

## ANALÝZA A SPRACOVANIE SPODNÉHO STERU VZNIKAJÚCEHO PRI ŽIAROVOM ZINKOVANÍ

Tomáš VINDT – Blanka HLUCHÁŇOVÁ – Jarmila TRPČEVSKÁ

Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko, E-mail: tomas.vindt@tuke.sk, blanka.hluchanova@tuke.sk, jarmila.trpcevka@tuke.sk

### ABSTRACT

(Vidt T., Hlucháňová B., Trpčevská J.: Analysis and treatment of bottom dross descending from hot dip galvanizing)

In the process of hot dip galvanizing a certain amount of solid waste originated. One of them is bottom dross, so called the hard zinc. The hard zinc, which has a higher specific gravity than the zinc melt settled and accumulated at the bottom of the zinc bath. Hard zinc containing minimum 92 % zinc and 1–6 % of iron. Because of the high zinc content becomes a valuable raw material. Refining of bottom dross is realized in order to iron removing. The present work is aimed to characterize of the bottom dross using particular identification methods and to investigate of its refinement by aluminium addition in order to iron removing at select processing parameters.

**Key words:** Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov., intermetallics, dross formation, X-ray diffraction, refining

### ÚVOD

Tvorba povlakov zinku a zinkových zliatin na oceli je jedným z komerčne najdôležitejších spracovateľských techník používaných na ochranu oceľových súčastí, ktoré sú vystavené koróznemu prostrediu. Žiarové zinkovanie je najdôležitejším a najrozšírenejším spôsobom ochrany ocele a liatin pred koróziou. Ide o proces pokovovania oceľových materiálov ponorom do roztaveného zinku pri teplotách 450–470 °C. Technológia žiarového zinkovania môže prebiehať v kontinuálnom, alebo kusovom režime zinkovania [1].

Pri procese žiarového zinkovania dochádza k vzniku tuhých odpadov tzv. sterov (vrchný ster, spodný ster), ktoré sa zhromažďujú buď na dne, alebo na hladine roztaveného zinkového kúpeľa. Prítomnosť týchto vedľajších produktov v zinkovom kúpeli je nežiadúca, keďže sa môžu zachytiť na povrchu pokovovanej súčastky a tak znížiť kvalitu zinkového povlaku [2].

V procese žiarového zinkovania vznikajú tieto tuhé odpady:

- tvrdý zinok (spodný ster) – na dne zinkového kúpeľa,
- zinkový popol (vrchný ster) – na hladine zinkového kúpeľa,
- salmiakové stery – hladina zinkového kúpeľa [3].

**Tvrдый zinok** je zliatina Zn-Fe, ktorá vzniká vzájomným rozpúšťaním železa a zinku v zinkovom kúpeli. Voľné čiastočky železa z povrchu pokovovaného materiálu a tiež zo stien samotnej zinkovacej vane reagujú s roztaveným zinkom čo vedie k vzniku spomínanej zliatiny. [4]

Tvrдый zinok obsahuje viac ako 92 % zinku a 1–6 % železa a jeho množstvo predstavuje 0,2–1,5 % hmotnosti pozinkovaných výrobkov podľa druhu pozinkovaných predmetov a spôsobu zinkovania.

Štruktúra tvrdého zinku je tvorená intermetalickou zlúčeninou  $\text{FeZn}_{13}$  ( $\zeta$  – fáza), rozptýlenou v matrici zinku, alebo v prípade, že vzniká pri kontinuálnom režime zinkovania tak je tvorená

i termetalickou zličinou  $\text{FeZn}_7$  ( $\delta$  – fáza), v zinkovej matici. [3, 5].

Tvrдый zinok má vyššiu mernú hmotnosť ako zinková tavenina, preto klesá a hromadí sa na dne zinkového kúpeľa. Tvrдый zinok sa musí odstraňovať zo dna zinkovacej vane, pretože znižuje pracovnú výšku a spôsobuje nepravidelné škrvy na pozinkovanom materiáli. [4]

Tvrдый zinok je možné spracovať na zinkovú bielobu –  $\text{ZnO}$ , nepriamym pyrometalurgickým spôsobom. Na Slovensku sa tento proces spracovania tvrdého zinku realizuje v závode SlovZink, a. s. Košeca. Oxid zinočnatý sa vyrába oxidáciou zinkových pár v rotačných peciach [6].

