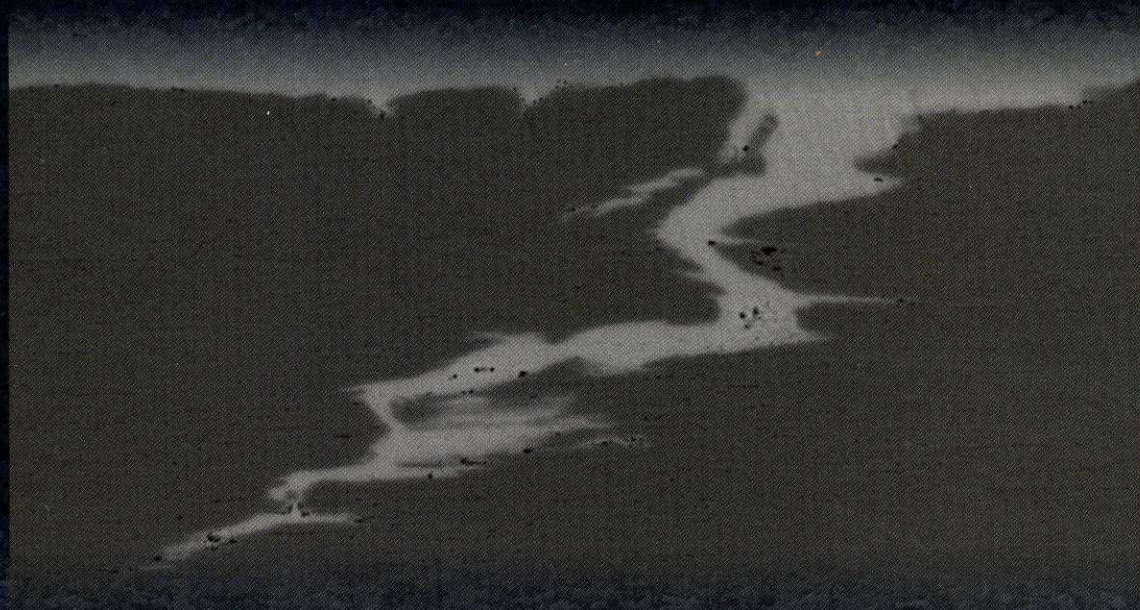


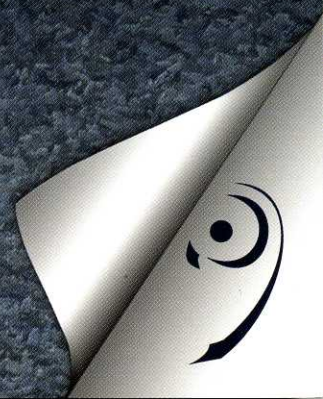
Jacek MENDAŁA

**PĘKANIE WYROBÓW STALOWYCH
PODCZAS CYNKOWANIA ZANURZENIOWEGO**



GLIWICE 2018

MONOGRAFIA



SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	9
1. WPROWADZENIE	11
2. STAN TECHNOLOGII CYNKOWANIA W OCHRONIE PRZED KOROZJĄ	18
2.1. Proces cynkowania na świecie i w Polsce	18
2.2. Technologie procesów cynkowania zanurzeniowego.....	20
2.3. Struktura zanurzeniowej powłoki cynkowej na stopach żelaza.....	24
2.4. Wpływ dodatków stopowych w stali na przebieg reakcji pomiędzy żelazem i cynkiem.....	27
2.5. Wpływ dodatków stopowych wchodzących w skład kąpielii cynkowej na przebieg reakcji pomiędzy żelazem i ciekłym cynkiem	30
2.6. Odporność korozyjna powłok cynkowych oraz metody jej zwiększania	34
3. ZJAWISKO PĘKANIA WYWOŁANE ODDZIAŁYWANIEM CIEKŁYCH METALI (LME)	40
3.1. Opis zjawiska LME i przyczyny jego powstawania	43
3.2. Ważniejsze modele opisujące zjawisko LME	47
3.3. Metody badań zjawiska LME w ciekłych metalach	59
4. PODSUMOWANIE.....	64
5. ZAŁOŻENIA, TEZA, CEL I ZAKRES BADAŃ	67
6. MATERIAŁ DO BADAŃ.....	71
7. METODYKA BADAŃ	77
7.1. Metodyka badań łańcuchów ogniowych.....	77
7.2. Koncepcja i budowa stanowiska do badań modelowych.....	78
7.3. Metodyka badań modelowych	86
8. WYNIKI BADAŃ	93
8.1. Wyniki badań zjawiska LME w łańcuchach ogniowych.....	93

