



Sborník přednášek

25. konference žárového zinkování

Proceedings

25th Hot Dip Galvanizing Conference



2.-4. října 2019 • Clarion Congress Hotel České Budějovice****
2nd – 4th October 2019 • Clarion Congress Hotel České Budějovice****

The book is intended for all those interested in the development of the zinc industry, especially those involved in the supply chain problems, mining, alloying, smelting, extraction, processing and recycling of zinc and its alloys. It also addresses the issues of environmental protection and the recycling of zinc waste. Open the door to our houses in the Czech Republic and abroad, where we have been working for many years. We are a company with extensive experience in the production of zinc and its alloys, as well as in the recycling of zinc waste. Our open-door policy, Center of Research and Development, a fully equipped laboratory, leading to the breeding of zinc waste and the recycling of zinc waste, make us unique in the world. We offer you a wide range of products and services, from simple zinc to complex zinc compounds. We are continuously developing our products and services, and we are always looking for new opportunities to improve our products and services.

Vydavatel: Asociace českých a slovenských zinkoven, z. s.

Recenzovali: Ing. Petr Strzyž, Ing. René Siostrzonek, Ph.D.,

Ing. Henryk Kania, DSc a Ing. Mariola Saternus, DSc, Assoc. Prof.

Místo, rok vydání: Ostrava, říjen 2019

Tisk: AMOS repro, spol. s r.o.

ISBN 978-80-905298-8-5

ISBN: 978-80-905298-8-5



9 788090 529885

Obsah | Content

Představení firmy COTTEX Trade s.r.o.	5
COTTEX Trade s.r.o. COMPANY OVERVIEW	
Tomáš Dáňa, COTTEX Trade, Czech Republic	
Ocelářství – současný stav a výzvy budoucího vývoje	7
Steel Industry – Current State and Challenges of Future Development	
Vladimír Toman, Ocelářská unie a.s., Czech Republic	
Revize dokumentu BREF EU pro žárové zinkování a aktualizace dalších předpisů	10
The EU BREF Revision for Batch Galvanizing and other Regulatory Updates	
Murray Cook, European General Galvanizers Association	
Aktuální informace o změnách legislativy (české, slovenské, EU) v oblasti životního prostředí	17
Up-to-date information about Amendments to the (Czech, Slovak and European) Environmental Legislation	
Petrá Matušková, CENIA, česká informační agentura životního prostředí, Czech Republic	
Nejnovější vývoj na globálních trzích se zinkem a v oblasti žárového zinkovaní.....	23
Recent developments in the global zinc and HDG markets	
Martin van Leeuwen, International Zinc Association	
Medzinárodný strojársky veľtrh 2020 v Nitre	30
International Engineering Fair in Nitra 2020	
Ondrej Vaňo, agrokomplex NÁRODNÉ VÝSTAVISKO, štátny podnik, Slovakia	
Kalkulačor směšovacích poměrů pro efektívnu korekci mořicí lázně při žárovém zinkovaní	33
Mixing ratios calculator for effective correction of pickling bath in hot-dip galvanizing	
Vlastimil Kuklík, ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Czech Republic	
Star – efektivní řešení od českého výrobce nejen pro průmysl	40
Star – an efficient solution designed by the Czech manufacturer not only for the industry sector	
Libor Janů, Everstar s.r.o., Czech Republic	
DATmoLUX a.s. – rozsvěcujeme města a vesnice, továrny i kanceláře, nákupní centra i sportovní haly	45
DATmoLUX a.s. – We illuminate cities and villages, factories and offices, shopping centers and sports halls	
Zbyněk Doležal, DATmoLUX a.s., Czech Republic	
Zvýšení přilnavosti a korozní odolnosti organických povlaků pomocí bezchromátových pasivací povrchu žárově pozinkovaných součástí	48
Increasing the adhesion and corrosion resistance of organic coatings by means of chrome-free passivation of hot-dip galvanized surfaces	
Jakub Svoboda, ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie, Czech Republic	
Duplexní systémy pro náročná korozní prostředí	59
Duplex systems for demanding corrosive environment	
René Siostrzonek, ViaKont s.r.o. Ostrava, Czech Republic	
Digitalizace v sektoru zinkoven	67
Digitalisation in Galvanizing Industry	
Angela Curtis, Hasco – Thermic Ltd., United Kingdom	
Životnost zinkových povlaků na silničních svodidlech	72
Service life of zinc coatings on road barriers	
Kateřina Krcislová, SVÚOM, s.r.o. Praha, Czech Republic	