Experimentálna časť tejto práce je zameraná na analýzu dodaných vzoriek tvrdého zinku a overenie možnosti rafinácie tohto steru hliníkom.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálny program bol realizovaný na vzorkách tvrdého zinku získaných z rôznych prevádzok kusového žiarového zinkovania na Slovensku a to z týchto pozinkovní: Kovotvar vyr. družstvo Kúty, Zinkovňa Malacky, s. r. o. a Zinkoza, a. s. Kropachy, pričom z vyr. družstva Kúty boli poskytnuté dve vzorky tvrdého zinku a to z roku 2008 a 2009.

Tab. 1 Chem. analýza vzorky (Kúty 08)

Tab. 1 Chemical analysis (Kúty 08)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	94,2	2,82	0,099	0,2
Vzorka č. 2	80	2,5	0,141	0,17
Vzorka č. 3	79,9	2,6	0,141	0,13
<b>priemer</b>	<b>84,7</b>	<b>2,64</b>	<b>0,127</b>	<b>0,166</b>

Tab. 3 Chem. analýza vzorky (Malacky)

Tab. 3 Chemical analysis (Malacky)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	69,9	2,46	0,3	–
Vzorka č. 2	91,89	2,57	0,3	–
Vzorka č. 3	97,83	2,54	0,3	–
<b>priemer</b>	<b>86,54</b>	<b>2,52</b>	<b>0,3</b>	–

## Chemická analýza

Z každého druhu dodaného tvrdého zinku boli odobraté tri vzorky za účelom stanovenia chemickej analýzy s využitím atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS). Stanovovaný bol obsah zinku, železa, olova a cínu. Výsledky analýz sú uvedené v tab. 1 – 4.

## Metalografická analýza

Všetky štyri druhy vzoriek tvrdého zinku boli podrobené metalografickej analýze. Za týmto účelom bol pripravený metalografický výbrus štandardným postupom (t. j. brúsenie a leštenie vzoriek zaliatých do dentakrylu). Takto pripravené vzorky boli podrobené leptaniu pre vyvolanie mikroštruktúry. Na leptanie bolo použité nasledovné leptadlo:

- o destilovaná voda (100 ml) + HCl (5 ml),  
doba leptania = 5 minút

Mikroštruktúra bola sledovaná na mikroskope s digitálnou akvizíciou pozorovaného obrazu na Ústave materiálového výskumu SAV v Košiciach. Analýza mikroštruktúry poukázala na prítomnosť intermetalických fáz rozptýlených v zinkovej matici, vyznačujúcich sa zaujímavými geometrickými tvarmi.

Tab. 2 Chem. analýza vzorky (Kúty 09)

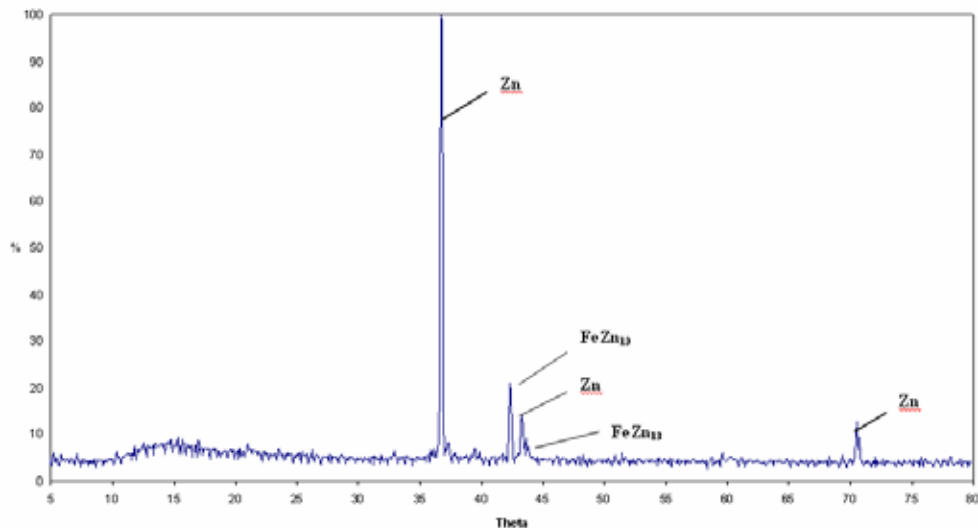
Tab. 2 Chemical analysis (Kúty 09)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	88,75	2,93	–	0,27
Vzorka č. 2	88,96	2,96	–	0,25
Vzorka č. 3	97,83	2,83	–	0,2
<b>priemer</b>	<b>91,85</b>	<b>2,9</b>	–	<b>0,24</b>