8.2. Wyniki badań modelowych elementów poddanych naprężeniom rozciągającym podczas metalizacji zanurzeniowej w kąpielii cynkowej.....	109
8.3. Wyniki badań modelowych elementów poddanych naprężeniom rozciągającym podczas metalizacji zanurzeniowej w kąpielii cynkowej z dodatkiem cyny	117
8.4. Wyniki badań modelowych elementów poddanych naprężeniom rozciągającym podczas metalizacji zanurzeniowej w kąpielii cynkowej.....	126
8.5. Wyniki analizy jakościowej i ilościowej badań modelowych dla elementów poddanych naprężeniom rozciągającym podczas metalizacji zanurzeniowej	131
9. PODSUMOWANIE I ANALIZA WYNIKÓW	137
BIBLIOGRAFIA	152
Streszczenie.....	165

1. WPROWADZENIE

Stale konstrukcyjne – materiały powszechnie stosowane w technice – w warunkach pracy ulegają działaniu korozji. Ocenia się, że straty spowodowane tym zjawiskiem w uprzemysłowionych państwach świata według dostępnych szacunków kształtują się w granicach 2,7-4,2% PKB [1], natomiast w Polsce sięgają 6-10% PKB [2-3]. W celu ich ograniczenia stosowane są różne techniki zabezpieczeń powierzchni wyrobów stalowych przed korozyjnym oddziaływaniem środowiska.

Podstawową metodą ochrony antykorozyjnej stali jest proces nanoszenia metalowych powłok ochronnych, wśród których najczęściej stosowane są cynkowe powłoki zanurzeniowe. W procesie tym podczas zanurzania w roztopionym metalu dochodzi do bezpośredniego kontaktu konstrukcji stalowej z kąpielą cynkową. Powstaje wówczas powłoka ochronna. Proces ten może także prowadzić do zmian właściwości mechanicznych elementów konstrukcji, a nawet do ich zniszczenia w kąpeli lub podczas początkowego okresu eksploatacji. Zjawisko pękania konstrukcji metalowych, w tym stalowych, pod wpływem ciekłych metali znane jest w technice od dawna, ale niewiele przypadków zostało opisanych w literaturze [4-7]. Należy zaznaczyć, że do zjawiska pękania metali w kontakcie z cieciami metalicznymi nie dochodzi jedynie w procesach metalizacji zanurzeniowej – jego występowanie obserwowano również podczas wymiany ciepła w reaktorach atomowych, gdy czynnikiem chłodzącym są metale niskotopliwe, oraz w innych procesach, jak np. podczas operacji lutowania i spawania.