Vliv montáže na zinkový povlak	82
Effect of assembly on zinc coating	
Hana Geiplová, SVÚOM, s. r. o. Praha, Czech Republic	
Korozní odolnost termodifuzně vytvořeného povlaku zinku v porovnání s povlakem galvanického Zn a povlakem Zn vytvořeného žárovým zinkováním	91
Corrosion Resistance of Thermal Diffusion Galvanized Coating Compared to Zinc Electroplating and Hot-Dip Galvanizing	
Petr Soudek, ERLEN s.r.o., Czech Republic	
Štruktúra tvrdého zinku	97
Hard zinc Structure	
Jarmila Trpčevská, Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Slovakia	
Žárové zinkování betonárské oceli ponorem	106
Hot dip galvanizing of reinforcement steel	
Mariola Saternus, Politechnika Śląska, Poland	
Účinek chemického složení lázně na odolnost proti korozi u povlaků získaných na betonárské oceli	115
Effect of chemical composition of bath on the corrosion resistance of coatings obtained on the reinforcement steel	
Mariola Saternus, Politechnika Śląska, Poland	
Scheffer Krantechnik vyuvíjí výrobky na nejvyšší technické úrovni	127
Scheffer Krantechnik developing products state of the art	
Sebastian Vennebusch, Scheffer Krantechnik GmbH, Germany	
Optimalizace práce a zajištění bezpečného provozu ocelových zinkovacích van	133
Work optimization and ensuring the safe operation of steel galvanizing kettles	
Jacek Sipa, REMIX S.A., Poland	
Průmyslové filtry Herding v provozech žárového zinkování, eliminace prašnosti	140
Herding Filter Technology in Hot-dip galvanizing Plants, Dust Collection	
Miroslav Krejčíř, HERDING, Technika životního prostředí, spol. s r.o., Czech Republic	

Generální partner konference / General partner to the conference

COTTEX Trade s.r.o.



Sponsor společenského večera / Sponsor of the gala dinner

WIEHART GmbH Johann Wiehart

**W-I-E-H-A-R-T
Zinkoxid**

ŠTRUKTÚRA TVRDÉHO ZINKU

Trpčevská, J., Laubertová, M., Blašková, K., Pirošková, J., Sabo, M.

Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Slovensko

HARD ZINC STRUCTURE

Trpčevská, J., Laubertová, M., Blašková, K., Pirošková, J., Sabo, M.

Technical University of Košice, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Slovakia

Kľúčové slová:

tvrdý zinok, ster, žiarové zinkovanie, obrazová analýza, mikroštruktúra

Key words:

hard zinc, dross, hot dip galvanizing, image analysis, microstructure

Príspevok sa venuje hodnoteniu dodaných vzoriek tvrdého zinku z prevádzok realizujúcich kusové žiarové zinkovanie v Slovenskej a Českej republike. Tvrď zinok je zlátina zinku a železa, ktorá vzniká rozpúštaním ocele v zinkovej tavenine. V dodaných vzorkách bolo hodnotené chemické zloženie a mikroštruktúra. Mikroštruktúra bola hodnotená využitím svetelnej mikroskopie. Chemickou analýzou bol v tvrdom zinku stanovený obsah železa v rozsahu 2,3–3,5 wt %. V mikroštruktúre dodaných vzoriek bola pozorovaná prítomnosť intermetalických fáz Fe-Zn rôznych tvarov a veľkostí a zinková matrica. Pre kvantifikáciu mikroštruktúr bol využitý program FIJI ImageJ. Použitie uvedených metód umožnilo určiť rozdiely v chemickom zložení a mikroštruktúre vzoriek tvrdého zinku pochádzajúcich z rôznych zinkovní.

ÚVOD

Proces žiarového zinkovania (ŽZ) je významný nielen z hľadiska rozsahu jeho použitia, ale aj z hľadiska vzniku odpadov s obsahom zinku. V procese ŽZ vznikajú odpady s vysokým obsahom zinku, ktoré predstavujú cenný zdroj sekundárneho zinku. Najväčším zdrojom zinkových odpadov v prevádzkach ŽZ sú stery.

V procese suchého kusového ŽZ vznikajú nasledovné stery: spodný ster (známy ako „tvrdý zinok“) a vrchný ster (známy ako „zinkový popol“). Spodný ster (tvrdý zinok) vzniká rozpúštaním železa v roztavenom zinku, pričom pri prekročení rozpustnosti pri danej teplote dochádza k vzniku intermetalických fáz. V tvrdom zinku vzniká intermetalická fáza typu FeZn_{13} . Tvrď zinok má väčšiu mernú hmotnosť ako roztavený zinok. Usadzuje sa na dne vane. Treba ho v pravidelných intervaloch odstraňovať. Keďže obsahuje viac ako 90 % Zn je významným zdrojom druhotného zinku. Existuje niekoľko možností, ako spodný ster spracovať. Najrozšírenejším spôsobom spracovania je nepriamy, tzv. francúzssky pyrometalurgický spôsob, pri ktorom sa získava oxid zinočnatý.

This paper addresses the evaluation of hard zinc samples from hot dip galvanizing plants operating in Slovakia and the Czech Republic. Hard zinc is a zinc and iron alloy, which is formed at steel dissolution in molten zinc. The evaluation of the samples received included the analysis of their chemical composition and microstructure. The samples microstructure was evaluated using the light microscopy. The chemical analysis determined the iron content in hard zinc within the range of 2.3–3.5 wt%. In the microstructure of the samples delivered, the presence of Fe-Zn intermetallic phases of various shapes and sizes and a zinc matrix were observed. FIJI ImageJ software was used for quantification of microstructures. The use of these methods enabled the determination of differences in the chemical composition and in the microstructure of hard zinc samples coming from various zinc plants.

