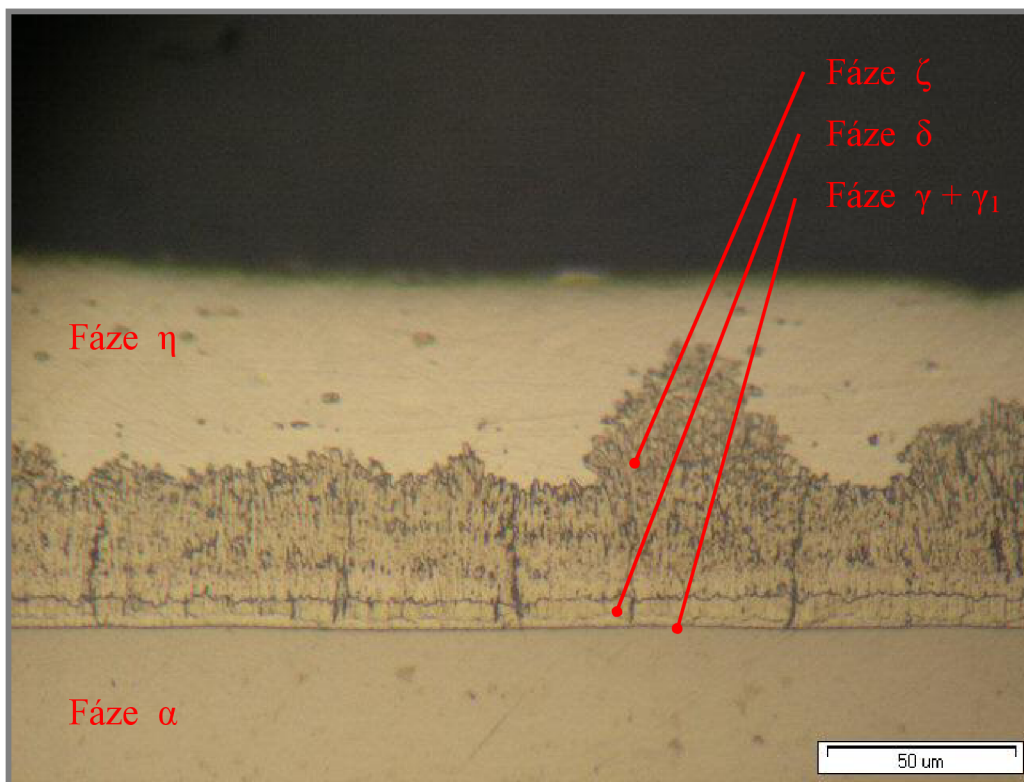


Obr. 6-28 Tahová str. vzorku s praskl. a červ. korozi (žih. 5h při 250°C, trn Ø 10 mm, 16x)

V případě vzorku žíhaného po dobu pěti hodin při tentýž teplotě (250°C) a stejných korozních podmínkách (14 dní v solné lázni) dochází při ohybu přes

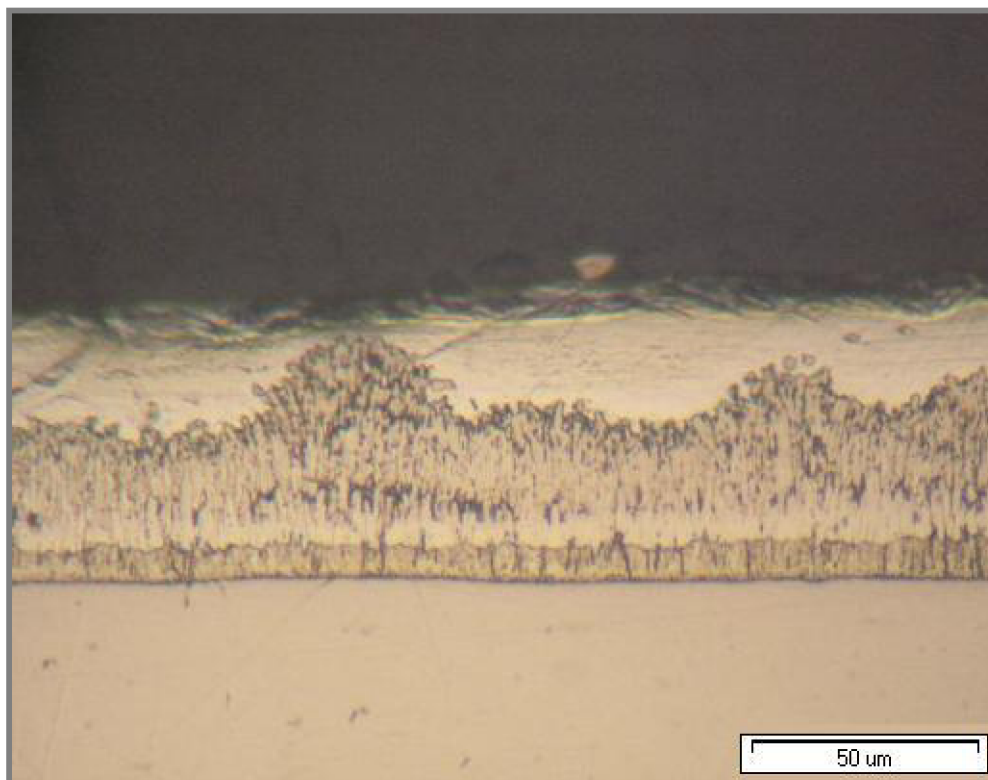
válcový trn o průměru 10 mm k rozsáhlému odlupování zinkové vrstvy. Odlupování nastává v místech s výskytem červené koroze, která leží pod zinkovou vrstvou a svědčí o napadení oceli plošnou korozí (viz obr 6-28).

Po vytvoření metalografických výbrusů jednotlivých vzorků (viz postup výše) byly za účelem zjištění důvodu praskání zinkové vrstvy pozorovány změny v přechodové vrstvě železo-zinek. Rozhodujícím faktorem byla doba žihání vzorků, přičemž bylo ověřeno, že s rostoucí dobou žihání dochází k výraznému růstu intermetalické fáze dzéta ζ . Tato fáze prorůstá v podobě podlouhlých zrn přes vrstvu „čistého“ zinku a často vytváří tzv. keříčky (jev out-burst), které při delší době žihání prorůstají až na povrch ochranné vrstvy a tím jí rozrušují (viz obr.6-32). Svoji přítomností pak umožňují rozvoj a šíření koroze do nitra povlaku. Snímky 6-29 až 6-32 byly vyhotoveny při dvouseťnásobném zvětšení ze vzorků žiháných po dobu jedné a pěti hodin při teplotách 250°C a 300°C.

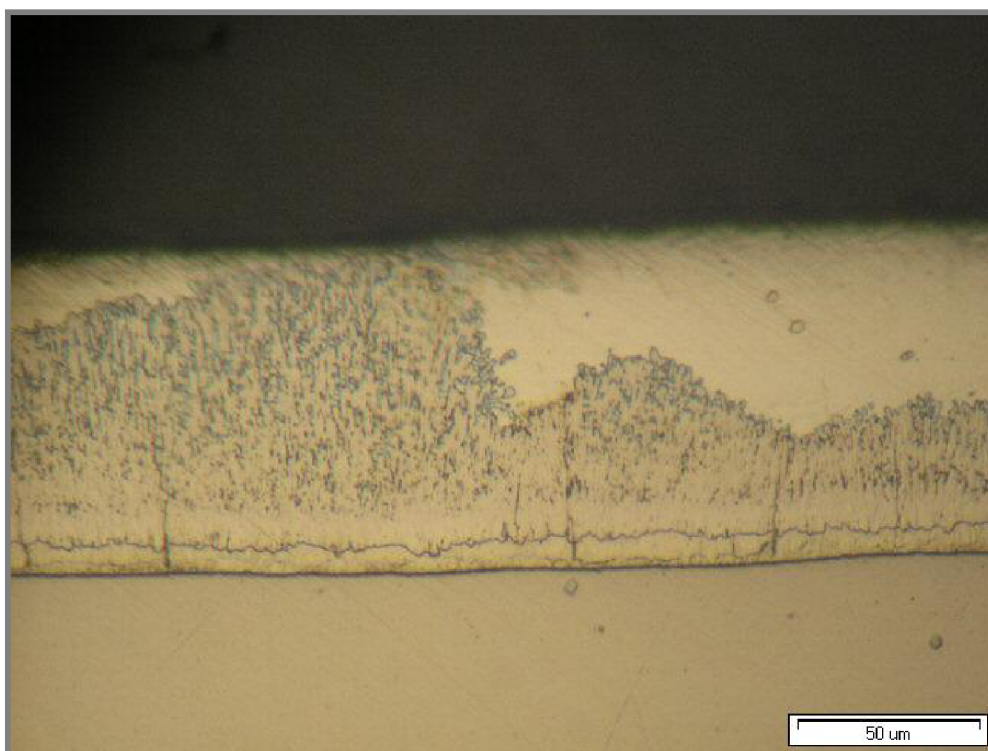


Obr. 6-29 Metalografický výbrus vzorku žih. po dobu 1h při 250°C

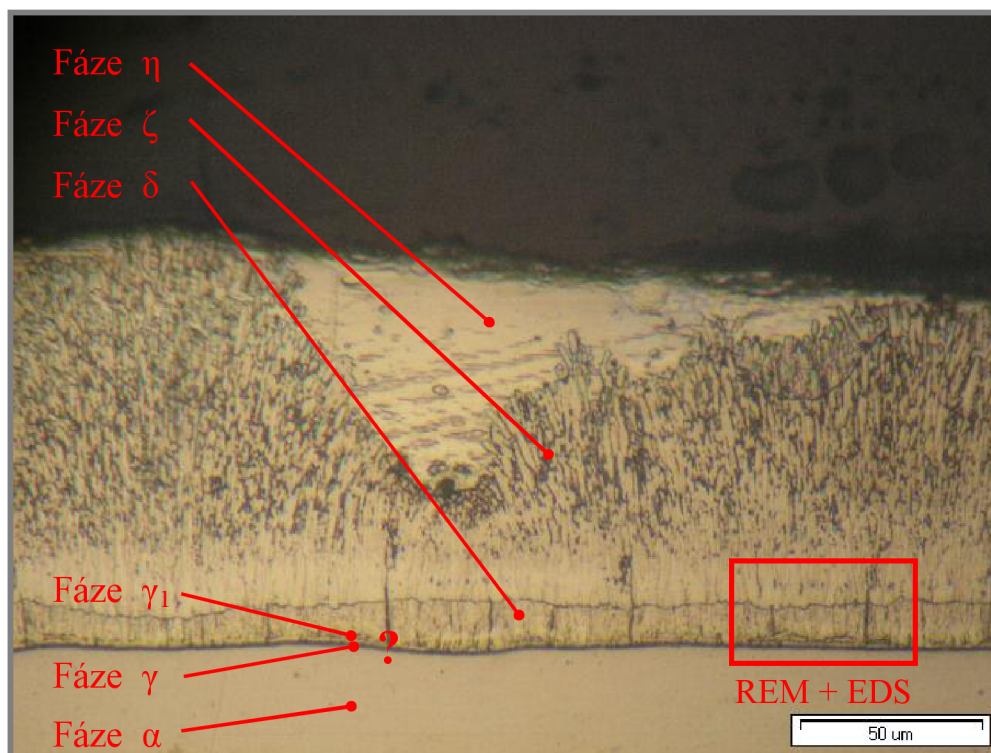
Na uvedených snímcích je možno rozpoznat všechny intermetalické fáze kromě fází γ a γ_1 , které tvoří tenký tmavý pás na přechodu fází δ a α a z metalografických snímků je od sebe není možné zřetelně oddělit. Proto bylo pro další vyhodnocení využito rastrovacího elektronového mikroskopu, viz kap. 6.2.2.



Obr. 6-30 Metalografický výbrus vzorku žíh. po dobu 5h při 250°C



Obr. 6-31 Metalografický výbrus vzorku žíh. po dobu 1h při 300°C



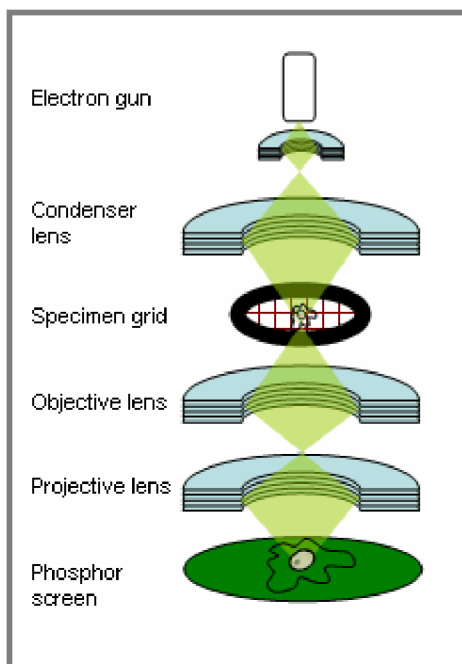
Obr. 6-32 Metalografický výbrus vzorku žih. po dobu 5h při 300°C

6.2.2 Elektronová mikroskopie

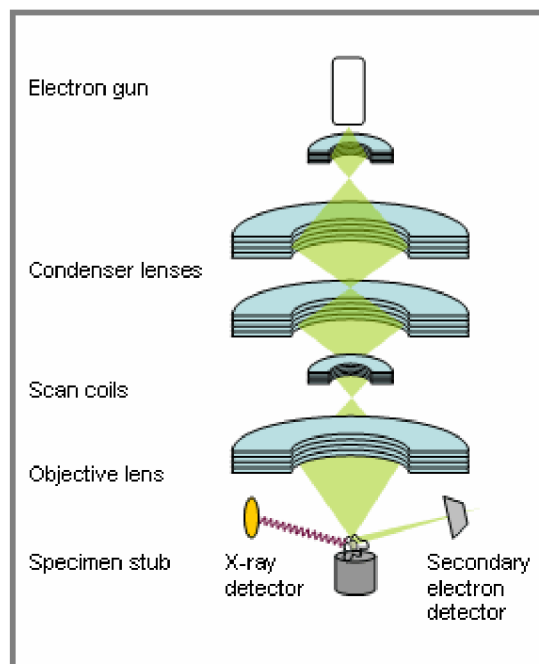
6.2.2

K využití elektronová mikroskopie bylo přistoupeno z důvodu potřeby většího rozlišení a zvětšení, kterého je možno během pozorování dosáhnout. Z pravidla se elektronová mikroskopie využívá pro rozlišení menší než 100 nm a v zásadě je možné využití jedné ze dvou metod – TEM (Transmission Electron Microscopy) nebo REM (Raster Electron Microscopy). Rastrovací elektronová mikroskopie je někdy také nazývána SEM (Scanning Electron Microscopy).