Tab. 4 Chem. analýza vzorky (Kropachy)

Tab. 4 Chemical analysis (Kropachy)

	Zn [%]	Fe [%]	Pb [%]	Sn [%]
Vzorka č. 1	90,22	2,19	0,44	–
Vzorka č. 2	94,78	2,18	0,45	0,1
Vzorka č. 3	91,02	2,2	0,43	–
<b>priemer</b>	<b>92,0</b>	<b>2,19</b>	<b>0,44</b>	<b>0,03</b>



Obr. 3 Záznam z RTG difrakčnej analýzy

Fig. 3 X-ray diffraction pattern

Záznam z fázovej RTG difrakčnej analýzy potvrdil prítomnosť fázy  $\text{FeZn}_{13}$  a Zn vo vzorke tvrdého zinku Kúty 09.

### Obrazová analýza

Mikroštruktúry vzoriek tvrdého zinku boli podrobené obrazovej analýze analytickým programom ImageJ v automatickom režime. Na základe obrazovej analýzy [7] bol stanovený plošný podiel fázy  $\text{FeZn}_{13}$  v zinkovej matici. Výsledky plošného podielu uvedené v tab. 5, predstavujú priemerné hodnoty plošného podielu fáz určené z troch meraní z každej dodanej vzorky tvrdého zinku.

Tab. 5 Plošný podiel fázy  $\text{FeZn}_{13}$  v zinkovej maticiTab. 5  $\text{FeZn}_{13}$  area ratio in zinc matrix

Vzorka	Plošný podiel fázy $\text{FeZn}_{13}$	Vypočítaný obsah Fe
Kropachy	51,71 %	3,18 %
Kúty 08	48,23 %	2,97 %
Kúty 09	58,46 %	3,6 %
Malacky	45,48 %	2,8 %

Z vyššie uvedených výsledkov vyplýva, že mikroštruktúra tvrdého zinku je tvorená približne 50 % podielom fázy  $\text{FeZn}_{13}$  v zinkovej matici. Takémuto podielu intermetalickej fázy na základe prepočtov pomocou relatívnych atómových hmot-

ností odpovedá obsah 3 % železa. Takto určený obsah železa v tvrdom zinku na základe plošného podielu tejto fázy je v zhode s výsledkami získanými AAS analýzou (Tab. 1, 2, 3, 4).

### Spracovanie dodanej vzorky tvrdého zinku

Ide o spôsob rafinácie dodaného tvrdého zinku hliníkom. Princíp zníženia železa v tvrdom zinku je založený na viazaní železa prítomného v tomto stere hliníkom (vďaka vysokej afinitě hliníka k železu), za vzniku intermetalických fáz Fe-Al, ktoré

majú nižšiu mernú hmotnosť ako tekutý zinok, a preto vyplávajú na povrch hladiny roztavenej zliatiny. [8]

Na rafináciu bola použitá vzorka tvrdého zinku s najvyšším obsahom železa (Kúty 09), aby bolo

pozorované čo najvyššie zníženie podielu železa vo vyrafinovanom zinku.

Do dvoch grafitových kelímok bol vsypaný hliník vysokej čistoty vo forme drôtu nasekaného na veľkosť 20 mm, v množstve odpovedajúcom tvorbe fázy  $\text{FeAl}_3$  pre dané množstvo navážky tvrdého zinku. Na hliníkový drôt boli naukladané kúsky tvrdého zinku. Takto pripravené grafitové kelímky boli postupne vložené do vopred vyhriatej pece na 700 °C.

Zvolené boli dve premenné rafinačného procesu:

1. množstvo použitého hliníka,
2. doba rafinácie,

Do dvoch grafitových kelímok boli vsypané nasledovné množstvá hliníkového drôtu:

**Veľký kelímok** (vzorka A, C) – stechiometrické množstvo hliníka, potrebné na navážku pripraveného tvrdého zinku (1000 g tvrdého zinku + 50 g hliníka).