INTRODUCTION

The hot dip galvanizing process (HDG) is significant not only in terms of the scope of its use, but also in terms of generation of wastes containing zinc. In the course of HDG process, wastes with high zinc content, which represent a valuable source of secondary zinc, are generated. The most extensive source of zinc wastes from HDG operations are dross formations.

The following dross formations are generated in the dry batch hot dip galvanizing process: bottom dross (also referred to as “hard zinc”) and top dross (referred to as “zinc ash”). The bottom dross (hard zinc) is formed by dissolving the iron in molten zinc, with intermetallic phases generated when the solubility at given temperature is exceeded. In hard zinc, the intermetallic phase of type FeZn_{13} is formed. Hard zinc has higher specific weight than molten zinc and therefore it settles on the bottom of the kettle. It must be removed at regular intervals. As this dross contains more than 90 % of zinc, it is a valuable source of secondary zinc. There are several possibilities how to process the bottom dross. The most widespread method of processing is the indirect, so-called French pyrometallurgical process, in which ZnO (zinc oxide) is produced.

METÓDY HODNOTENIA

Cieľom práce bolo vykonať chemickú a mikroštruktúrnu analýzu vzoriek tvrdého zinku a uskutočniť kvantitatívnu analýzu mikroštruktúry. Na účely experimentálneho štúdia boli poskytnuté prostredníctvom AČSZ vzorky spodných sterov. Dodaných bolo 14 vzoriek z 13 prevádzok realizujúcich proces kusového ŽZ v SR a ČR. Z celkovo dodaných 14 vzoriek, 7 vzoriek pochádzalo z rôznych prevádzok patriacich jednej spoločnosti. Ďalších 7 vzoriek pochádzalo z iných prevádzok, pričom jedna prevádzka dodala 2 vzorky. Sledovaný bol vplyv teploty zinkovania a interval odberu tvrdého zinku zo zinkovej vane. Teplota zinkovania sa pohybovala v rozsahu 440 až 460 °C. Tvrdý zinok sa z vane vyberal raz za mesiac. Tri prevádzky mali iný interval vyberania.

Z dodaných spodných sterov boli odobrané vzorky vo forme triesok za účelom určenia ich chemickej analýzy. Keďže hlavnou nečistotou v zinkovom kúpeli a zložkou intermetalickej fázy tvoriacej tvrdý zinok je železo, chemická analýza bola zameraná na stanovenie jeho obsahu. Typ intermetalickej fázy ($FeZn_{13}$) v tvrdom zinku bol potvrdený rtg. difrákčnou analýzou v predchádzajúcom štúdiu. Zinkový kúpel obsahuje aj veľmi malé množstvá iných prísad, ich obsahy neboli určované. Analýza bola vykonaná pomocou atómovej absorpcnej spektrometrie (AAS).

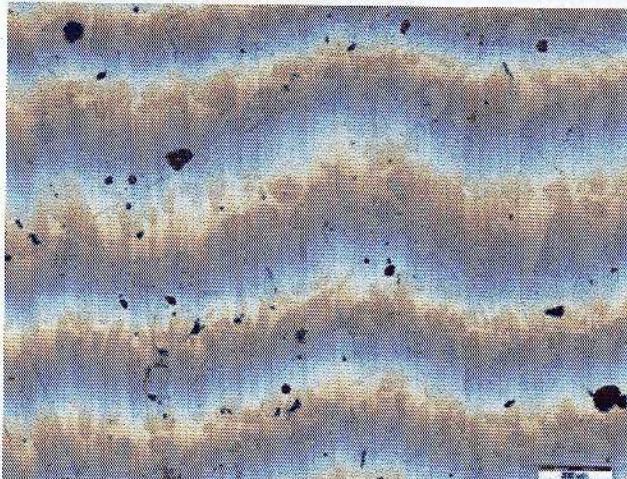
Pre účely hodnotenia mikroštruktúry boli dodané vzorky spodných sterov podrobenej metalografickej analýze. Pre zvýšenie kontrastu boli pripravené vzorky podrobenej leptaniu (leptadlo: 100 ml destilované vody + 5 ml HCl, doba leptania: 5 minút). Mikroštruktúra vzorky tvrdého zinku bez leptania a v stave po naleptaní je zobrazená na obr. 1 a 2.