V případě TEM mikroskopie se jedná o pohled skrz tenkou vrstvu vzorku, která je fixována na měděné mřížce a mořena těžkými kovy z důvodu dostatečného kontrastu s pozadím. Důležitá je též dehydratace vzorku. Ta se provádí z důvodu vkládání vzorku do vakua, neboť v případě nevysušeného vzorku by docházelo k odpaření vody a rozptylu dopadajících a odražených elektronů. Mořený dehydratovaný vzorek umístěný na měděné mřížce je tedy umístěn přes vzduchotěsné dveře do prostoru elektronového mikroskopu, kde je ostřelován fokusovaným elektronovým svazkem vycházejícím a urychleným z elektronového děla. Silueta, vytvořená elektronovým svazkem po průchodu vzorkem, je následně projektována na fosforovou destičku (viz obr.6-33).



Obr. 6-33 Mikroskopie TEM [20]



Obr. 6-34 Mikroskopie SEM [20]

Mikroskopie SEM se využívá pro sledování 3D povrchů „neprůhledných“ vzorků, které jsou připravovány obdobně jako u TEM metody a rovněž ostřelovány paprskem urychlených primárních elektronů. Následně dochází k detekci odražených sekundárních elektronů a rentgenového záření od povrchu vzorku (viz obr.6-34), které jsou za pomoci konvertoru převáděny na výsledný počítačový snímek.

Na kvalitu a efektivitu práce má zásadní vliv osvětlení vzorku, který je možné pozorovat buď ve světlém, nebo tmavém poli.

V případě světlého, nebo též přímého pole, dopadají světelné paprsky kolmo na plochu metalografického vzorku, a proto nedochází ke tvorbě stínů v okolí nerovností. Pozorovaný obraz tak může být málo výrazný a nedostatečně kontrastní. Výsledný kontrast je ovšem možné zvýšit např. zmenšením otvoru v aperturní cloně, čímž dojde k odstranění přesvětlení (využití difúzního rozptylu). Zmenšování otvoru aperturní clony je však omezené jistou hranicí, po jejímž překročení dochází k viditelnému zhoršení rozlišovací schopnosti vlivem klesající apertury osvětlení a ke ztrátě detailů obrazu.

Pozorování v tmavém poli je možné např. za využití kruhové terčové clony, která zajistí, že nedochází k odrazu světelných paprsků přímo do objektivu. Použitím této metody vzniká obraz s opačným kontrastem než v průběhu pozorování ve světlém poli. Nerovnosti na povrchu vzorku působící rozptyl světelného paprsku (difúzní rozptyl) se jeví světle a jejich okolí zůstává tmavé. Tato metoda se využívá zejména při pozorování takových detailů, na kterých je při pozorování ve světlém poli difúzní rozptyl světla slabý. Pozorování v tmavém poli lze vlivem velmi nízké intenzity světla vracejícího se do objektivu použít jen pro malé zvětšení, a to i při využití silných světelných zdrojů.

Hlavní rozdíl mezi pozorováním ve světlém a tmavém poli spočívá tedy v tom, že ve světlém poli je osvětleno celé zorné pole, kdežto při pozorování v tmavém poli je zorné pole tmavé a osvětlen je pouze detail působící rozptyl světla. [22]

V tomto případě byl využit SEM mikroskop PHILIPS XS-30 (viz obr.6-35), který je přímo doplněn o zařízení vyhodnocující EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analýzu.



Obr. 6-35 SEM mikroskop PHILIPS XL-30 na VUT v Brně [21]

EDS je metoda bodové elektronové mikroanalýzy umožňující získávání informací o koncentracích jednotlivých prvků přítomných ve vzorku na základě srovnání intenzit jejich spektrálních čar v rentgenové oblasti s intenzitami stejných čar v příslušných standardech. Svazek primárních elektronů, kterým je rentgenové záření buzeno je velmi úzký (1-2 μm), proto lze složení studované látky detekovat jen ve velmi malém objemu (téměř v bodě). Vybuzené RTG záření dopadá na polovodičový detektor s p-n přechodem, který ho přeměňuje na napěťový impuls. Tento signál je následně veden do zesilovače a odtud do počítače, kde je automaticky vyhodnocen. Limity detekce prvku se pohybují v rozmezí 0,1-0,5 hmot. %, proto se tato metoda využívá převážně jako rychlá kvalitativní analýza.

Podobnou metodou je WDS (Wave Dispersive Spectroscopy) analýza, která analyzuje rentgenové spektrum na základě vlnové délky jednotlivých čar. Rentgenové spektrum je snímáno vlnově disperzním spektrometrem, jehož součástí je tzv. monochromátor (analyzující krystal). Na něm dochází k difrakci spektrálních čar o příslušné délce, které splňují tzv. Braggovu rovnici:

$$2 \cdot d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda \quad (6.2.2.1)$$

n řád difrakce [-]

λ vlnová délka záření [m]

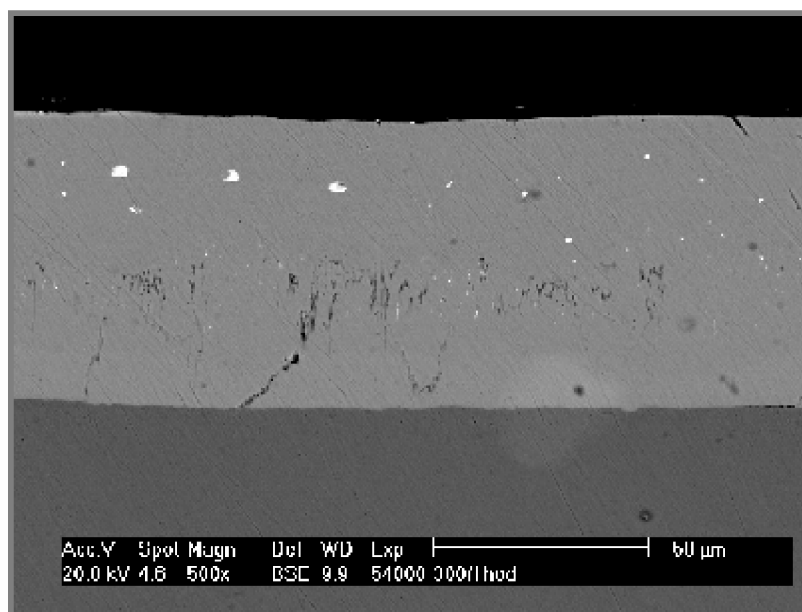
d vzdálenost sousedních atomů [m]

Θ úhel dopadu atomu [°]

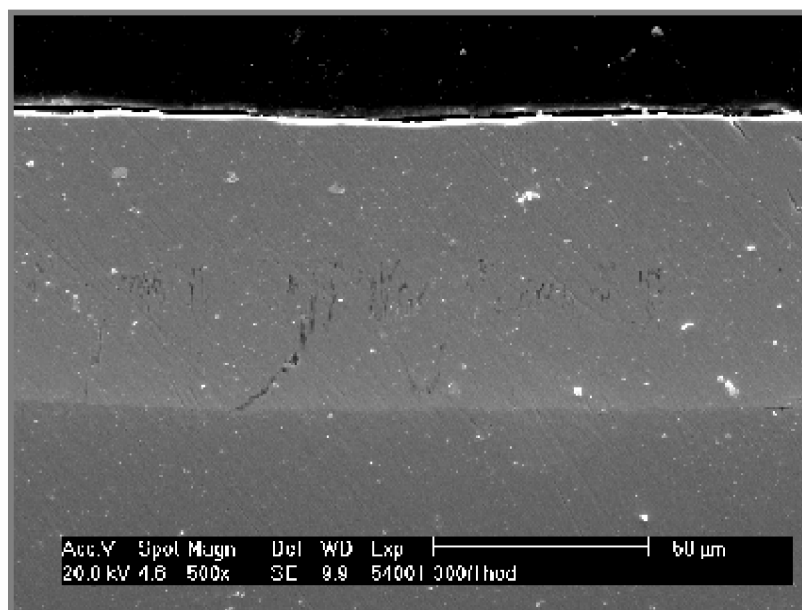
Aby bylo možno analyzovat konkrétní prvek, je nutno natočit krystal do úhlu odpovídajícího konkrétnímu prvku. Difraktované rentgenové záření se v detektoru následně přemění na elektrický signál a je zpracováno počítačem. Limity detekce prvku jsou u této metody nižší než 0,01 hmot. %, avšak hlavní nevýhodou je vyšší časová náročnost.

Vedle těchto metod bodové analýzy je možné využití analýzy úsečkové (line scan, line analysis) nebo plošné (mapping, scanning, area analysis).

Ukázka snímků ve světlém a tmavém poli získaných SEM mikroskopem PHILIPS XL-30 je na obrázku 6-36 a 6-37.



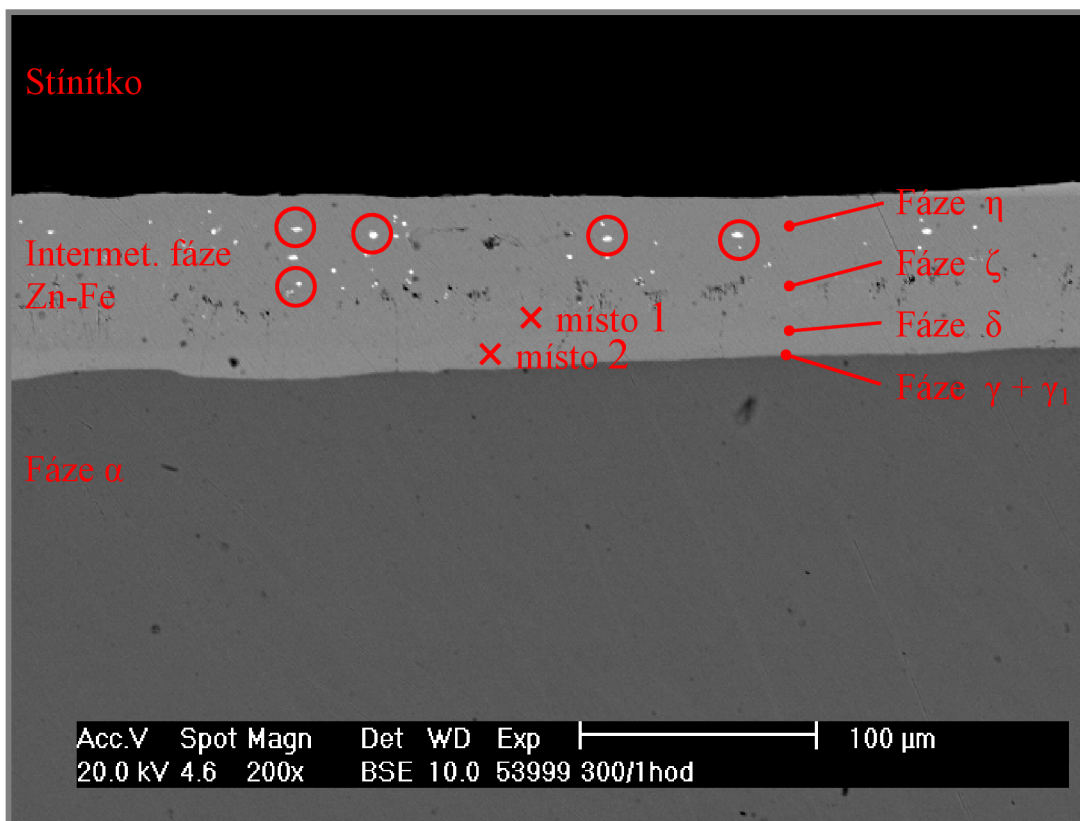
Obr. 6-36 SEM snímek Zn-Fe ve světlém poli bez stínů a s malou kvalitou kontrastu



Obr. 6-37 SEM snímek Zn-Fe v tmavém poli se zvýrazněním povrchu i odlišením kvality vměstků

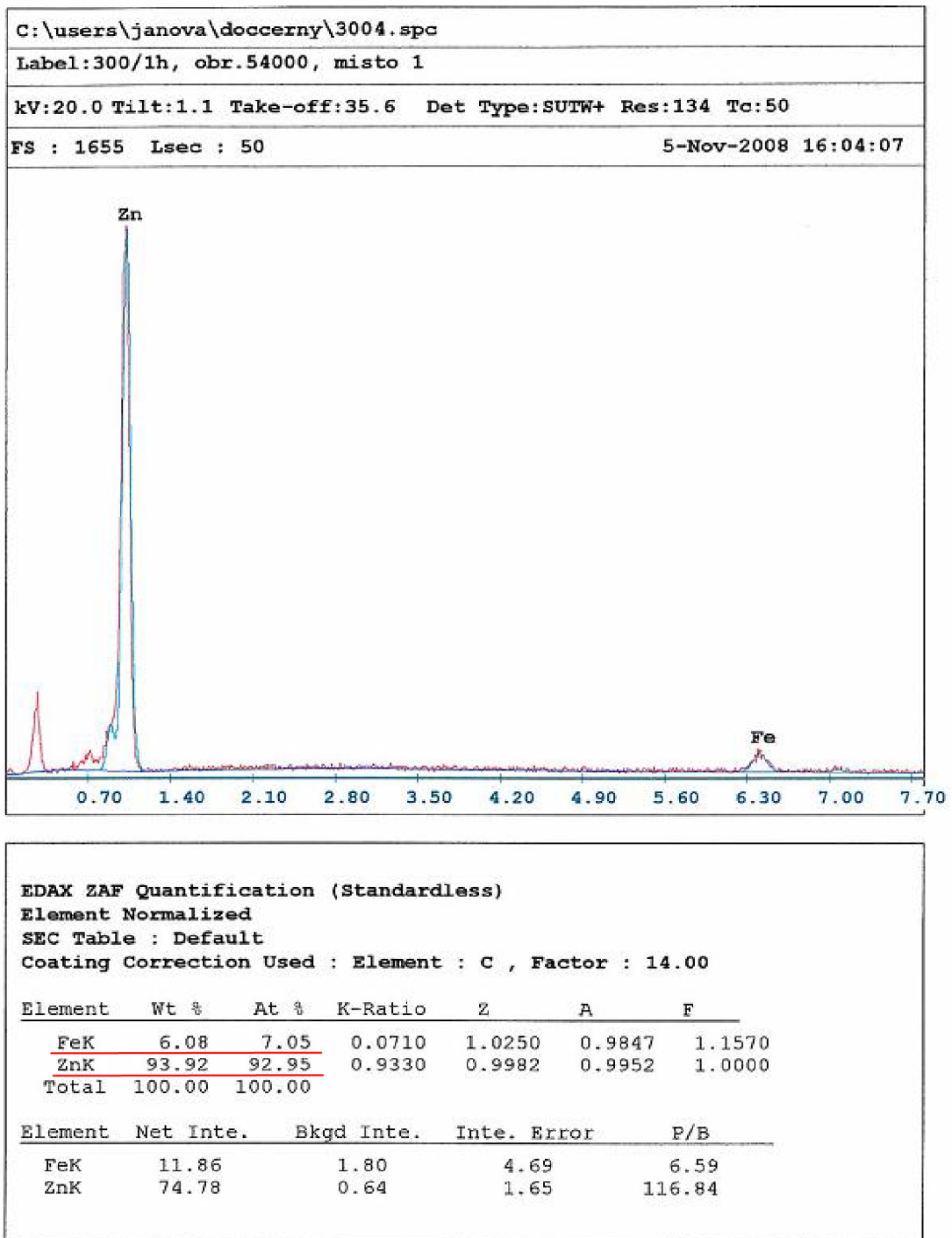
Vlastní analýza konkrétního řezu

Snímek nenaleptaného řezu Zn-Fe vrstvou ve dvoustnásobném zvětšení je ukázán na obr.6-38. Na tomto snímku je možné rozlišit pouze hranici povrchu vzorku a dále pak přechod intermetalických fází a fáze α . Bílé částečky představují olovo, jakožto zástupce těžkého kovu, který byl použit ke zvýraznění hranice povrchu vzorku (vysvětleno výše v kap.6.2.2.). Zvýrazněná hranice vzorku je též dobře patrná při zobrazení v tmavém poli na obr.6-37.