**Malý kelímok** (vzorka B, D) – 100%-ný prebytok hliníka, potrebného na navážku tvrdého zinku (400g tvrdého zinku + 40g hliníka).

V experimente boli realizované dva procesy tavenia a to v dobe trvania 30 a 60 minút.

Po uplynutí doby rafinácie (výdrž pri  $T = 700\text{ °C}$ , 30 a 60 minút), ktorému boli podrobené spomínané kelímky s tvrdým zinkom a hliníkom, nasledovalo ochladzovanie jednotlivých tavenín na liatinovom stole.

Aby bolo usmernené tuhnutie taveniny zdola na hor, kelímky boli prikryté keramickými príklopmi, ohriatými na rovnakú teplotu ako samotné kelímky s taveninou. Stuhnuté zliatiny boli rozrezané po dĺžke. Z každej zliatiny boli odobraté tri vzorky a to zo spodnej časti zliatiny, zo stredú a z vrchnej časti vyrafinovanej zliatiny, ktoré boli podrobené chemickej analýze pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS). Súbežne z miest, ktoré boli podrobené AAS boli odobraté aj vzorky na metalografickú analýzu.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky chemickej analýzy odobraných vzoriek tvrdého zinku po rafinácii hliníkom sú uvedené v tabuľke 6.

Tab. 6 Výsledky analýzy tvrdého zinku po rafinácii  
Tab. 6 Results of bottom dross analysis after refining

Vzorka		Chemické prvky [%]		
		Zn	Fe	Al
A	1	95,62	0	<b>0,85</b>
	2	97,26	0,7	<b>1,57</b>
	3	86,38	3,9	<b>9,52</b>
B	1	81,28	0	<b>3,28</b>
	2	84,48	2,82	<b>9,81</b>
	3	77,92	3,79	<b>13,34</b>
C	1	90,3	0,037	<b>1,37</b>
	2	83,18	2,03	<b>3,52</b>
	3	74,47	7,04	<b>9,61</b>
D	1	87,2	0,073	<b>5,29</b>
	2	78,6	3,51	<b>10,45</b>
	3	76,21	4,95	<b>12,92</b>

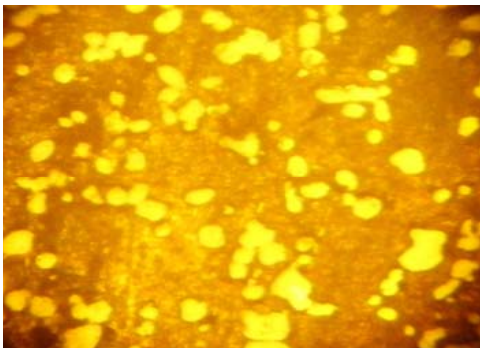
Z výsledkov analýzy uvedených v tabuľke možno konštatovať, že v spodnej časti vyrafinovanej zliatiny (A1, B1, C1, D1) došlo k výraznému zníženiu obsahu železa a to vo všetkých vzorkách tvrdého zinku. Týmto spracovaním síce došlo k zníženiu obsahu železa, avšak obsah hliníka sa zvýšil nad prípustnú úroveň jeho obsahu v zinkovom kúpeli žiarového zinkovania. Ďalej možno uviesť, že prebytok hliníka (vzorky B, D) nemá vplyv na účinnosť rafinácie, teda na úspešnú realizáciu rafinácie stačí množstvo hliníka určeného výpočtom pre predpokladanú tvorbu fázy  $\text{FeAl}_3$ .

Doba trvania rafinácie 30 minút (vzorky A, B) viedla k zníženiu obsahu železa v spodnej časti zliatiny až na nulové hodnoty. Predĺženie doby spracovania na 60 minút (vzorky C, D) nemalo pozitívny vplyv na rafináciu.

Negatívnym javom spracovania tvrdého zinku na vzduchu bola tvorba oxidickej povrchovej vrstvy. Pre obmedzenie jej tvorby je nevyhnutné pracovať v ochrannej atmosfére.

Súbežne z miest, ktoré boli podrobené AAS boli odobraté aj vzorky na metalografickú analýzu.