EVALUATION METHODS

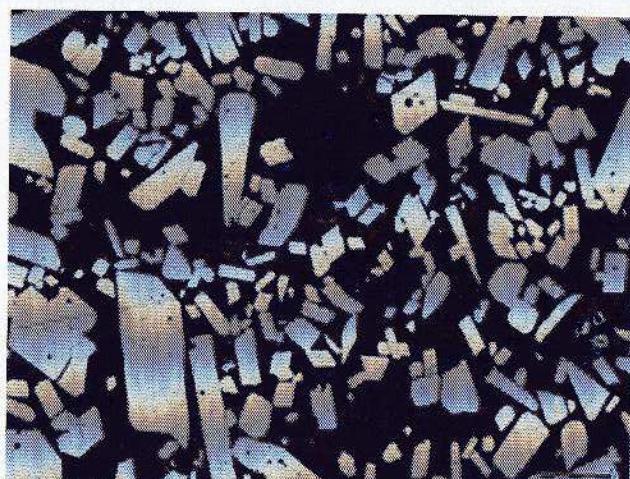
The aim of the work was to carry out a chemical and microstructural analysis of hard zinc samples and also the quantitative analysis of samples microstructure. For the purposes of the experimental study, samples of bottom dross were provided in cooperation with the Association of Czech and Slovak Zinc Works. In total 14 samples were delivered from 13 batch hot dip galvanizing plants operating in Slovakia and the Czech Republic. From 14 samples provided, 7 samples came from different operations belonging to a single company. The remaining 7 samples came from other plants, whereas one of these plants delivered 2 samples. The effect of hot dip galvanizing temperature and also the interval of hard zinc dross removal from the galvanizing kettle were observed in the study. The hot dip galvanizing temperature varied from 440 to 460 °C. Hard zinc was removed from the kettle once a month. Three plants had a different interval of hard zinc removal.

From the bottom dross delivered, samples were taken in the form of chips in order to carry out their chemical analysis. As the main impurity in a zinc bath and the intermetallic component forming hard zinc is iron, chemical analysis was aimed at determining its content. The type of the intermetallic phase ($FeZn_{13}$) in hard zinc was confirmed by means of X-ray diffraction analysis in the previous study. Zinc bath also contains very small quantities of other components, however their contents were not determined. The analysis was conducted using the atomic absorption spectrometry (AAS).

For the purpose of evaluating the microstructure, samples of bottom dross were subjected to a metallographic analysis. To increase the contrast, the samples were subjected to etching (etching agent: 100 ml distilled water + 5 ml HCl, etching time: 5 minutes). The microstructure of non-etched hard zinc samples and samples after etching is shown in Fig. 1 and 2.



Obr. 1 – Mikroštruktúra vzorky tvrdého zinku
Fig. 1 – Microstructure of hard zinc sample, non-etched



Obr. 2 – Mikroštruktúra vzorky tvrdého zinku po naleptaní
Fig. 2 – Microstructure of hard zinc after etching

Mikroštruktúra vzoriek bola následne analyzovaná. Na tento účel bol použitý voľne dostupný program FIJI ImageJ. Tento program je určený na spracovanie obrazových údajov a analýzu obrazu. Program FIJI ImageJ je založený na programovacom jazyku Java. Program dokáže zobrazovať, spracovať, uložiť a tlačiť 8, 16 a 32-bitové obrazy. Taktiež môže pracovať s rôznymi obrazovými formátmi – TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM, atď. Program dokáže počítať plošné a pixelové štatistiky v definovanom výbere. Umožňuje merať vzdialenosť a uhly, vytvárať histogramy a čiarové profily. Podporuje štandardné funkcie spracovania obrazu, ako sú logické a aritmetické operácie medzi obrazmi, manipuláciu s kontrastom, Fourierove analýzy, ostrenie, vyhľadzovanie, detekciu hrán a medianové filtrovanie. Program FIJI ImageJ dokáže analyzovať iba čierno-biele fotografie. Preto pred samotnou analýzou je potrebná úprava RGB (farebných) snímok do čierno-bielej (Threshold) verzie. Úprava bola dosiahnutá pomocou zmeny nastavenia typu obrazu na 8-bitovú verziu. Úprava RGB snímky do 8-bitovej verzie je zobrazená na obr. 3.

Po úprave RGB snímky na 8-bitovú verziu (odtiene si-vej) bolo potrebné urobiť samotný prevod na čierno-biele verziu. Pre tento účel sa používa funkcia Threshold. Úprava 8-bitovej verzie na čierno-bielu je zobrazená na obr. 4.

Po konverzii RBG na čierno-bielu verziu bolo možné danú verziu snímky analyzovať. Analyzovaný bol plošný podiel intermetalických fáz FeZn13 v zinkovej matrici (funkcia Measure) a veľkosť jednotlivých fáz (funkcia Analyze Particles). Analýza merania veľkosti bola robená pomocou dvoch premenných, a to pomocou Feretovho priemeru (jednorozmerný priemer vyjadrený ohrianičením čästíc dvomi rovnobežnými čiarami v náhodne zvolenom smere) a merania priemeru elipsy. Program dovoľuje meranie veľkosti v dvoch jednotkách, a to buď v pixeloch alebo v jednotkách SI sústavy.

Pre nastavenie merania veľkosti sa používa funkcia Set Scale. Program dokáže z obrázku odstrániť najmenšie objekty, ktorých výskyt nie je vhodné zahrnúť do analýzy. Pomocou funkcie Median (Process – Filters – Median) možno nastaviť najmenšiu hodnotu (počet) pixelov, ktoré má program zobrazovať, resp. zahrnúť do analýzy obrazu.

Po úprave obrazu (odstránení najmenších objektov) bol obraz pripravený pre samotnú analýzu. Výsledky analýzy program automaticky vygeneruje do tabuľky. Z nameraných výsledkov je možné pomocou programu vygenerovať histogramy alebo grafy.