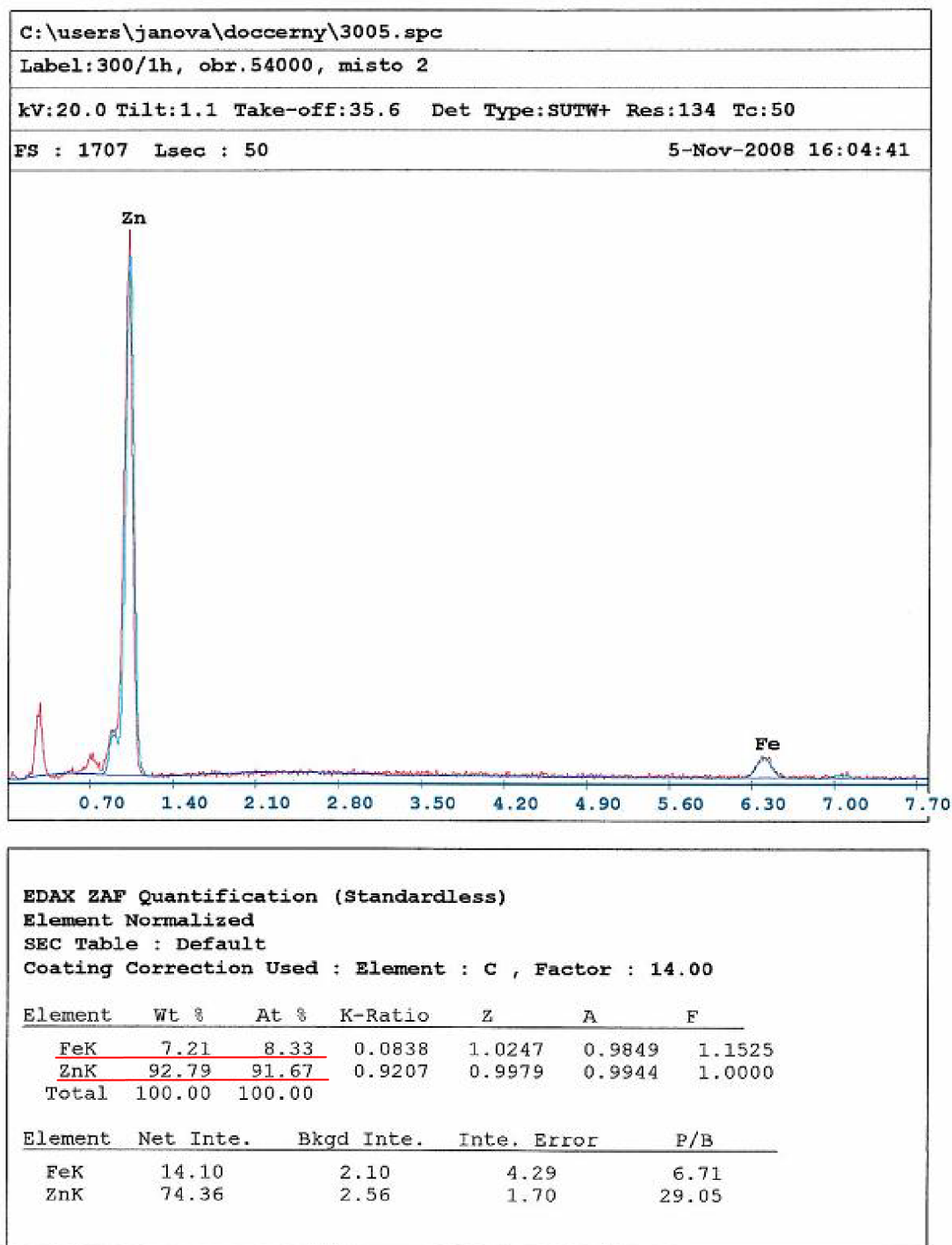


Obr. 6-38 SEM snímek nenaleptaného řezu Zn-Fe vrstvy

Důkazem o různorodosti složení povrchu v oblasti přechodu Zn-Fe jsou výsledky EDS analýzy ve dvou bodech zvýrazněných na obrázku 6-38. Grafy 6-1 a 6-2 udávají procentuelní zastoupení prvků, které se v jednotlivých místech vyskytují. Jak je vidět, majoritní zastoupení má zinek (93,92 a 92,79 hmot. %), zatímco železo je zastoupeno pouze 6,08 a 7,21 hmot. procenty. Tento procentuelní poměr naznačuje, že v obou případech byla bodovou analýzou vyhodnocena intermetalická fáze zéta ζ .

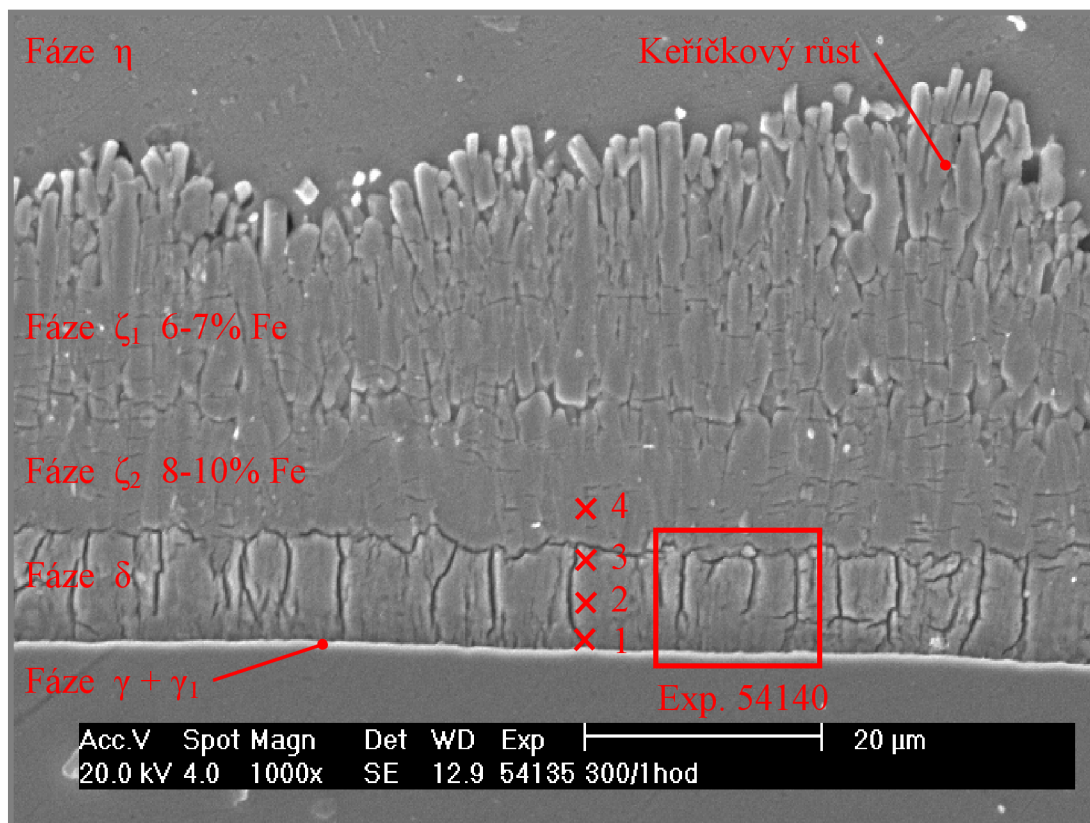


Graf 6-1 EDS analýza neleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „1“

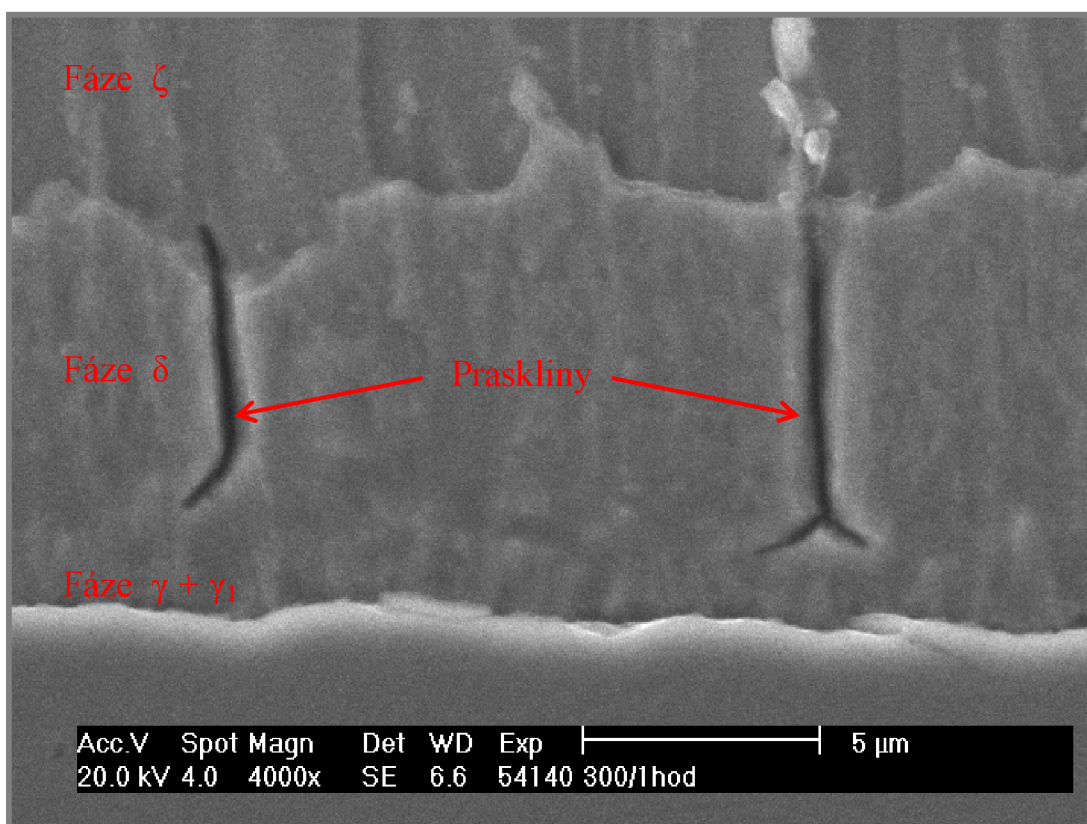


Graf 6-2 EDS analýza neleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „2“

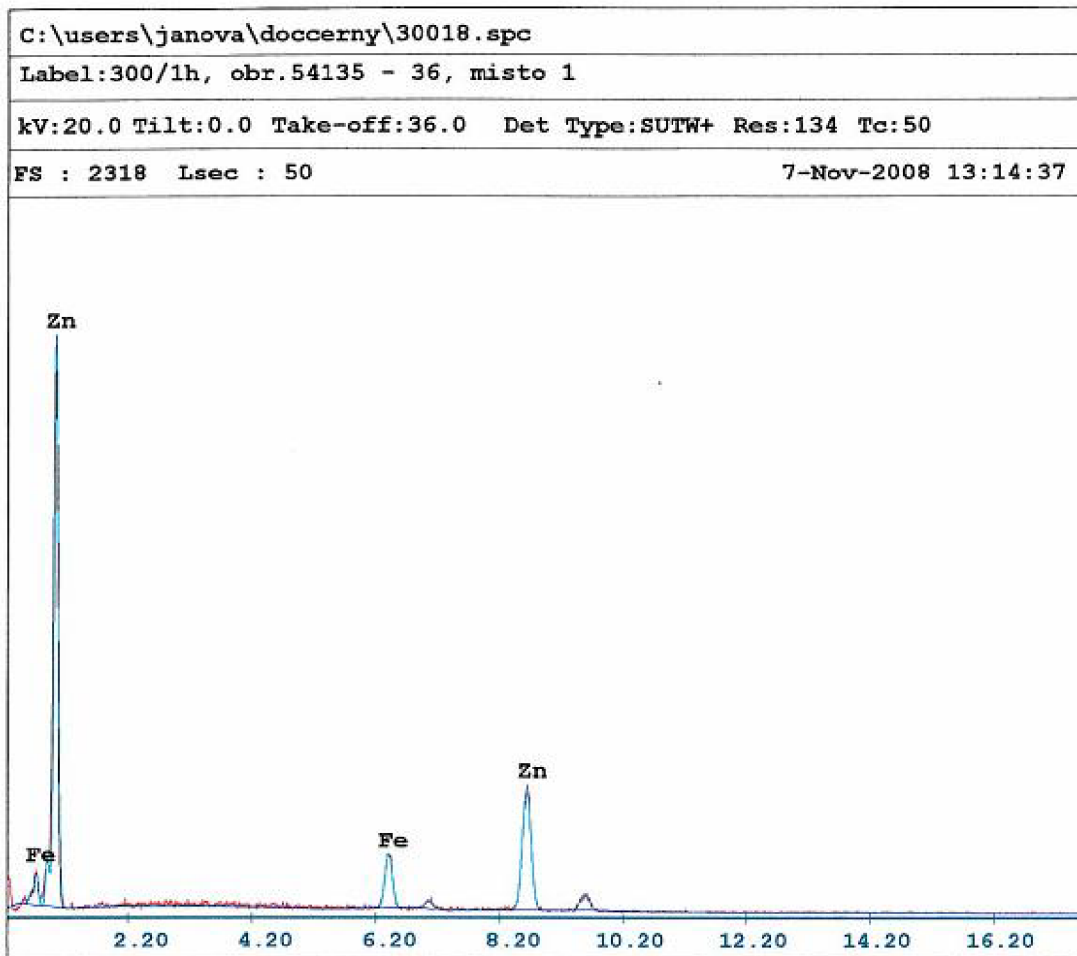
Snímky 6-39 a 6-40 byly provedeny rovněž na vzorku žíhaném při teplotě 300°C po dobu jedné hodiny, avšak povrch vzorku byl naleptán roztokem kys. dusičné v alkoholu (Nital) z důvodu zvýraznění hranic zm. Snímek 6-39 zachycuje průběh všech fází vyskytujících se v přechodové vrstvě, přičemž jejich přítomnost byla ověřena EDS analýzami 6-3 až 6-6. Snímek 6-40 obsahuje zvětšený výřez vyznačený na obr. 6-39. Přímé rozlišení fází γ a γ_1 není zřetelné, avšak za povšimnutí stojí vertikálně situované praskliny, jejichž původ je diskutován později.