Mikroštruktúra bola sledovaná na svetelnom mikroskope. Na vzorke zo spodnej časti vyrafinovanej zliatiny (C1), kde bol zaznamenaný obsah železa 0,037 %, bola viditeľná mikroštruktúra bez prítomnosti intermetalických fáz  $\text{FeZn}_{13}$ . Mikroštruktúra vrchnej časti vyrafinovanej zliatiny, bola tvorená svetlými časticami rozptýlenými v tmavej matici (obr. 4). Možno predpokladať, že ide o intermetalické fázy typu Fe-Al.



Obr. 4 Mikroštruktúra vrchnej časti vyrafinovanej zliatiny

Fig. 4 Microstructure of upper part of refined alloy

## ZÁVER

Na základe vykonaných experimentov na dodaných vzorkách tvrdého zinku možno vyvodiť tieto závery:

Chemickou analýzou (AAS) bolo zistené, že tvrdý zinok obsahuje v priemere 2,56 % železa. Ho dnotenie mikroštruktúry svetelným mikroskopom poukázalo na dvojfázovú štruktúru tvrdého zinku. EDX mikroanalýzou bolo stanovené prvkové chemické zloženie jednotlivých fáz. V intermetallickej fáze bol stanovený obsah železa 6,9 %. Matrica je tvorená zinkom. Rtg. difrakčnou analýzou bol potvrdený typ intermetallickej fázy, ide o fázu  $\text{FeZn}_{13}$ . Obrazovou analýzou bol stanovený plošný podiel fáz. Vzorky tvrdého zinku obsahujú približne 50 % podiel intermetalických fáz. Množstvo železa prítomného v tvrdom zinku (odpovedajúce tomuto podielu) je vo veľkej zhode s výsledkami určenými chemickou analýzou.

Spracovaním tvrdého zinku hliníkom došlo k podstatnému zníženiu obsahu železa v spodných častiach vyrafinovanej zliatiny. Prebytok hliníka a predĺženie doby rafinácie z 30 na 60 minút nemalo pozitívny vplyv na účinnosť rafinácie.

Negatívnym javom spracovania tvrdého zinku na vzduchu bola tvorba oxidickej povrchovej

vrstvy. Pre obmedzenie jej tvorby je nevyhnutné realizovať rafináciu v ochrannej atmosfére.

Uskutočnený experimentálny postup poukázal na možnosť rafinácie tvrdého zinku hliníkom za účelom odstránenia železa. Množstvo hliníka vo vyrafinovanom zinku je vyššie ako odpovedá maximálne prípustnej hodnote v zinkovej tavenine pre žiarové zinkovanie, preto ho možno využiť len v určitom podiele vo vsádzke. Takto vyrafinovaný zinok je však vhodný na prípravu zliatiny  $\text{ZnAl}_{20}$ , ktorá sa vyznačuje vyššou koróznou odolnosťou v porovnaní s čistým zinkom.

## PodĎakovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektu VEGA 1/0134/09.

## LITERATÚRA

- [1] HAVRÁNKOVÁ, Z. Žárové zinkovani ponorem. In Konstrukce [online] 2005 [cit. 2009-10-11]. Dostupné na internete: <http://www.konstrukce.cz/clanek/398-zarove-zinkovani-ponorem-zakladni-informace-pro-uzivatele>
- [2] VOURLIAS, G. et. al. A negative effects of the insoluble particles of dross on the quality of the galvanized coatings. In Solid State Sciences, 7, 2005, p. 465–474
- [3] KUNHALMI, G. Hutníctvo druhotných neželezných kovov. Vydanie prvé. 1984. ISBN 85-632-84
- [4] SPRANG, W. Technologie šetrící životní prostředí čelí legislativě EU v průmyslu žárového zinkování. 11. konference žárového zinkování. 10.–12. 10. 2000, s. 48–54
- [5] VOURLIAS, G. et. al. Study of the structure of hot-dip galvanizing byproducts. In Journal of optoelectronics and advanced materials, 9, 2007, p. 2937–2942
- [6] Beloba [online]. [cit. 2010-2-11]. Dostupné na internete: <http://www.farlas.sk/beloba.html>
- [7] RASBAND, W. S. ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997–2008
- [8] MOLNÁR, F. – ČECH, J. Možnosti prípravy zliatin Zn-Al rafináciou tvrdého zinku hliníkom. In Acta Metallurgica Slovaca, 1, 2005, s. 74–77