Prekursorem badań nad zjawiskami obserwowanymi na granicy ciało stałe - ciecz w aspekcie oddziaływania energii powierzchniowej cieczy na ciało stałe był Peter Rehbinder (1928 rok) [8]. Uważa się go za twórcę nowej teorii o wpływie aktywnego powierzchniowo medium na właściwości mechaniczne kalcytu i innych minerałów. Zjawisko to, określane jako efekt Rehbindera, wyjaśniono jako oddziaływanie energii powierzchniowej cieczy na ciało stałe. Uznano je za powszechne i badano dla wielu układów ciało stałe - ciecz. Oddziaływanie określono jako zjawisko „czułego na środowisko zachowania mechanicznego” ciał stałych (Environment Sensitive

Mechanical Behaviour – ESMB). Stwierdzono, że zjawisko to przyjmuje różne formy występowania i mechanizm przebiegu. Jego najbardziej radykalna forma obejmuje spadek wytrzymałości, a także kruchość metali oraz stopów przy kontakcie z ciekłym metalem. Tę formę ESMB uznano za odpowiedzialną za drastyczny spadek ciągliwości i pękanie metali pod wpływem działania cieczy metalicznej. Współcześnie zjawisko to określa się jako Liquid Metal (Induced) Embrittlement, co oznacza pękanie pod wpływem działania ciekłych metali – w skrócie LME lub LMIE. Opiswane zjawisko nazywane jest również w literaturze Liquid Metal Assisted Cracking (LMAC) [5].

Zjawisko LME można zdefiniować jako pękanie pod wpływem ciekłych metali w warunkach oddziaływania naprężeń własnych bądź obciążeń zewnętrznych wywołujących w elemencie określony stan naprężeń.

Zjawisko LME musi być uwzględniane podczas oceny ryzyka pracy urządzeń, ponieważ możliwość powstania opisywanego uszkodzenia istnieje zawsze, gdy występuje kontakt metalu z ciekłym metalem. Ryzyko występowania pękania pod wpływem działania ciekłych metali zostało rozpoznane wiele lat temu, jednak jego opis jest niepełny, bowiem nie do końca poznane są zachodzące wówczas zjawiska. Obserwowano występowanie LME w wielu dziedzinach przemysłu: metalurgicznym, chemicznym, energetycznym, budownictwie, a także w procesach lutowania, spawania oraz metalizacji zanurzeniowej itd.

Wraz z rozwojem techniki opisywany problem stał się przedmiotem szerszych badań. Zainteresowanie zjawiskiem wymusił rozwój technik wykorzystujących metale pracujące w kontakcie z ciekłymi metalami. Zaobserwowano, że LME występuje nie tylko w przypadku określonej grupy stali, lecz także dla metali i ich stopów o wysokiej wytrzymałości oraz wykazujących odporność na oddziaływanie ciekłych metali. Przykład pęknięcia będącego wynikiem interakcji stali z ciekłą cyną przedstawiono na rys. 1.1. Powstałe pęknięcie wypełnione cyną obniża wytrzymałość elementu i może być przyczyną jego zniszczenia podczas eksploatacji.

Jednocześnie należy zaznaczyć, że znane są także przypadki praktycznego zastosowania zjawiska LME, np. do obróbki bardzo twardych metali, w tym do ich kruszenia i rozwiercania.

Analiza dostępnych wyników obserwacji przemysłowych oraz eksperymentalnych badań wpływu różnych parametrów na zjawisko LME pozwala przedstawić hipotezy, których udowodnienie pomoże wyjaśnić to zjawisko. Przyjmuje się, że istnieją trzy zasadnicze czynniki mające wpływ na możliwość wystąpienia pękania pod wpływem ciekłych metali. Są to:

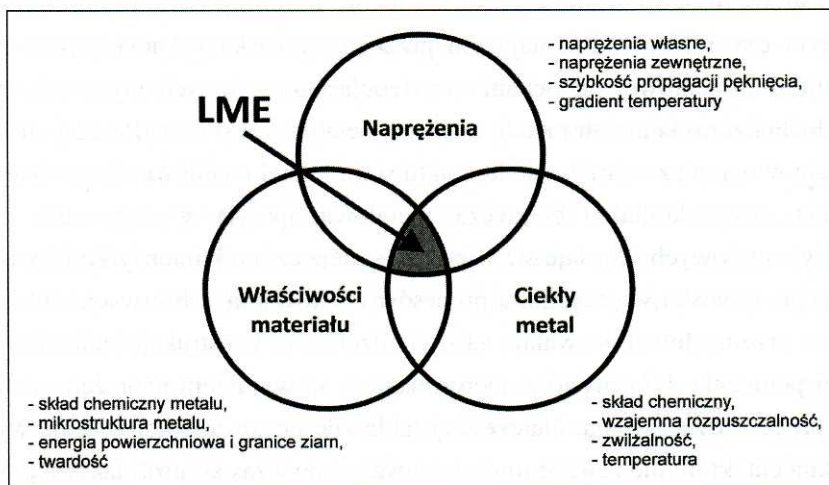
- czynniki związane z właściwościami metalu w stanie stałym,
- czynniki związane z właściwościami cieczy metalicznej,
- stan naprężeń istniejący w metalu.



Rys. 1.1. Pęknięcie wywołane zjawiskiem LME – badanie przeprowadzono dla stali EN19 (42CrMo4) przetrzymywanej w ciekłej cynie (białe wypełnienie pęknięcia) o temperaturze 266°C [4]

Fig. 1.1. The crack caused by the LME phenomenon – investigation performed for EN19 (42CrMo4) steel in liquid tin (white fill of cracks) in temperature 266°C [4]

Najlepiej prawdopodobieństwo występowania pęknięcia metali w kontakcie z ciekłymi metalami obrazuje schemat przedstawiony na rys. 1.2.



Rys. 1.2. Czynniki mogące mieć wpływ na występowanie zjawiska LME

Fig. 1.2. Factors that may affect the occurrence of LME phenomenon

Należy zwrócić uwagę, że w opisie schematu na rys. 1.2 wymieniono szeroką gamę czynników, które charakteryzują właściwości zarówno metalu, jak i cieczy

metalicznej, a także czynniki powodujące naprężenia w materiale w stanie stałym. Odnosząc to do procesów metalizacji zanurzeniowej, jest oczywiste, że nie wszystkie czynniki w tym procesie w równym stopniu oddziałują na wystąpienie opisywanego zjawiska. Tym samym należy określić, które z nich w istotny sposób wpływają na wystąpienie LME w warunkach najczęściej stosowanego w technice procesu cynkowania stali. Wymaga to przeprowadzenia badań wpływu poszczególnych czynników na jego występowanie w warunkach tego procesu.

Wiadome jest, że skład kąpeli metalowej stosowany w procesach cynkowania wywiera istotny wpływ na właściwości otrzymywanych powłok, w tym także na występowanie zjawiska LME. Obserwowano, że niezależnie od składu kąpeli stosowanej w procesach cynkowania wyroby pękały z niewielką częstością. Wzrost częstości występowania pęknięć konstrukcji stalowych cynkowanych w skali przemysłowej metodą jednostkową nastąpił, gdy do kąpeli cynkowych zaczęto dodawać znaczące ilości cyny. Zasadniczym celem wprowadzenia tego pierwiastka do stopu do cynkowania było dążenie do otrzymania uniwersalnej kąpeli pozwalającej na wytworzenie powłok o podobnej, prawidłowej strukturze na stopach żelaza o zróżnicowanym składzie chemicznym, zwłaszcza w odniesieniu do zawartości krzemu. W celu udowodnienia wpływu składu chemicznego kąpeli cynkowej na występowanie zjawisk pękania w badaniach postanowiono zastosować kąpiel cynkową z dodatkiem 2% mas. Sn.