Obr. 6-39 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 1000x



Obr. 6-40 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 4000x



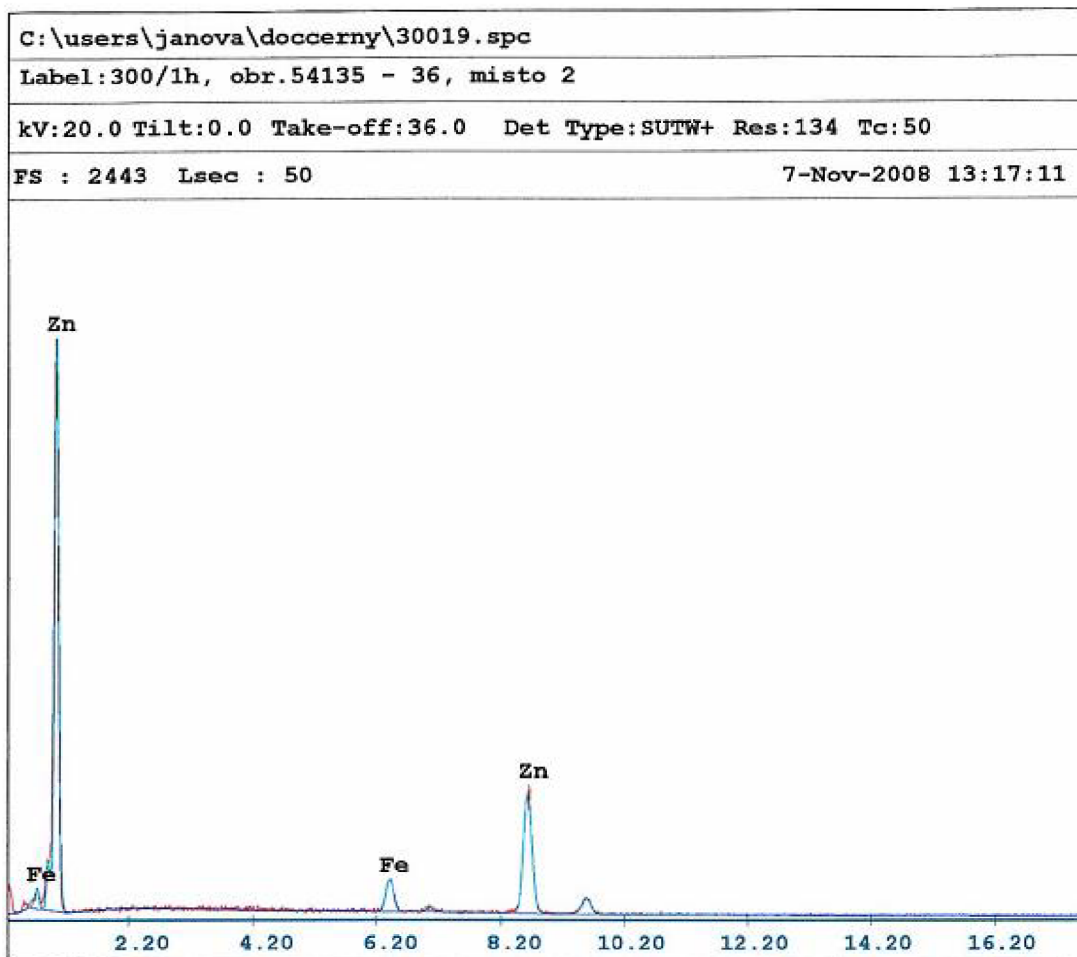
EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default
 Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	14.62	16.69	0.1662	1.0226	0.9862	1.1271
ZnK	85.38	83.31	0.8405	0.9957	0.9887	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeK	41.88	4.48	2.41	9.35
ZnK	101.70	2.88	1.44	35.31

Graf 6-3 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „1“

Vzorek na snímku 6-39 je v místě „1“ tvořen 16,69 atomárními procenty železa a 83,31 atom. % zinku (viz Graf 6-3). Toto rozložení odpovídá přechodové fázi δ . Množství železa je zde na čistou fázi δ značně vysoké, avšak nedosahuje takových hodnot, aby se mohlo jednat o fázi γ .



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default
 Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

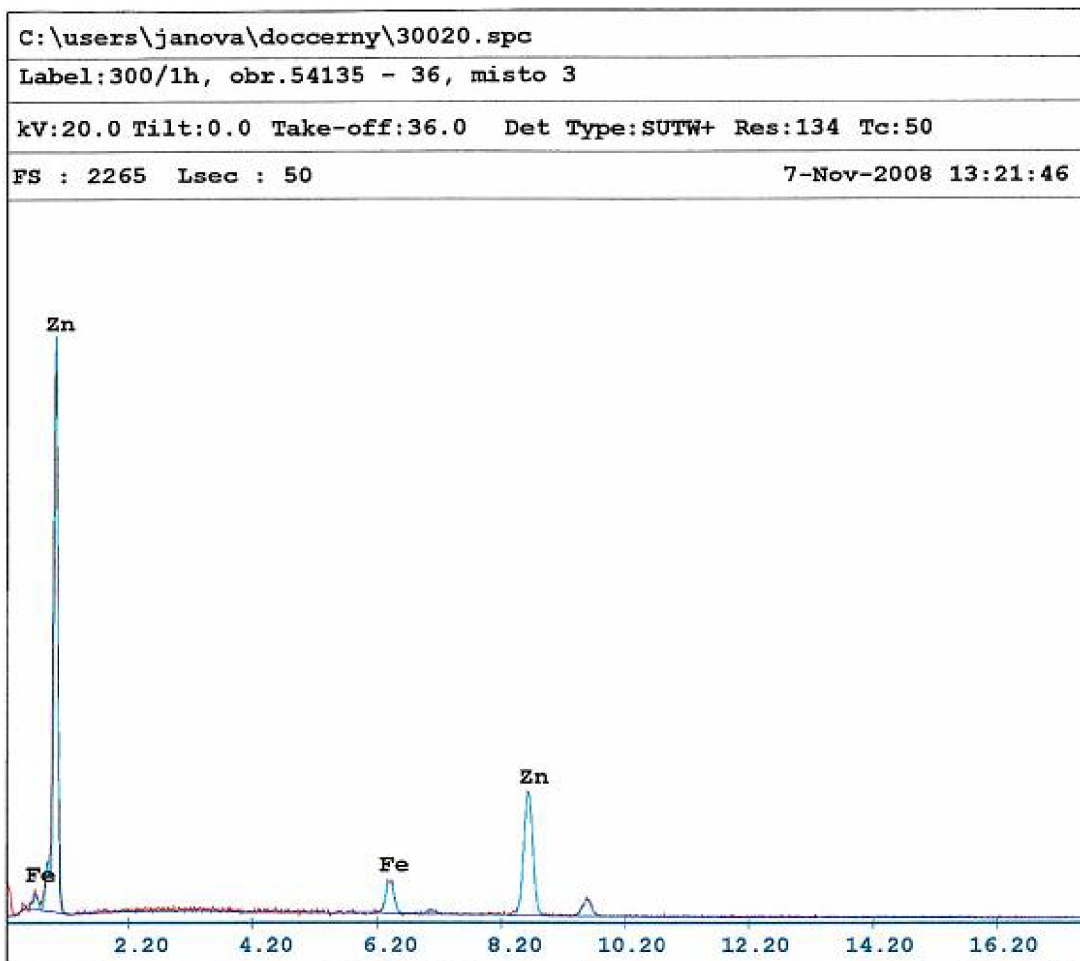
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	9.21	10.61	0.1064	1.0241	0.9854	1.1454
ZnK	90.79	89.39	0.8990	0.9973	0.9929	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeK	26.22	3.90	3.15	6.72
ZnK	106.34	2.24	1.40	47.47

Graf 6-4 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „2“

Atomární rozložení prvků v místě „2“ (10,61 % Fe a 89,39 % Zn) zřetelně označuje místo výskytu fáze δ , která je běžně charakterizována obsahem 8-13 atom. % železa.

Stejně je tomu i v místě „3“ (Graf 6-5), kde bylo během EDS analýzy dosaženo stejných výsledků jako v místě „2“, a proto se zde též jedná o fázi δ .



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default
 Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

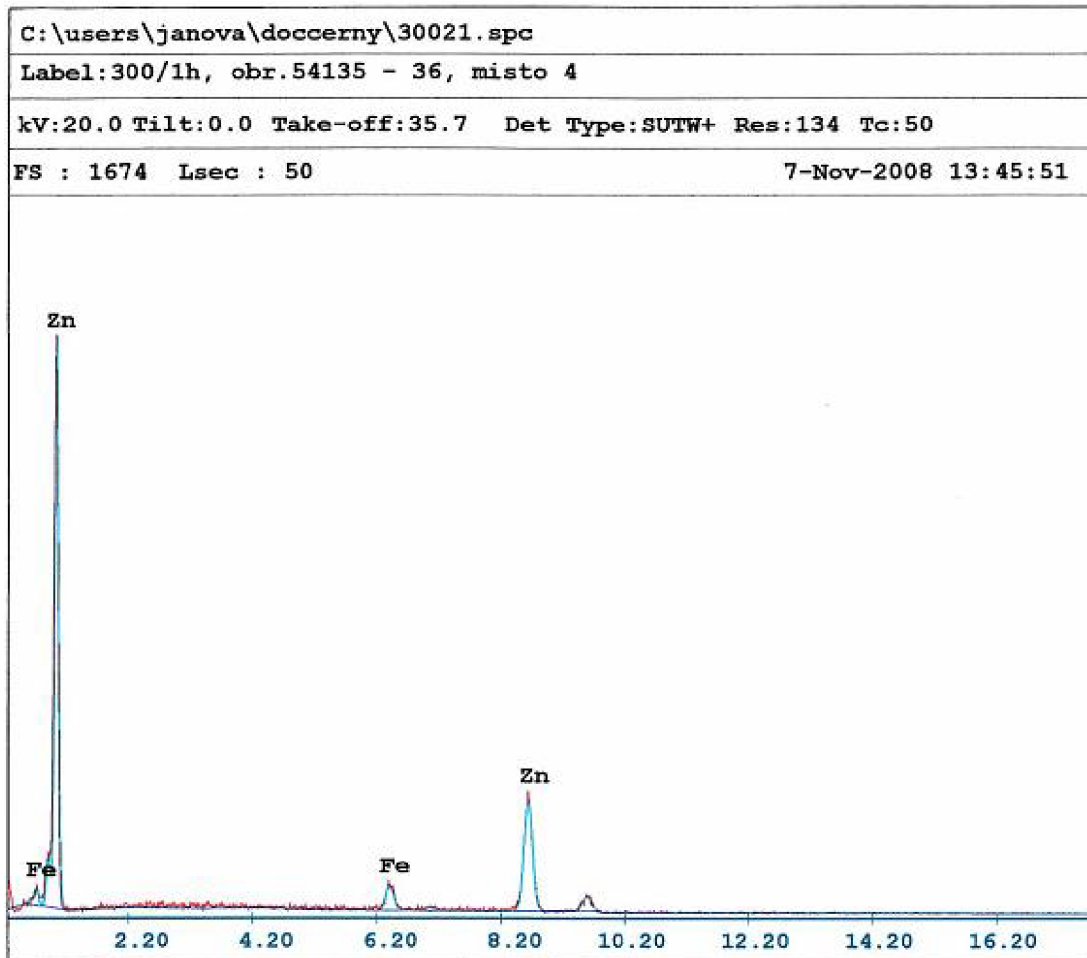
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	9.21	10.61	0.1064	1.0241	0.9854	1.1453
ZnK	90.79	89.39	0.8990	0.9973	0.9929	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeK	25.04	3.60	3.21	6.96
ZnK	101.56	2.04	1.43	49.78

Graf 6-5 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „3“

EDS analýze provedené v místě „4“ vyznačeném na snímku 6-39 odpovídá graf 6-6. Vzorek je zde složen z 9,47 atom. % železa a 90,53 atom. % zinku. Obsah železa je zde nižší než u dvou předchozích analýz, proto se zde jedná již o fázi ζ. Tato oblast zachycená na obrázku 6-39 je patrně přechodovou oblastí dzéta a delta

rozhraní s difúzním přerozdělením. Rozdělení oblasti ζ na ζ_1 a ζ_2 je v současné době ve stádiu výzkumu jak z hlediska krystalizačních, tak i mechanických vlastností.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default
 Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

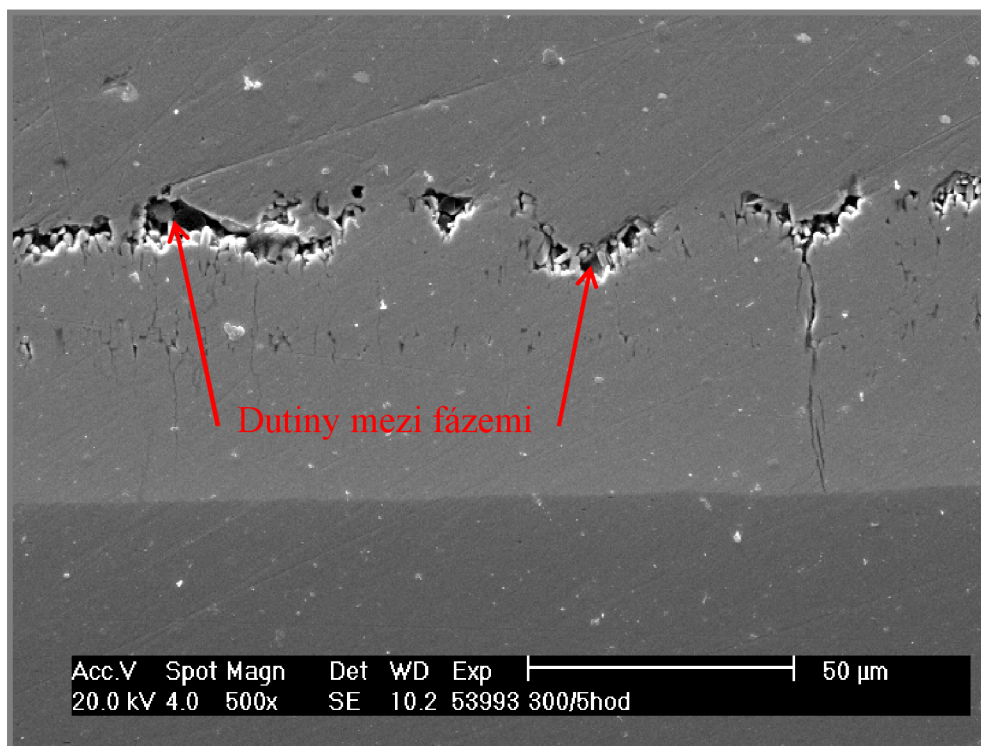
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	8.20	9.47	0.0951	1.0244	0.9851	1.1487
ZnK	91.80	90.53	0.9099	0.9976	0.9936	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeK	14.62	1.80	4.13	8.12
ZnK	67.18	1.60	1.77	41.99