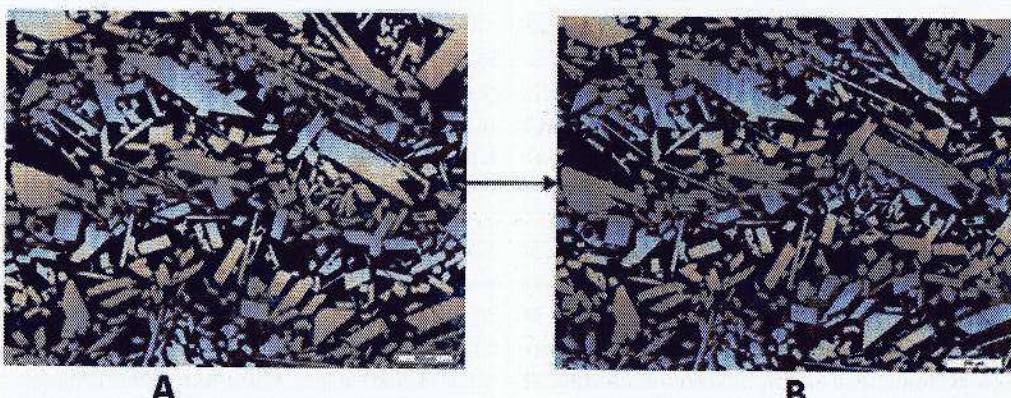
The microstructure of samples was subsequently analyzed. An open source FIJI ImageJ software was used for this purpose. This software is intended for the processing of image data and image analysis. FIJI ImageJ software is based on the Java programming language. The software can view, process, save and print 8, 16 and 32-bit images. It also supports various image formats – TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM etc. The software can calculate surface and pixel statistics in the defined selection. It allows you to measure distances and angles, create histograms and line profiles. It supports standard image processing functions such as logical and arithmetic operations between images, contrast adjustments, Fourier analysis, focusing, smoothing, detection of edges and median filtering. FIJI ImageJ analyzes black and white (B&W) images only. Before the analysis, it is therefore necessary to convert RGB (color) image to a black and white (Threshold) version. The adjustment was achieved by setting the image type to 8-bit version. The conversion of RGB image to an 8-bit version is shown in Fig. 3.

Following the conversion of RGB image to an 8-bit version (gray scale), it was necessary to convert the picture to a B&W version. Threshold function is used for this purpose. The conversion of 8-bit image to a B&W image is shown in Fig. 4.

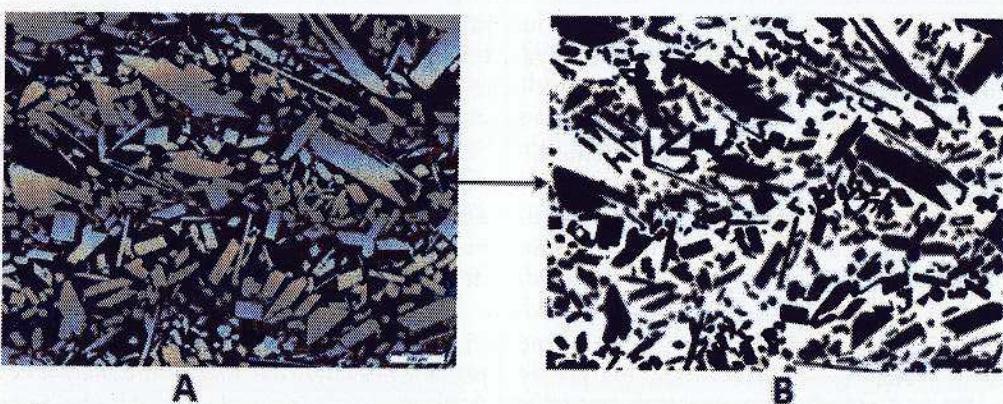
Following the RGB conversion to a B&W image, it was possible to analyze the images. The analysis covered the surface ratio of FeZn13 intermetallic phases in zinc matrix ("Measure" function) and the size of individual phases ("Analyze Particles" function). The size measurement analysis was carried out using two variables, namely the Feret diameter (a single-dimensional diameter defined as a distance between two parallel planes restricting a particle in a randomly selected diameter) and ellipse diameter measurement. The software allows measurement of sizes in two units, either in pixels or in SI system units.

The "Set Scale" function is used to set the size measurement. The software is capable of removing even the smallest objects from the image, the presence of which is not appropriate to be included in the analysis. The function "Median (Process – Filters – Median)" can be used to set the smallest number of pixels you want the software to display, respectively to include in the image analysis.

After image editing (removal of the smallest objects), the image was prepared for the analysis. The software automatically generates the analysis results in the form of table. From the results measured, the software can generate histograms or graphs.