Istotnym czynnikiem odróżniającym przebieg zjawiska pękania (LME) podczas metalizacji zanurzeniowej od pękania występującego w innych procesach, podczas których dochodzi do kontaktu metalu z cieczą metalową, jest czas. Procesy metalizacji przebiegają w ograniczonym czasie kontaktu stal - kąpiel metalowa. Oczywiste jest, że wydłużenie czasu kontaktu z cieczą metalową sprzyja występowaniu pęknięć elementów metalowych. Wydaje się więc, że istnieje czynnik intensyfikujący przebieg opisywanego zjawiska w przypadku procesów cynkowania. Obserwacje dokonywane w praktyce przemysłowej pozwalają na stwierdzenie, że konstrukcje stalowe w kąpeli cynkowej podlegają deformacjom. Deformacje te są wynikiem naprężeń zaistniałych podczas procesu cynkowania. Najczęściej takie zdeformowane konstrukcje wykazują także pęknięcia, które nie zawsze można zauważyć podczas kontroli jakości pokrytego elementu, bowiem kąpiel cynkowa skutecznie maskuje opisywaną wadę. Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że czynnikiem intensyfikującym występowanie zjawiska LME są naprężenia. Naprężenia w elementach przeznaczonych do cynkowania występują w materiale poddanym procesowi metalizacji oraz są generowane w jego trakcie. Najczęściej w warunkach przemysłowych brak jest

możliwości ich kontroli przed i w trakcie procesu cynkowania. Uniemożliwia to ocenę wpływu różnego rodzaju naprężeń występujących w materiałach na generowanie procesu pęknięcia (LME).

W niniejszej monografii skoncentrowano się na określeniu warunków, w których istnieje możliwość wystąpienia zjawiska LME w elementach poddanych procesowi cynkowania w kąpeli zawierającej cynę. Założono, że nadanie stali ściśle określonego stanu naprężenia pozwoli na ocenę wpływu cyny występującej w kąpeli na możliwość wystąpienia pęknięć w materiale poddanym procesowi metalizacji. W realizowanej pracy zaplanowano wobec tego eksperymenty pozwalające na określenie wpływu zdefiniowanych, najczęściej występujących naprężeń na generowanie pęknięcia wybranych stali cynkowanych w kąpeli z dodatkiem 2% mas. Sn.

W pierwszym etapie zaplanowano badania występowania pęknięć stalowych wyrobów przemysłowych (wykazujących duże naprężenia własne) podczas metalizacji w kąpeli cynkowej zawierającej dodatek cyny. Jako materiały do cynkowania dobrano łańcuchy ogniwowe, czyli elementy, w procesie wytwarzania których zastosowano przeróbkę plastyczną oraz obróbkę cieplną (w wyniku tych procesów generowane są znaczne naprężenia własne).

W dalszej części pracy szukano odpowiedzi na pytanie, jak zachowuje się materiał, w którym występuje określony stan naprężeń generowany przed procesem cynkowania? Taki stan powstaje w wyniku spawania konstrukcji metalowych, procesów obróbki cieplnej i przeróbki plastycznej.

Podczas cynkowania konstrukcji stalowych, w których występują elementy o różnych przekrojach, powstają naprężenia generowane różną szybkością ich nagrzewania, co powoduje różnicę w ich rozszerzaniu. W takim przypadku tworzenie naprężeń ma miejsce podczas kontaktu ciekłej kąpeli z zanurzonymi elementami. Przeprowadzenie eksperymentu, podczas którego wygeneruje się naprężenia w trakcie procesu metalizacji, da odpowiedź na pytanie, jak taki stan wpływa na powstawanie zjawisk pęknięcia?

W celu znalezienia odpowiedzi na przedstawione pytania, wyjaśnienia zjawiska LME oraz oceny wpływu poszczególnych czynników na występowanie pęknięć podczas metalizacji zanurzeniowej podjęto badania modelowe.

Do badań wytypowano stopy żelaza, które są powszechnie stosowane w procesie cynkowania, różniące się składem chemicznym i właściwościami mechanicznymi. Na podstawie analizy literatury oraz doświadczeń własnych opracowano koncepcję stanowiska badawczego pozwalającego na generowanie zróżnicowanego stanu naprężeń. Zbudowano je i zaplanowano metodykę badań.