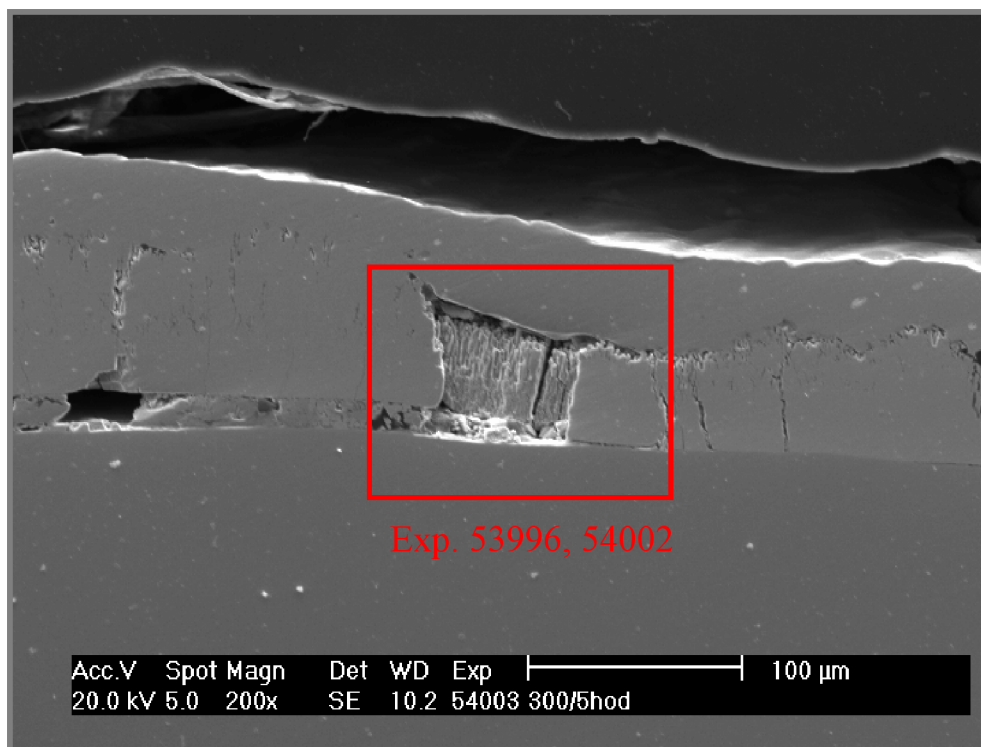
Graf 6-6 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „4“

Protože doposud nebylo možné rozlišení fází v těsném kontaktu s povrchem oceli (γ a γ_1), byly následující snímky vyhotoveny ze vzorku žíhaného po dobu pěti hodin při teplotě 300°C. Z toho důvodu je očekáván větší nárůst zmíněných fází,

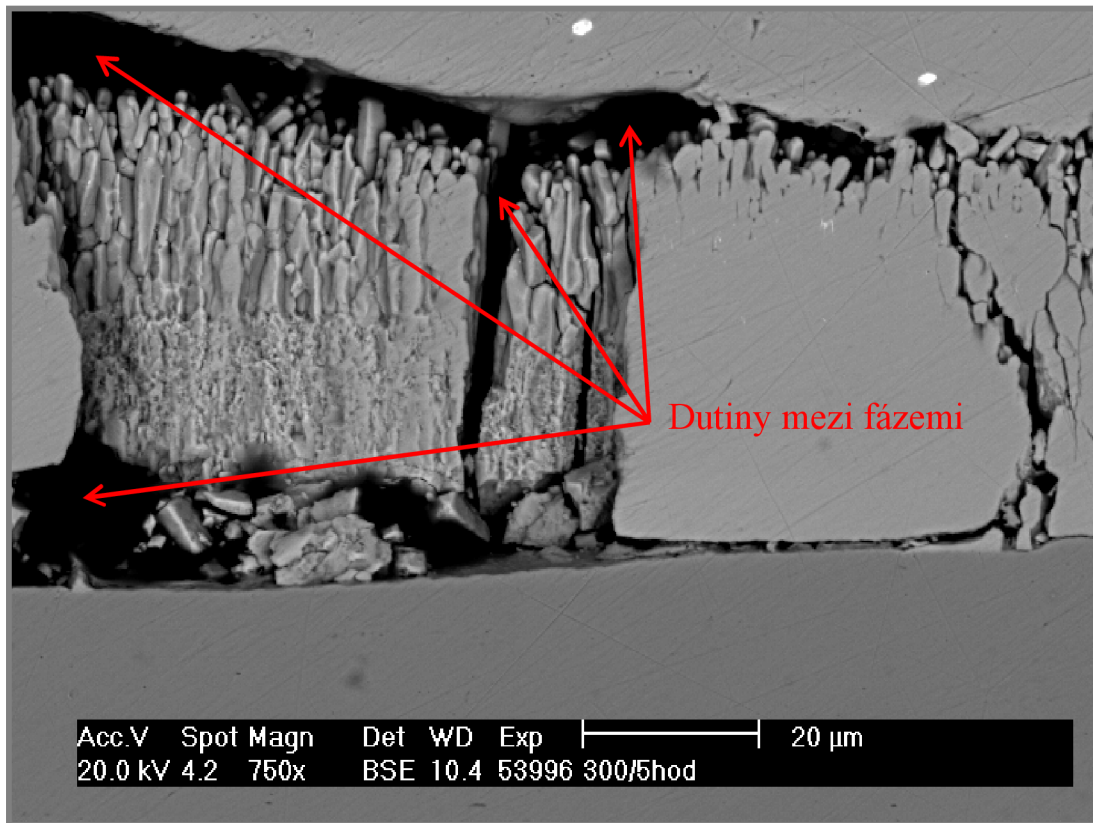
které by tak měly být lépe rozlišitelné. Snímky 6-41 až 6-44 zobrazují povrch neleptaného vzorku při zvětšení 200-1000x, snímky 6-45 až 6-47 pak vzorek leptaný nitalem.



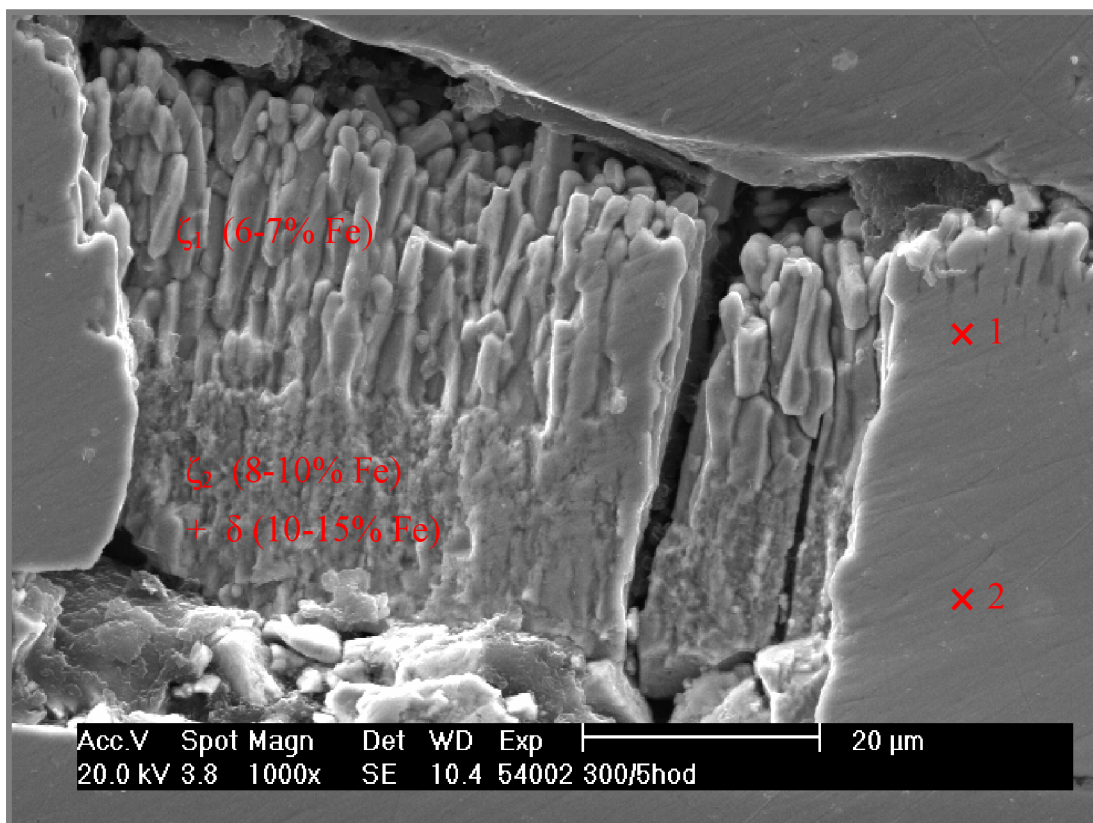
Obr. 6-41 SEM snímek nenaleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 500x



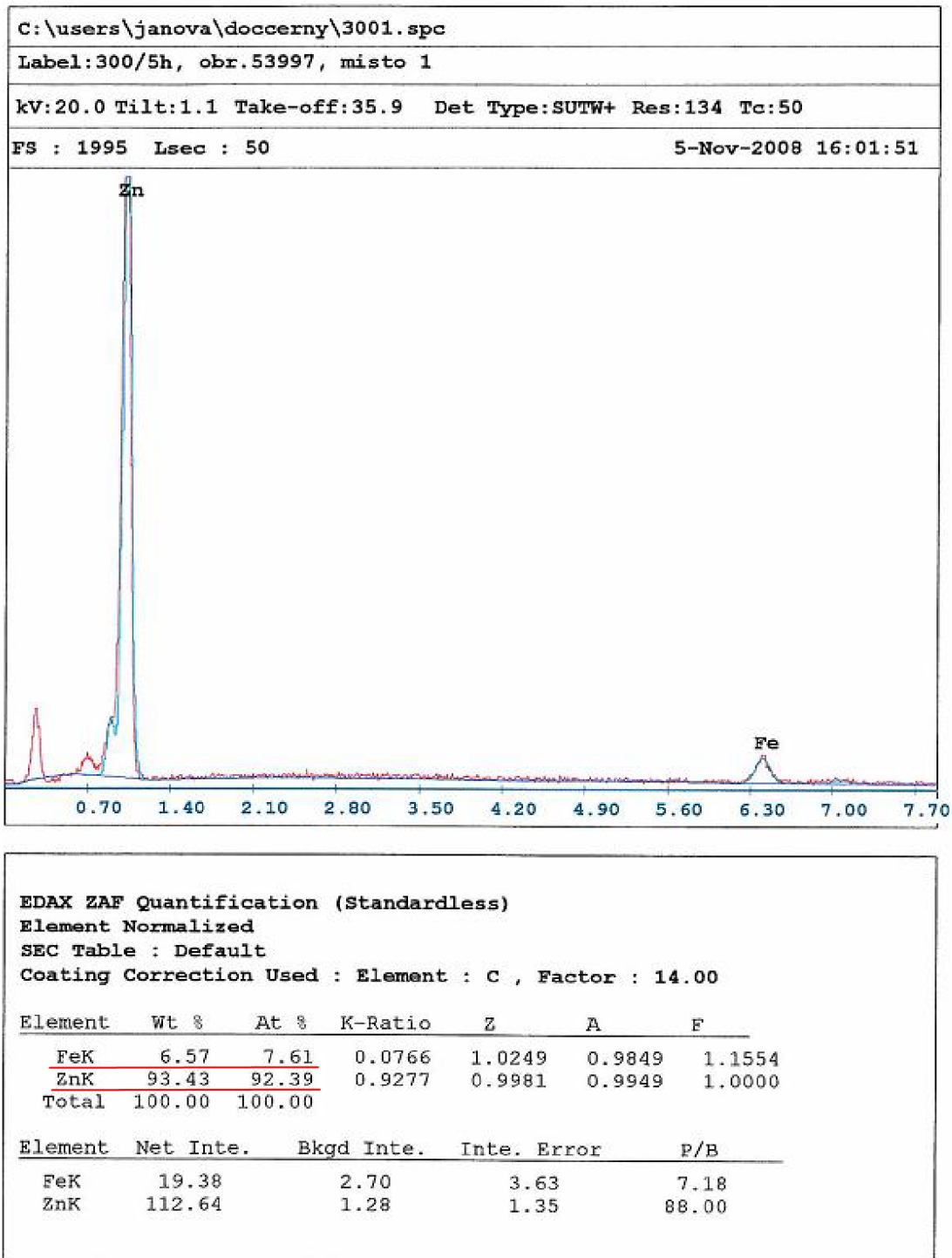
Obr. 6-42 SEM snímek – Odlup vrstvy v nenaleptaném řezu Zn-Fe vrstvy 200x