Obr. 3 – Úprava RGB snímky na 8-bitovú. A-RGB, B-8-bitová
Fig. 3 – Conversion of RGB image to 8-bit, A-RGB, B-8-bit



Obr. 4 – Úprava 8-bitovej verzie na čierno-bielu. A-8-bitová, B-ČB
Fig. 4 – Conversion of 8-bit to B&W, A-8-bit, B-B&W

VÝSLEDKY HODNOTENIA

Chemickou analýzou bol stanovený obsah železa v jednotlivých vzorkách od 2,33 % do 3,49 %. Hodnotené vzorky sa teda významne neodlišovali obsahom železa. Na obr. 5 až 7 sú dokumentované mikroštruktúry troch vzoriek z troch prevádzok, ktoré sa najviac odlišovali charakterom mikroštruktúry, resp. morfológiou intermetalických fáz. Pre každú vzorku boli zvolené 4 snímky pre dosiahnutie lepšej reprezentovateľnosti.

Mikroštruktúra vzoriek spodného steru je tvorená dvojmi fázami-intermetalickými časticami a zinkovou maticou. Intermetalická fáza je zlúčenina FeZn_{13} , ktorej vznik vyplýva z binárneho diagramu Zn-Fe. Intermetalické častice dosahujú rôzne geometrické tvary, od tycinkovitého až po takmer sférický tvar. Morfológiu častíc nemožno uvádzať v súvislosti s obsahom železa v jednotlivých vzorkách. Nie je pozorovaná ani závislosť od intervalu odoberania steru zo zinkovacej vane. Najvýraznejší rozdiel v mikroštruktúre, resp. morfológii intermetalických častíc možno pozorovať v závislosti od teploty zinkového kúpeľa. Vo vzorke 12, kde bola použitá najvyš-

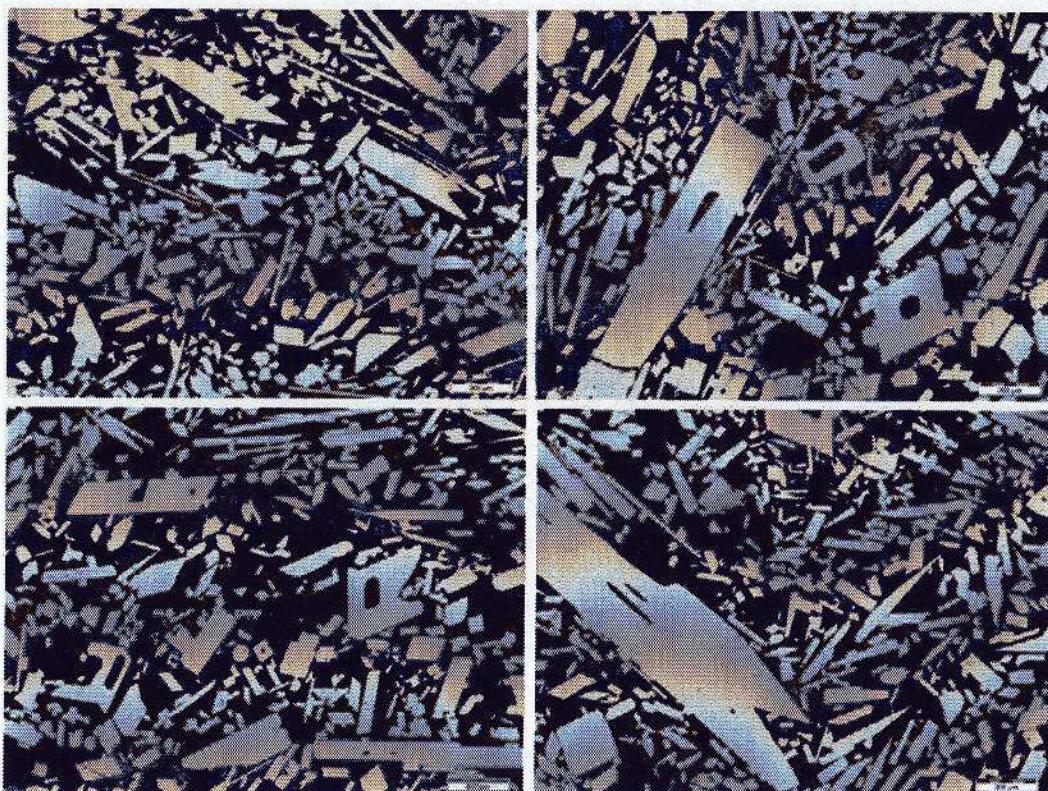
EVALUATION RESULTS

Chemical analysis determined the iron content in individual samples ranging between 2.33 % and 3.49 %. Therefore, the samples were not significantly different in terms of iron content. Fig. 5 through 7 show microstructures of three samples from three plants, which differ most in the character of their microstructure, respectively in the morphology of intermetallic phases. 4 images were selected for each sample for better visualization.