Przeprowadzono badania modelowe przy wybranych parametrach procesu technologicznego dla zaplanowanego stanu naprężeń.

Głównym problemem naukowym podjętym w monografii było określenie poprzez badania modelowe wpływu rodzaju i wielkości naprężeń – wprowadzonych zarówno przed procesem metalizacji, jak i generowanych podczas procesu zanurzania w kąpielach cynkowych – na występowanie zjawiska pęknięcia wybranych materiałów metalicznych najczęściej stosowanych w procesach metalizacji.

W pracy wyróżniono dziewięć rozdziałów. W rozdziale 2 na podstawie przeglądu literatury omówiono stan technologii cynkowania w ochronie przed korozją elementów konstrukcyjnych zarówno w Polsce, jak i na świecie. Przedstawiono procesy metalizacji zanurzeniowej warunkowane kształtem elementu pokrywanego – ciągły i jednostkowy. Opisano również wpływ parametrów procesu technologicznego na strukturę powłok cynkowych. Ponieważ niektóre pierwiastki oddziałują na mechanizm wzrostu powłoki, modyfikują jej strukturę, grubość, a także jej właściwości, więc omówiono wpływ ważniejszych dodatków stopowych zawartych w stali oraz wpływ dodatków wchodzących w skład kąpeli metalizującej na przebieg reakcji zachodzących pomiędzy żelazem a cynkiem. Scharakteryzowano odporność korozyjną powłok cynkowych oraz przedstawiono metody jej zwiększenia. Rozdział 3 stanowi opis dotychczasowego stanu wiedzy na temat zjawiska pęknięcia wywołanego oddziaływaniem ciekłych metali oraz przyczyn jego powstawania. Omówiono czynniki mogące mieć wpływ na wystąpienie oraz przebieg zjawiska LME, takie jak stan naprężeń, szybkość propagacji pęknięcia, skład chemiczny metalu, mikrostruktura, twardość, energia powierzchniowa, skład chemiczny kąpeli metalicznej, zwilżalność, temperatura. Przedstawiono ważniejsze modele oraz mechanizmy tego zjawiska. Ponadto opisano znane z literatury metody badawcze zjawiska pęknięcia pod wpływem ciekłych metali, różniące się przede wszystkim cieczą metaliczną, kształtem próbek i sposobem wywołania stanu naprężeń. Rozdział 4 stanowi podsumowanie przeglądu literatury, a przeprowadzone studium literaturowe stanowiło podstawę do sformułowania założeń, tezy pracy, celu i zakresu badań przedstawionych w rozdziale 5. W rozdziale 6 scharakteryzowano materiał do badań, zarówno łańcuchy ogniwowe, które stanowiły przykład wyrobów przemysłowych, jak i stale stosowane do badań modelowych, natomiast rozdział 7 przedstawia przyjętą metodykę badawczą. W rozdziale tym szczegółowo opisano koncepcję i budowę stanowiska do badań modelowych oraz omówiono stan naprężeń w próbkach poddanych sile wywołującej obciążenie rozciągające. Wyniki badań porównawczych