Obr. 6-43 SEM snímek – Odlup vrstvy v nenaleptaném řezu Zn-Fe vrstvy 750x



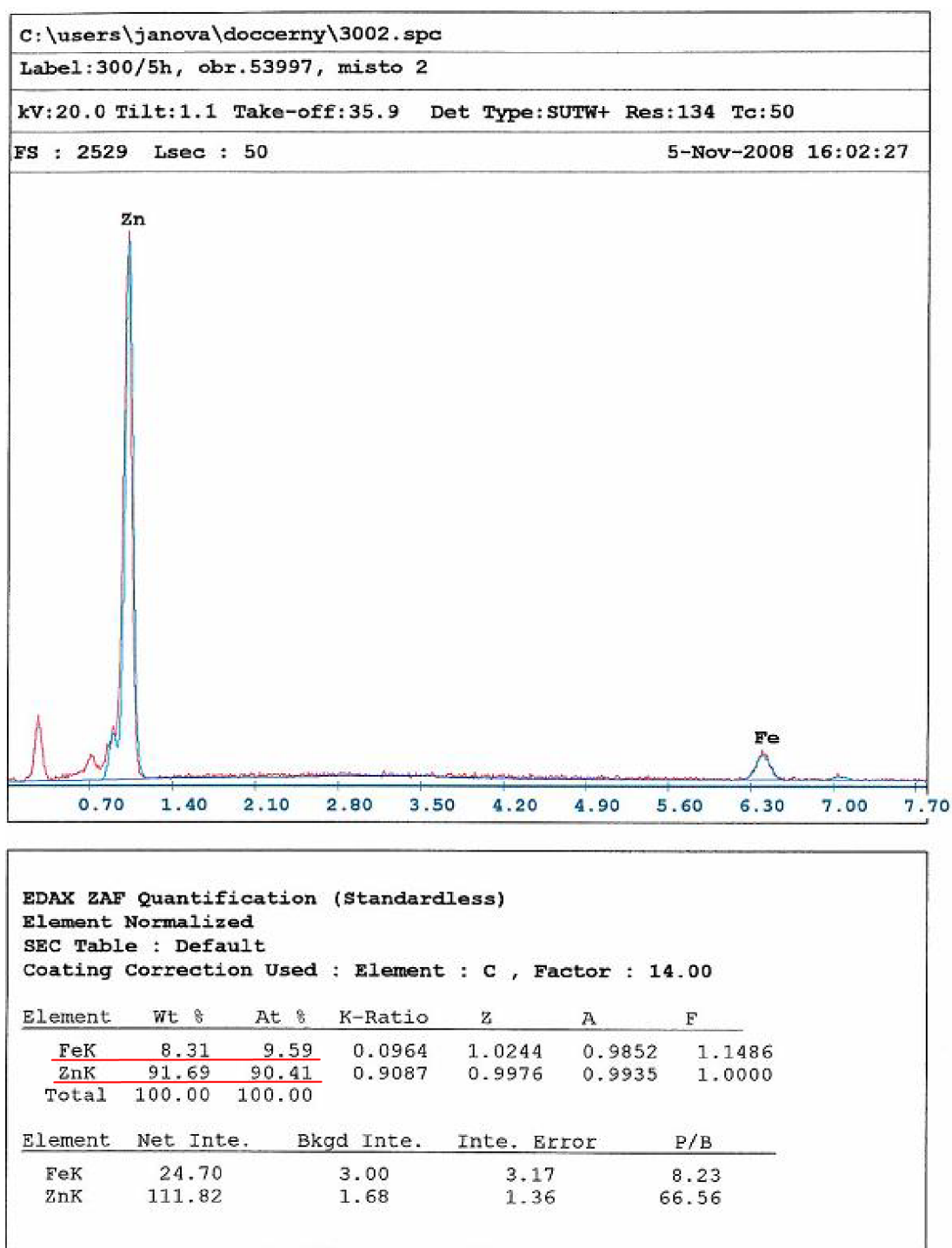
Obr. 6-44 SEM snímek – Odlup vrstvy v nenaleptaném řezu Zn-Fe vrstvy 1000x



Graf 6-7 EDS analýza nenaleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „1“

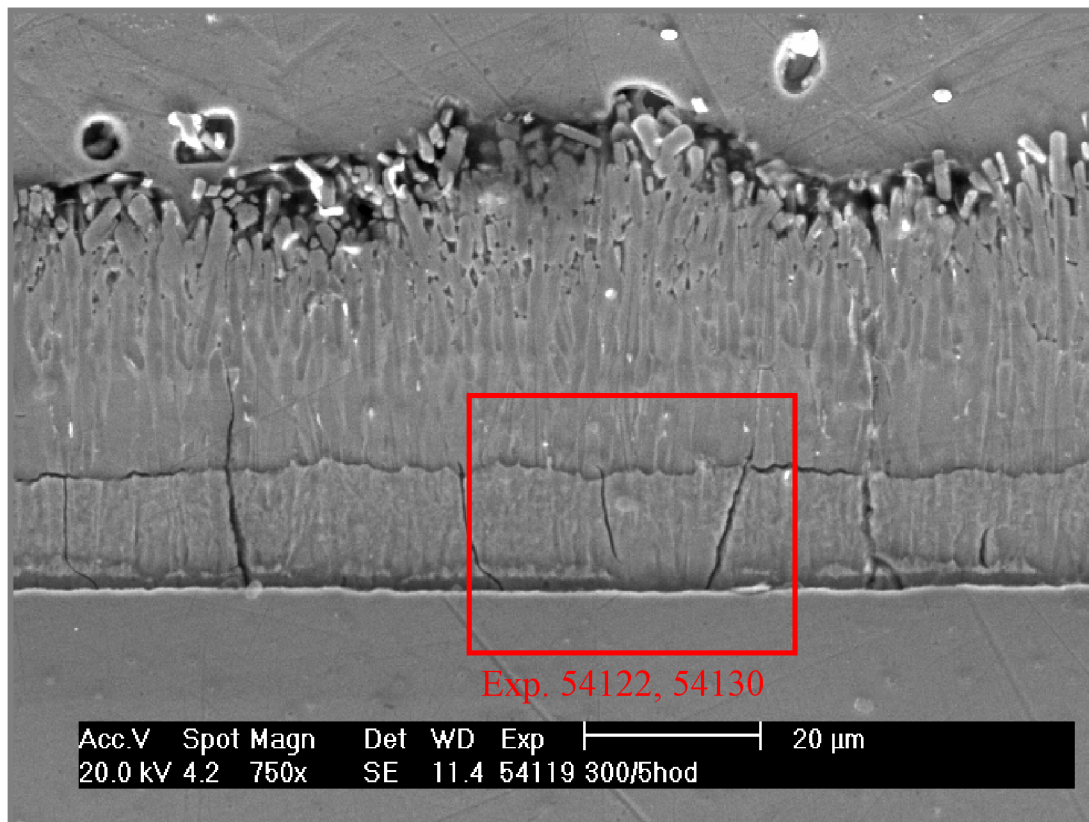
Překvapivým zjištěním při pozorování neleptaného povrchu vzorku byla přítomnost dutin mezi fázemi ζ_1 , ζ_2 a δ , které se vytvořily pravděpodobně při procesu žíhání. Tvorbu těchto dutin umožňuje krystalografická odlišnost mřížek sousedních fází (viz Tab.2-1), která zamezuje jejich provázání. Jedním z důvodů vzniku těchto dutin může být i technologický postup, neboť vzorky byly po procesu zinkování chlazený vodou. To může v nově vytvořeném povrchu zanechat zakonzervovaná

tlaková pnutí, která se projeví právě při delších žihacích intervalech a mohou být příčinou redistribuce prvků. V kombinaci s vertikálními trhlinami, které se vyskytují i u tohoto vzorku, je pravděpodobně toto důvodem praskání a olupování zinkové vrstvy při sebemenším namáhání. EDS analýzy 6-7 a 6-8 udávají procentuální složení vzorku v místech vyznačených na snímku 6-44. Je zřejmé, že v místě „1“ se jedná o fázi ζ_1 , charakterizovanou dlouhými zmy kolmo na rovinu vrstvy, v místě „2“ pak o fázi ζ_2 a δ .

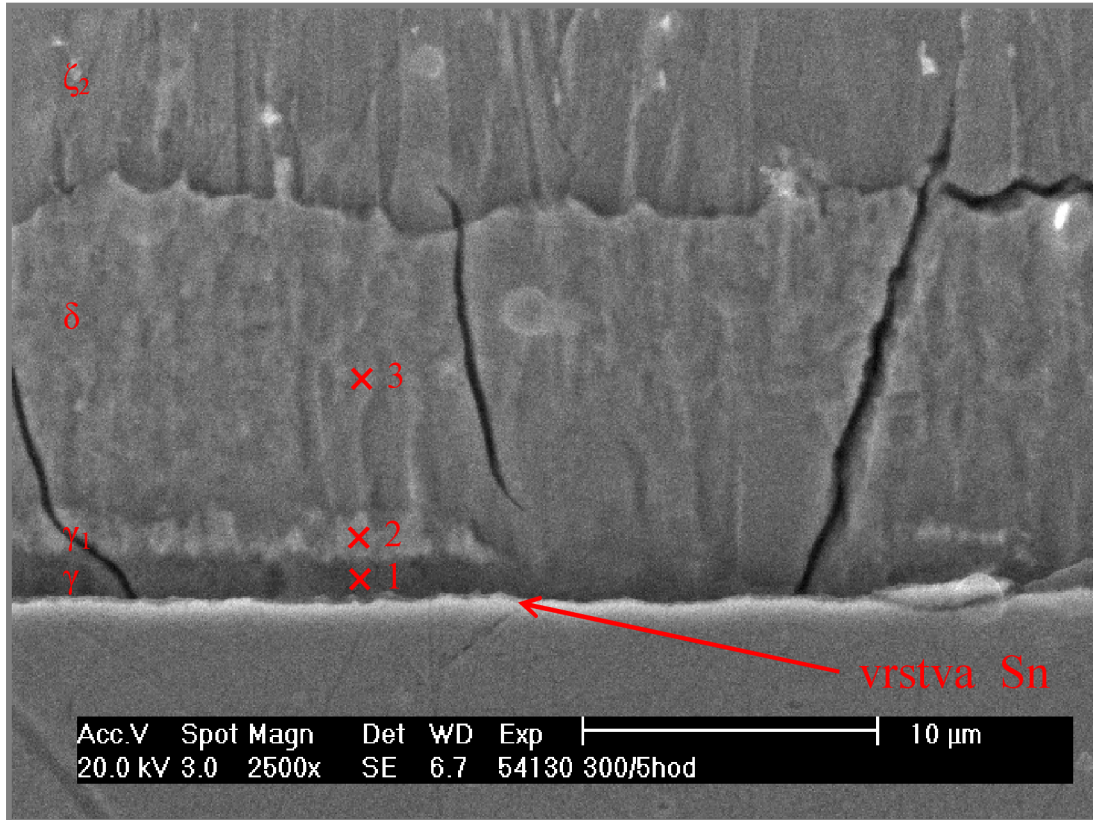


Graf 6-8 EDS analýza nenaleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „2“

Obrázky 6-43 a 6-44 ukazují dutiny mezi fázemi η , ζ_1 , ζ_2 a δ . Zobrazením růstových krystalů vzniklo zborcení přední strany kavity a dokazuje homogenní rozhraní (zřejmě i přechod typu mřížky) mezi fázemi ζ_1 a ζ_2 a diskontinuitu mezi η , ζ a δ obecně. Spolu s obrázky 6-45 a 6-46 ukazují i příčinu „crossingu“ trhlin z oblasti kavit mezi fázemi skrze fázi δ až k pevné a tvrdé fázi γ , resp. γ_1 .

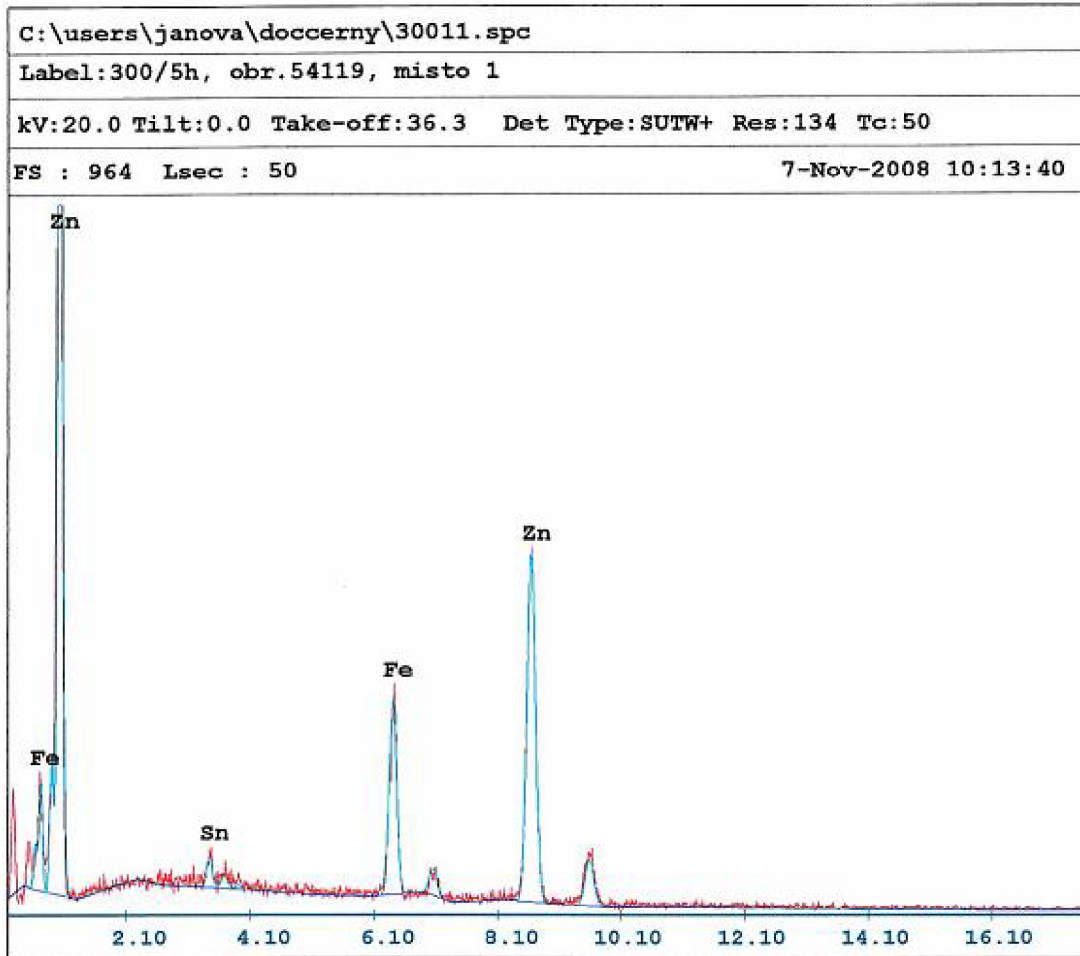


Obr. 6-45 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 750x



Obr. 6-46 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 2500x

Snímky 6-45 až 6-47 vzorku žíhaného po dobu pěti hodin při teplotě 300°C s naleptaným povrchem nitalem se zaměřují na oblast výskytu fází γ a γ_1 . Na snímku 6-46 je při 2500 násobném zvětšení možné v místě „1“ a „2“ pozorovat světlý a tmavý pás, který byl dále analyzován za použití EDS, neboť se pravděpodobně jedná o rozdílné struktury z hlediska obsahu prvků vzniklé difúzními pochody v průběhu variace tepelných polí při ochlazování.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