The microstructure of the bottom dross samples comprises of two phases – intermetallic particles and zinc matrix. The intermetallic phase is represented by FeZn_{13} compound formed on the basis of Zn-Fe binary diagram. Intermetallic particles have different geometric shapes, from rod-like to almost spherical shapes. The morphology of particles cannot be related to the iron content in individual samples. Also no dependence on the interval of bottom dross removal from the kettle was observed. The most significant difference in the microstructure, respectively in the morphology of intermetallic particles, can be observed depending on the zinc bath temperature. In sample 12, which comes from the hot dip galvanizing process with the

šia teplota zinkovania, je pozorovaný odlišný tvar častic, ktorý sa najviac približuje sférickému. V mikroštruktúre možno pozorovať aj rozdiely vo veľkosti intermetalických častic, resp. distribúcie častic podľa veľkosti. Chemické zloženie zinkovej taveniny jednotlivé zinkovne neuvádzajú, ide o ich firemné tajomstvo. Najväčšia podobnosť v mikroštruktúre bola pozorovaná vo vzorkách, ktoré pochádzajú od jedného prevádzkovateľa a sú odobrané v rôznych obdobiach prevádzky, čo naznačuje, že charakter mikroštruktúry spodných sterov súvisí s chemickým zložením zinkového kúpeľa.

highest temperature, a different shape of particles can be observed, being closest to the spherical shape from all samples evaluated. In the microstructure we can also observe differences in the size of intermetallic particles, respectively in the distribution of particles by size. Chemical composition of molten zinc was not revealed by individual plants as it represents their proprietary know-how. However, the most similar microstructure was observed in samples coming from the same plant, which were taken at different periods of operation, which suggests that the character of the microstructure of bottom dross is closely related to chemical composition of zinc bath.



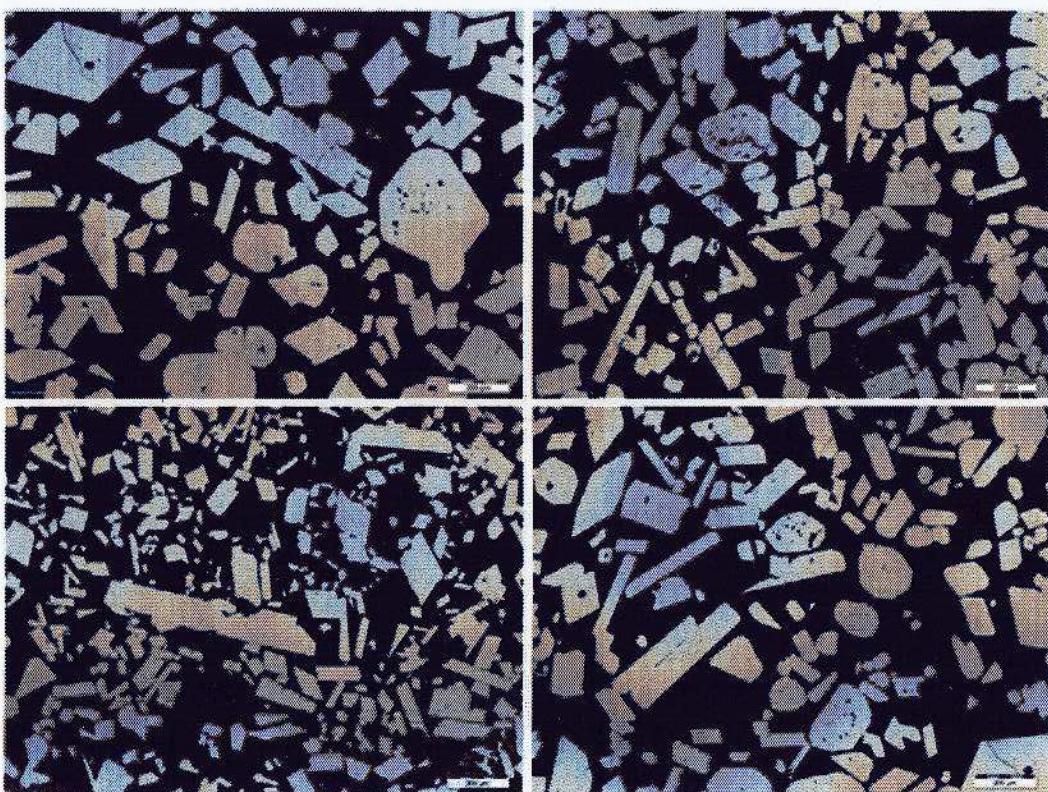
Obr. 5 – Mikroštruktúra vzorky 3
Fig. 5 – Microstructure of the sample 3

Plošný podiel fáz neprekázał výrazne rozdiely vo vzorkách spodných sterov. Plošný podiel intermetalických fáz vo vzorkách sa pohyboval v rozmedzí 44,17 – 60,21 %. Vo vzorkách, ktoré pochádzali z jednej spoločnosti, ale z iného časového obdobia, bol plošný podiel takmer rovnaký (44,31 %, resp. 46,67 %). Vzorka 12, pri ktorej bol pozorovaný takmer sférický tvar fáz, mala plošné zastúpenie fáz 53,38 %. Pri metalografickej analýze sa preukázał rozdiel aj vo veľkosti intermetalických fáz vo vzorkách.