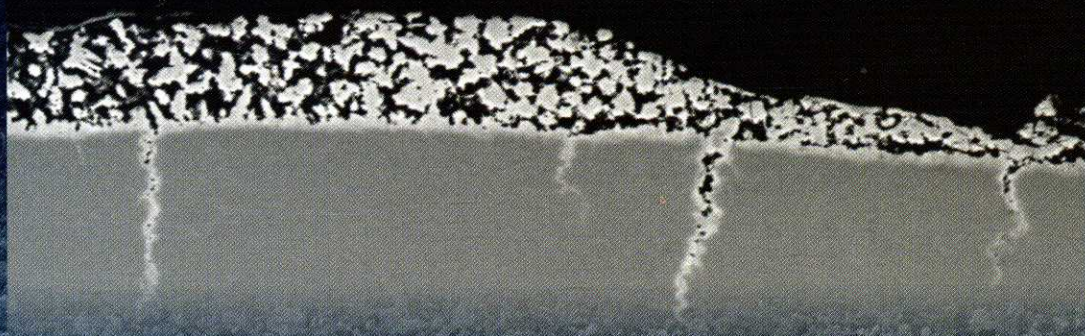
nad pękaniem łańcuchów ogniowych poddanych metalizacji zanurzeniowej w kąpeli cynkowej oraz cynkowej z dodatkiem cyny przedstawiono w rozdziale 8. Analiza wyników badań strukturalnych z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz składu chemicznego w wybranych mikroobszarach przelomów wskazała na zróżnicowany charakter pękania elementów w zależności od zastosowanej kąpeli metalizującej. W dalszej części tego rozdziału przedstawiono wyniki badań modelowych przeprowadzonych na próbkach ze stali S215 i C70D poddanych określonemu stanowi naprężeń podczas metalizacji zanurzeniowej w kąpeli „czystego” cynku, cynku z dodatkiem 2% mas. cyny oraz kąpeli cynowej, które pozwoliły na określenie czynników wywołujących w elementach zjawisko LME. W rozdziale 9 przedstawiono podsumowanie i analizę wyników badań. Analiza zawiera opis wpływu parametrów takich jak skład chemiczny metalu, skład cieczy metalicznej oraz wywołany stan naprężeń na pęknięcie elementów podczas metalizacji zanurzeniowej. Stanowiła ona podstawę do opracowania i przedstawienia hipotetycznego mechanizmu pęknięcia wyrobów w kontakcie z ciekłym metalem.

[...] Monografia dotyczy aktualnej i niezmiernie istotnej problematyki pękania stalowych elementów podczas ich kontaktu z cieczą metalizującą w procesie cynkowania zanurzeniowego metodą jednostkową. [...] Istotne było opracowanie odpowiedniego zakresu badań, jak również właściwej metodyki oraz przeprowadzenie badań modelowych pękania elementów stalowych w kontakcie z ciekłym metalem. Badania te, co należy podkreślić, zostały przeprowadzone na autorskim, zaprojektowanym i wykonanym stanowisku badawczym, które umożliwiło poprzez zadawanie obciążenia siłą rozciągającą wywołanie stanu naprężenia w badanej próbce w trakcie trwania klasycznego procesu metalizacji zanurzeniowej. [...] Monografia charakteryzuje się wysokim poziomem naukowym. Zgromadzony w niej materiał może być wykorzystywany w szerokim zakresie zarówno do dalszego rozwoju technologii metalizacji zanurzeniowej, jak i procesu dydaktycznego.

Dr hab. inż. Tadeusz Frączek, Prof. PCz
Prodziekan ds. Nauki Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Politechniki Częstochowskiej

Monografia zawiera elementy, które charakteryzują opracowania o stosownym poziomie naukowym. Składają się na nią: jasno zarysowany obszar badawczy, wnikliwe rozpoznanie przedmiotu badań na podstawie obszernego przeglądu literaturowego, zaprojektowanie, a następnie budowa stanowiska badawczego, wykorzystanie nowoczesnych technik i metod stosowanych w zakresie badania właściwości mechanicznych oraz mikrostrukturalnych. [...] Zawarty w monografii materiał może być wykorzystany do rozwoju technologii procesu metalizacji zanurzeniowej elementów stalowych, oceny zachowania się stalowych elementów konstrukcyjnych cynkowanych w licznych zastosowaniach przemysłowych i innych. Monografia może być również wykorzystana do kształcenia w tym obszarze studentów i kadry inżynieryjno-technicznej.

Dr hab. inż. Piotr Kapias
emerytowany profesor Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach



Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl
Dział Sprzedaży i Reklamy
tel. (32) 237-18-48
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl
<http://www.polsl.pl/Jednostki/RJO2-WPS>

ISBN 978-83-7880-524-3