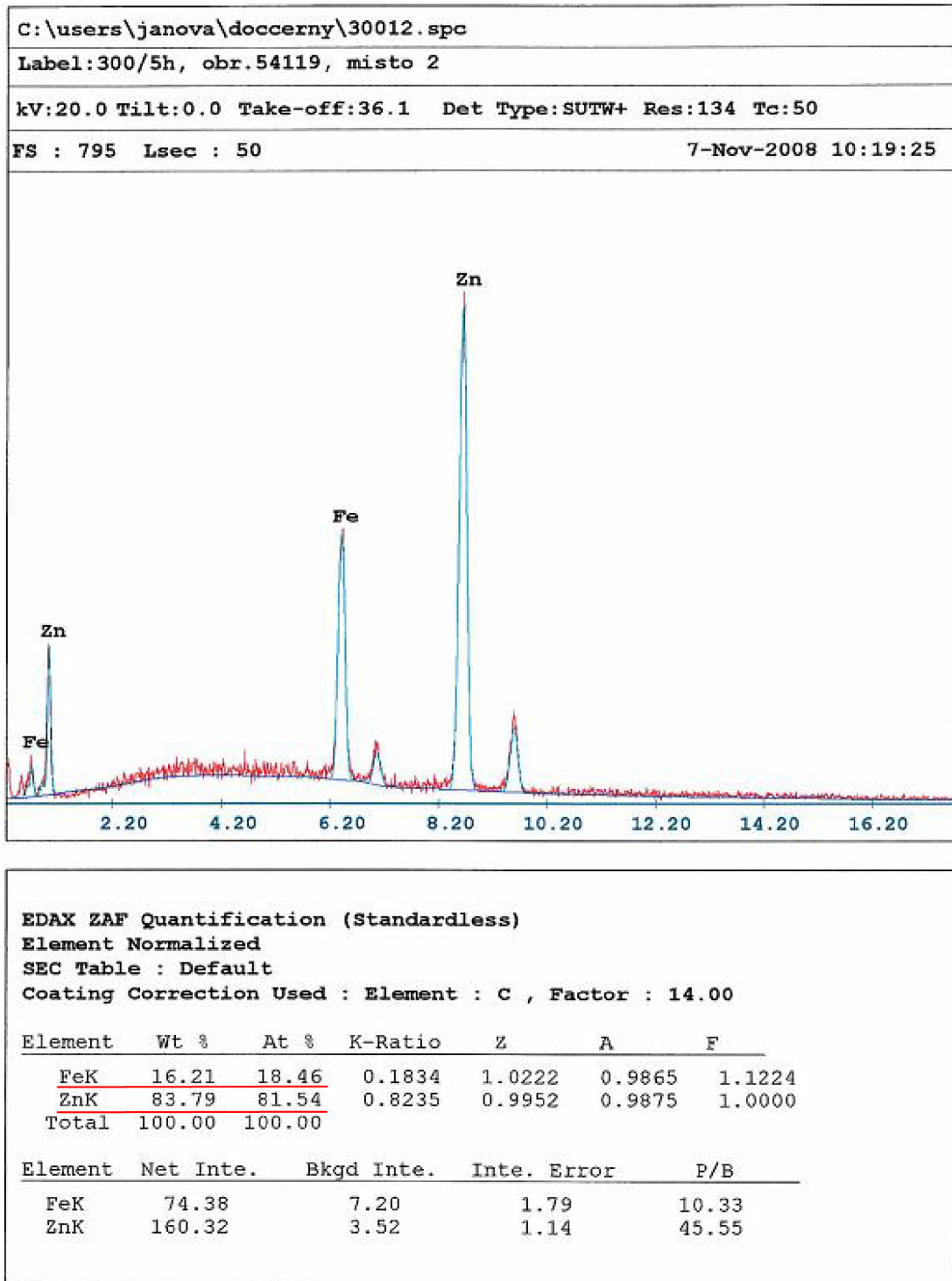
SEC Table : Default

Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SnL	3.11	1.68	0.0263	0.8930	0.9430	1.0051
FeK	17.34	19.99	0.1934	1.0252	0.9822	1.1075
ZnK	79.55	78.33	0.7823	0.9985	0.9848	1.0000
Total	100.00	100.00				

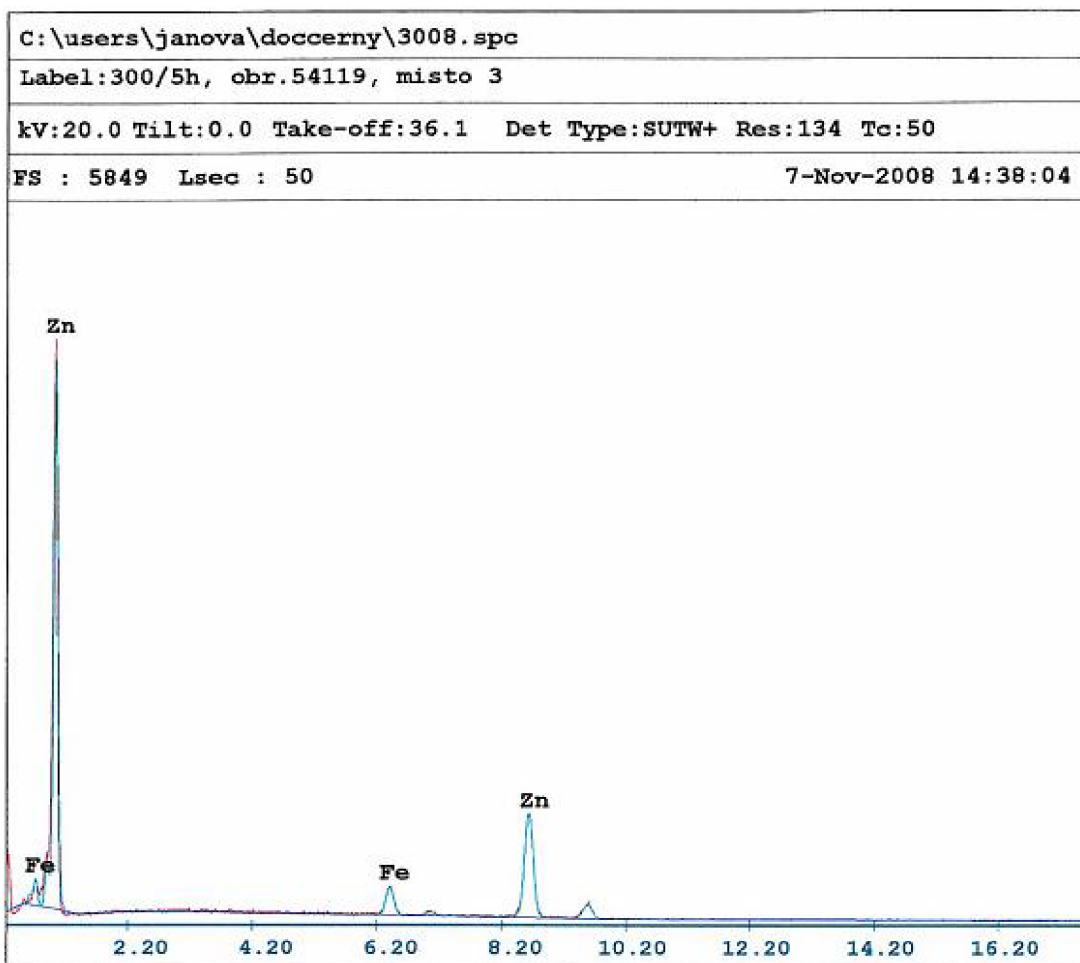
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
SnL	7.94	7.44	8.51	1.07
FeK	63.32	6.46	1.95	9.80
ZnK	122.96	3.46	1.31	35.54

Graf 6-9 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „1“



Graf 6-10 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „2“

V případě stabilního ochlazování by oblast železa i fázového rozhraní byla mnohem zřejmější. Vzniklo by jasné oddělení fází δ a γ (do 31% Fe) s případnou nižší koncentrací Fe v oblastech γ_1 (do 21% Fe) viz obr. 6-47.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default
 Coating Correction Used : Element : C , Factor : 14.00

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
FeK	8.96	10.33	0.1037	1.0242	0.9854	1.1464
ZnK	91.04	89.67	0.9017	0.9974	0.9931	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B
FeK	53.18	11.64	2.33	4.57
ZnK	222.06	6.24	0.98	35.59

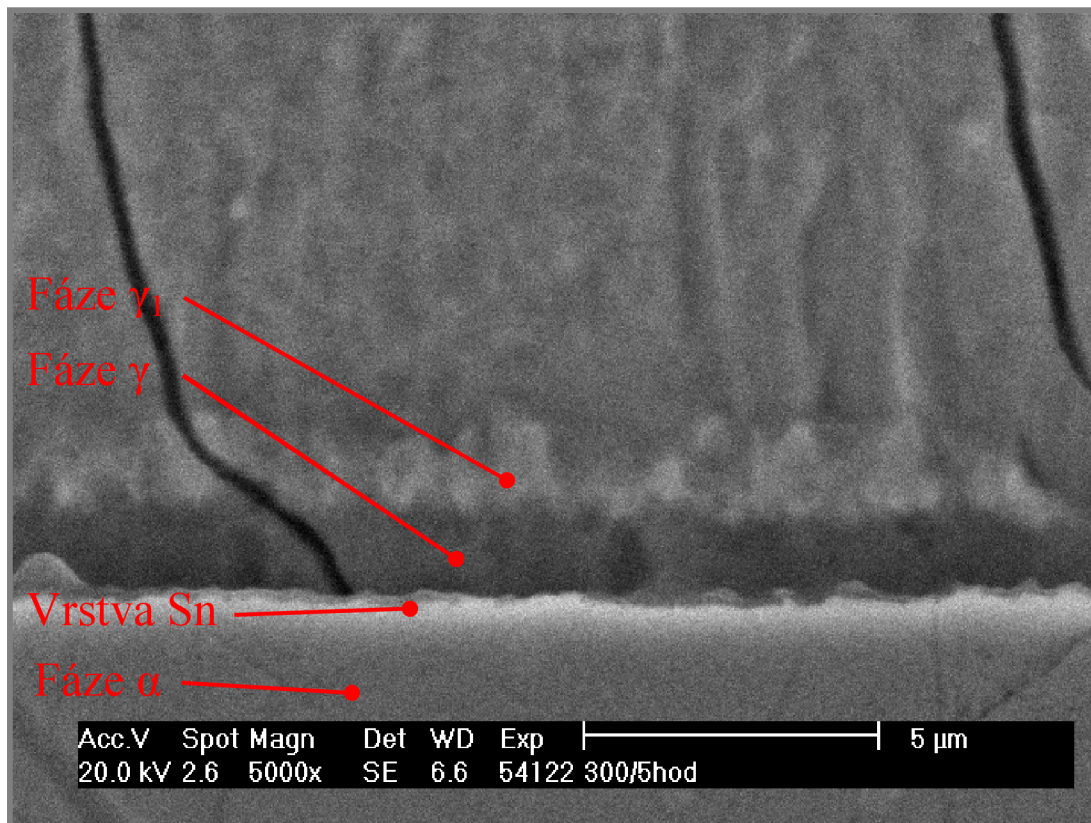
Graf 6-11 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „3“

V místě „3“ byla ověřena přítomnost fáze δ , reprezentována 10,33 atom. % železa a 89,67 atom. % zinku. V místě „1“ se vzorek skládá z 19,99 atom. % železa, 78,33 atom. % zinku a 1,68 atom. % cínu. Toto složení tak odpovídá pravděpodobně fázi γ , přičemž přítomnost cínu naznačuje, že byla analýza vyhotovena v blízkosti povrchu ocele. V průběhu procesu zinkování je cín ve svých slitinách první, kdo

přichází do kontaktu s povrchem oceli, a až na něj se ukládá ochranná zinková vrstva. Tohoto se využívá především k potlačení růstu fází (potlačení difúze atomů železa), které, jak bylo již řečeno, často prorůstají až na povrch vzorku a výrazně tak snižují jeho korozní odolnost. Podobné vlastnosti a využití má i hliník, který je navíc využíván jako deoxidátor (odebírání kyslíku), avšak ve sloučeninách je velice křehký a rovněž napomáhá k praskání vrstvy.

V místě „2“ bylo složení vzorku reprezentováno 18,46 atom. % železa a 81,54 atom. % zinku. Obsah železa je v tomto místě nižší než by odpovídalo fázi γ , avšak s přihlédnutím, z jakého místa byla analýza vyhotovena, musí se zde nutně jednat o fázi γ_1 . Tento fakt potvrzuje i výrazná světlá čára na snímku 6-46 znázorňující vrstvu cínu, neboť fáze, která se na ní ukládá jako první je γ a následuje γ_1 .

Již dříve bylo prokázáno, že fáze γ_1 se vykytuje pouze lokálně a fáze γ vykazuje dimorfismus, čili je jí možné pozorovat ve dvou modifikacích ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ a Fe_5Zn_8). Na obr. 6-47, který podává nejpravděpodobnější rozložení fází, byly výsledné fáze stanoveny při 5000 násobném zvětšení. Fáze γ_1 vzniká difúzním přerozdělením atomů Fe v tepelně ovlivněné oblasti v řádu několika hodin.



Obr. 6-47 SEM snímek Zn-Fe vrstvy 5000x – fáze γ a γ_1 (300°C, 5h)

7 ZÁVĚR

Po seřazení rešeršních poznatků (kap.2) je diplomový projekt ve své experimentální části zaměřen na vymezené cíle práce na základě zformulované skupiny problémů a jejich analýzy. Tato analýza v rámci metodik je pak dotažena do jednotlivých interpretací výsledků studia povlaku a jejich návrhů u předpokládaných řešení. Zvláštní pozornost byla v práci věnována mikrostruktuře zinkového povlaku vytvořeného metodou žárového zinkování. Na takto vytvořeném povlaku je možné zřetelně pozorovat fáze α , δ , ζ a η , které jsou po průřezu uloženy dle koncentračního spádu Zn-Fe. Fáze γ a γ_1 , vytvářející se vlivem zvýšené teploty a pravděpodobně způsobující degradaci povlaku, nebylo možné rozlišit. Proto se tato práce zabývala i problematikou jejich výskytu a vlivem na ztrátu odolnosti materiálu povlaku.

Pro potřeby korozních zkoušek a následné analýzy byla připravena sada šedesáti pozinkovaných vzorků z ocelového plechu jakosti 11 321. Rozměr vzorků byl 160 x 65 mm při tloušťce 1,0 mm a proces zinkování byl proveden metodou žárového zinkování ponorem. Tyto vzorky byly žihány v popouštěcí peci PP 20 – 540 při teplotách 250°C a 300°C po dobu 1, 3 a 5 hodin, což simuluje podmínky při procesu odvodňování povlaku. Dále byly vzorky vystaveny působení korozního prostředí v solné komoře (atmosféra chloridu NaCl) s odběry po 3, 7 a 14 dnech. Korozní degradace podkladového materiálu byla pouhým okem pozorovatelná již po sedmidenním testu, a to u všech vzorků bez rozdílu žihací teploty, či doby tepelné úpravy. Praskání a lámání zinkové vrstvy bylo potvrzeno za využití optické mikroskopie na vzorcích podrobených ohybové zkoušce přes válcové trny o průměrech 10 a 32 mm. Prasklinky o délce několik desítek mikrometrů byly pozorovány v tahové oblasti již u vzorku žihaného po dobu jedné hodiny při teplotě 250°C a při délce působení korozního prostředí po dobu tří dnů. V případě vzorků pouze žiháných, bez vlivu korozního prostředí se projevil vliv vyšší žihací teploty. Při ohybu přes trn o průměru 32 mm nebylo při teplotě 250°C porušení povlaku zřetelné. U vzorků žiháných při teplotě 300°C se však toto porušení opět objevilo ve formě trhlin.

Z důvodu nutnosti stanovení příčin separace povlaku bylo přistoupeno k detailním analýzám zinkového povlaku, kterými se zabývá kap.6.2.2. Již na metalografických snímcích při 200x zvětšení (kap.6.2.1.) bylo možné pozorovat nárůst fází ζ a δ , které prorůstají se zvyšující se teplotou směrem k povrchu vrstvy a v mnohých případech dochází k tvorbě tzv. keříčků (out-burst). Tento fakt objasňuje skutečnost, kdy se na vzorcích objevovala bílá koroze již po sedmidenní korozní zkoušce. Nevysvětluje však odlupování vrstvy a projevy tzv. červené koroze, ke kterému u těchto vzorků během ohybu docházelo a na které nemá bodová koroze na povrchu vrstvy zásadní vliv. Existence koroze ocelového podkladu by při spojení podklad-povlak neměla nastat. Po ztrátě kontinuity povlaku je teorie obětované katody nedostačující a dochází k podkorodování zinkové vrstvy.

Již dříve bylo popisováno odlupování zinkového povlaku, ke kterému docházelo u nežiháných vzorků na rozhraní intermetalických fází δ a γ . Určujícím faktorem je různorodost struktur krystalografických mřížek jednotlivých fází. Z tohoto důvodu byla za využití rastrovacího mikroskopu a energiově dispersní

spektroskopie analyzována právě oblast, kde jsou rozdíly sousedních struktur nejvýraznější – oblast přechodu γ a γ_1 . Rozložení těchto fází, které nebylo dříve přesněji popsáno, je zachyceno na obr.6-47, který je tak jedním z výstupů diplomové práce. Potvrzuje fakt, že fáze γ_1 se vyskytuje pouze místně. Proč se ale objevuje právě v oblastech vyznačených v obrázku není doposud zcela zřejmé a bylo by zapotřebí dalších výzkumů a analýz. Práce dokazuje její existenci v průměrné tloušťce menší než u fáze γ (1 μm) s velkou proměnlivostí této tloušťky. Střední aritmetická tloušťka určená na sedmi snímcích v krocích s délkou 1 μm byla určena hodnotou průměrné tloušťky 0,37 μm . Připočteme-li její členitost, tvrdost a z oblasti fáze δ pronikající četné trhliny (vrubový efekt), její lomové chování jí předurčuje pro fragmentaci a následné odloupení od vrstvy δ . Minimální tloušťka γ a γ_1 s vysokým obsahem Fe a přítomnost ocelového podkladu (spolu s Sn) tak evokuje předpoklady korozního napadení v případě místní degradace v důsledku napětí a následné fragmentace povlaku.

Překvapivým zjištěním bylo množství dutin, které se při delších žihacích časech a vyšších žihacích teplotách objevují na rozhraní fází. Konkrétně se jedná o přechody mezi fázemi η - ζ a ζ - δ . Jejich vznik pravděpodobně zapříčiňují konzervovaná pnutí v ochranné vrstvě, která vznikají již při zchlazení vzorků do vody bezprostředně po procesu žárového zinkování. V kombinaci s vertikálními prasklinami zinkové vrstvy je právě i toto důvod k snadnému odlupování a puchýřkování zinkového povlaku. Při namáhání ohybem tak dochází k oddělování ochranné vrstvy v přechodové oblasti, čemuž napomáhá i přítomnost sloučenin hliníku a cínu, které se vyskytují v tavenině již při procesu zinkování. Vznik dutin je projevem nehomogenity jednotlivých uvedených vrstev. Detailní studium via REM (obr.6-42 až 6-45) potvrdilo existenci rozhraní v oblasti ζ . Toto rozhraní, ačkoli je z hlediska porušení naprosto kontinuální, hraje při delaminaci fází η - ζ_1 a ζ_2 - δ patrně roli v utváření napětíového a difúzního koncentračního spádu. ζ_1 je intermediální fáze s obsahem Fe do 7 hmot. %. Fáze ζ_2 má nepatrně vyšší obsah Fe (< 10 hmot. % Fe) a jemnější strukturu krystalů s drobnými objekty rovnoosého charakteru. Fáze ζ_1 je tvořena kolumnárními krystaly s výraznou orientací a délkou až 20 μm . Diskutovat lze například i souvislost a vliv obsahu Si v oceli a Sn vrstvy, která od sebe odděluje povrch ocelového vzorku a přechodové fáze FeZn.

U napětíově zatížených ale i volných součástí je z uvedených důvodů vhodné vyhýbat se během následných povrchových úprav zinkovaného materiálu teplotám převyšujícím 250°C při délce ohřevu přes jednu hodinu. U zinkovaných součástí namáhaných ohybem, kdy dochází k zatížení zinkové vrstvy tahem/tlakem není zřejmě možné garantovat korozní ochranu ani při žihání teplotou pod 250°C. Korozní ochrana žárovým zinkováním je tedy v těchto případech naprosto nevhodná a je nutné při korozní exploataci součásti volit její kombinaci v rámci duplexní ochrany, která je synergickým celkem opatření v rámci ochrany strojních a stavebních konstrukcí proti korozní degradaci kombinovanými povlaky (kap.1).

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] TRČKA, J.: *Vliv vnějších podmínek na stabilitu a vlastnosti antikoročních kovových povlaků na oceli*. Disertační práce. VUT Brno, 2003.
- [2] ZMRZLÝ, M.: *Vlastnosti modifikovaných povrchů kovových materiálů*. Disertační práce. VUT Brno, 2004.
- [3] ČERNÝ, M. a kol.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. SNTL Praha, 1984. 264 s.
- [4] Advanced Cover Concepts [online]. [Cit. 2009-02-07].
Dostupné z: <<http://advancedcoverconcepts.com/images/galv3.gif>>.
- [5] THE CHAMBER OF MECHANICAL ENGINEERS [online].
[Cit. 2008-02-21]. Dostupné z: <http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/ekim/makale_galvanizli_dosyalar/image004.jpg>.
- [6] Katedra mater. a strojír. metalurg. při ZČU v Plzni [online]. [Cit. 2008-03-04].
Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/kovov.pdf>>.
- [7] MM Průmyslové spektrum [online]. [Cit. 2008-02-27]
Dostupné z: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/ochrana-kovu-proti-korozi>>.
- [8] Encyklopedie Wikipedia [online]. [Cit. 2008-02-27]
Dostupné z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Zinek>>.
- [9] Konstrukce - časopis pro stavebnictví a strojírenství [online]. [Cit. 2008-02-18]
Dostupné z: <<http://www.konstrukce.cz/clanek/398-arove-zinkovani-ponorem-zakladni-informace-pro-uzivatele/>>.
- [10] Kovotech Valouch [online]. [Cit. 2008-03-12]
Dostupné z: <<http://kovotech.kvalitne.cz/view.php?cislocclanku=2005081701>>.
- [11] EST + a.s. [online]. [Cit. 2008-03-04].
Dostupné z: <<http://est-a-s.takeit.cz/?15677&info=1>>.
- [12] Ing. KRAUS, V. CSc.: *Povrchy a jejich úpravy*. [online]. [Cit. 2008-03-12]
Dostupné z: <<http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>>.
- [13] SurTec ČR s.r.o [online]. [Cit. 2008-03-27].
Dostupné z: <<http://www.surtec.cz/Publikace/Ti08.pdf>>.
- [14] The Corrosion Technology Laboratory [online]. [Cit. 2008-04-03].
Dostupné z: <<http://corrosion.ksc.nasa.gov/images/hydro2.jpg>>.

- [15] BARTONÍČEK, R. a kol.: *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. Vydala Academia, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1966, 1. vydání, 720 stran.
- [16] BEST B.: *Lessons for Cryonics from Metallurgy and Ceramics*. [online]. [Cit. 2008-10-09] Dostupné z: <www.benbest.com/cryonics/lessons.html>.
- [17] Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG [online]. [Cit. 2008-10-09]. Dostupné z: <<http://www.liebisch.com/index.htm>>.
- [18] VLAŠIC, F.: *Provozní a korozní degradace ocelových lan*. Brno: VUT-FSI, 2007. 80 s.
- [19] Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství při VŠCHT v Praze. [online]. [Cit. 2009-01-02]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_metalografie_1/teorie.htm>.
- [20] ALBERTS B.: *Molecular Biology of the Cell*. 4. vydání, Garland Science Publishing Inc., New York & London, 2002.
- [21] BLEM – Beijing Laboratory for Advanced Materials & Electron Microscopy. [online]. [Cit. 2009-01-05]. Dostupné z: <<http://www.blem.ac.cn/images/equipment/XL30%20S-FEG.JPG>>.
- [22] Stránka študentov 4.ročníka Materiálovotechnologickej fakulty STU v Tmave. [online]. [Cit. 2009-01-05]. Dostupné z: <www.mtfdca.szm.sk/subory/defektoskopia2.pdf>.

9 SEZNAM OBRÁZKŮ, GRAFŮ A TABULEK

9.1 Seznam obrázků

Obr. 2-1 Stříkací pistole firmy EST+ [11].....	13
Obr. 2-2 Různé druhy chromátů [6].....	15
Obr. 2-3 Ukázka degradovaných povrchů vlivem vodíku [13][14]	17
Obr. 2-4 Binární rovnovážný diagram Fe-Zn [12]	18
Obr. 2-5 Intermetalické fáze Zn-Fe [4]	19
Obr. 2-6 Základní krystalové mřížky čistých kovů	20
Obr. 2-7 Kontinuální přechod FCC a BCC	21
Obr. 2-8 Mechanismus transformace HCP a BCC (Burgersův mechanismus)	21
Obr. 6-1 Připravená a označená sada vzorků	25
Obr. 6-2 Popouštěcí pec PP 20 - 540	27
Obr. 6-3 Chladicí zařízení pro popuštěné vzorky.....	27
Obr. 6-4 Schéma solné komory [17]	28
Obr. 6-5 Připravené vzorky v solné komoře od firmy Liebisch.....	28
Obr. 6-6 Vzorek po třech dnech v prostředí solné mlhy	29
Obr. 6-7 Vzorky po sedmi dnech v prostředí solné mlhy	29
Obr. 6-8 Vzorky po čtrnácti dnech v prostředí solné mlhy	30
Obr. 6-9 Zařízení pro ohybové zkoušky od firmy ProInex Instruments, s.r.o.	31
Obr. 6-10 Použité ohýbací zařízení.....	31
Obr. 6-11 Použité trny - Ø5 a Ø30.....	31
Obr. 6-12 Vliv podmínek ohřevu na přilnavost zinkové vrstvy I.	32
Obr. 6-13 Vliv podmínek ohřevu na přilnavost zinkové vrstvy II.	32
Obr. 6-14 Odlupování povlaku na vnitřní straně vzorku	33
Obr. 6-15 Vnitřní strana vzorku exponovaného po dobu 1 hodiny.....	33
Obr. 6-16 Nekorodované vzorky po zkoušce ohybem přes válcový trn	34
Obr. 6-17 Nekorodovaný galvanicky pokovený vzorek po ohnutí přes trn.....	34
Obr. 6-18 Optický metalografický mikroskop [18]	35
Obr. 6-19 Schéma přípravy metalografického výbrusu [19].....	36
Obr. 6-20 Tahová str. nekorod. vzorku s prasklinami (žih. 1h při 250°C).....	36
Obr. 6-21 Tahová str. nekorod. vzorku bez prasklin (žih. 1h při 250°C)	37
Obr. 6-22 Tahová str. nekorod. vzorku s prasklinami (žih. 5h při 250°C).....	37
Obr. 6-23 Tahová str. nekorod. vzorku bez prasklin (žih. 5h při 250°C).....	38
Obr. 6-24 Tahová str. nekorod. vzorku s prasklinami (žih. 1h při 300°C).....	38
Obr. 6-25 Tahová str. korod. vzorku s praskl. (žih. 1h při 250°C, trn Ø 10 mm)	39
Obr. 6-26 Tahová str. korod. vzorku s praskl. (žih. 1h při 250°C, trn Ø 32 mm)	39
Obr. 6-27 Tah. str. vzorku s praskl. a červ. k. (žih. 1h při 250°C, trn Ø 32 mm)	40
Obr. 6-28 Tah. str. vzorku s praskl. a červ. k. (žih. 5h při 250°C, trn Ø 10 mm)	40
Obr. 6-29 Metalografický výbrus vzorku žih. po dobu 1h při 250°C.....	41
Obr. 6-30 Metalografický výbrus vzorku žih. po dobu 5h při 250°C.....	42
Obr. 6-31 Metalografický výbrus vzorku žih. po dobu 1h při 300°C.....	42
Obr. 6-32 Metalografický výbrus vzorku žih. po dobu 5h při 300°C.....	43
Obr. 6-33 Mikroskopie TEM [20].....	44
Obr. 6-34 Mikroskopie SEM [20].....	44
Obr. 6-35 SEM mikroskop PHILIPS XL-30 [21]	45

Obr. 6-36 SEM snímek Zn-Fe ve světlém poli.....	46
Obr. 6-37 SEM snímek Zn-Fe v tmavém poli.....	46
Obr. 6-38 SEM snímek nenaleptaného řezu Zn-Fe vrstvy	47
Obr. 6-39 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 1000x.....	50
Obr. 6-40 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 4000x.....	50
Obr. 6-41 SEM snímek nenaleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 500x	55
Obr. 6-42 SEM snímek – Odlup vrstvy v nenaleptaném řezu Zn-Fe vrstvy 200x.....	55
Obr. 6-43 SEM snímek – Odlup vrstvy v nenaleptaném řezu Zn-Fe vrstvy 750x.....	56
Obr. 6-44 SEM snímek – Odlup vrstvy v nenaleptaném řezu Zn-Fe vrstvy 1000x.....	56
Obr. 6-45 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 750x.....	59
Obr. 6-46 SEM snímek naleptaného řezu Zn-Fe vrstvy 2500x.....	60
Obr. 6-47 SEM snímek Zn-Fe vrstvy 5000x – fáze γ a γ_1	64

9.2

9.2 Seznam grafů

Graf 6-1 EDS analýza neeleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „1“	48
Graf 6-2 EDS analýza neeleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „2“	49
Graf 6-3 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „1“	51
Graf 6-4 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „2“	52
Graf 6-5 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „3“	53
Graf 6-6 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/1hod. v místě „4“	54
Graf 6-7 EDS analýza nenaleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „1“	57
Graf 6-8 EDS analýza nenaleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „2“	58
Graf 6-9 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „1“	61
Graf 6-10 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „2“	62
Graf 6-11 EDS analýza naleptaného vzorku 300°C/5hod. v místě „3“	63

9.3

9.3 Seznam tabulek

Tab. 2-1 Mikrotvrдость a krystalová struktura žárově zinkovaných povlaků [2]	20
--	----

POZNÁMKY