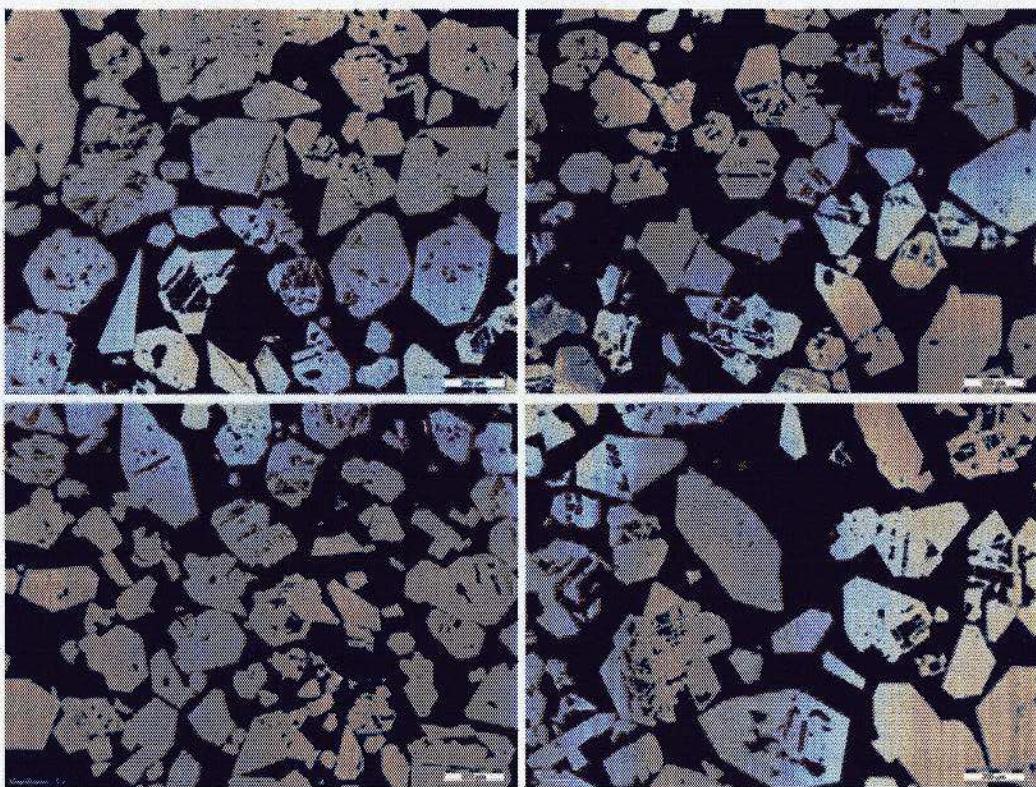
V Tab. 1 sú uvedené sumárne výsledky analýzy pre všetky vzorky, a to počet intermetalických fáz a priemerná hodnota veľkosti častic analyzovaná pomocou Feretovho priemeru a priemeru elipsy. Meranie veľkosti pomocou Feretovho priemeru poskytuje presnejšie výsledky ako meranie po-

As for the surface ratio of individual phases, the bottom dross samples did not show any significant differences. The intermetallic phases were represented in the samples within the range from 44.17 to 60.21 %. In the samples from the same company, but different time period, the surface ratio of intermetallic phases was almost identical (44.31 %, resp. 46.67 %). In sample 12, with almost spherically shaped phases, the surface ratio of phases reached 53.38 %. The metallographic analysis showed a difference also in the size of intermetallic phases in samples.

Table 1 summarizes the results of analysis of all samples, in particular the number of intermetallic phases and the average size of particles analyzed by Feret diameter and by ellipse diameter. Measuring by Feret diameter provides more precise results than the ellipse diameter. When measuring



Obr. 6 – Mikroštruktúra vzorky 14
Fig. 6 – Microstructure of the sample 14



Obr. 7 – Mikroštruktúra vzorky 12
Fig. 7 – Microstructure of the sample 12

mocou priemeru elipsy. Pri meraní Feretovým priemerom je meraná najväčšia vzdialenosť dvoch bodov, pričom pri meraní pomocou elipsy nám program uzavrie časticu do elipsy a meria jej priemer.

Vo vzorkách pochádzajúcich z jednej spoločnosti (vzorky 1 až 7) je priemerná hodnota veľkosti častíc meraná pomocou Feretovho priemeru v rozmedzí 77,349 µm až 148,546 µm, pričom priemerná veľkosť meraná pomocou priemeru elipsy je od 66,718 µm do 128,444 µm. Pri analyzovaní veľkosti pomocou Feretovho priemeru je vo vzorkách, ktoré vykazovali podobnú štruktúru (vzorky 2 a 3), priemerná veľkosť častíc: 97,917 µm, resp. 106,182 µm. Mikroštruktúrou podobné vzorky (vzorky 1, 5, 6 a 7) sa odlišujú priemernou veľkosťou častíc. Priemerná veľkosť fáz vo vzorkách je nasledovná: vz. 1 – 77,349 µm, vz. 7 – 118,718 µm, vz. 6 – 119,272 µm, vz. 5 – 148,546 µm.

V ostatných vzorkách sa priemer veľkosti častíc pomocou Feretovho priemeru pohybuje od 83,451 µm do 183,058 µm a pomocou priemeru elipsy od 71,824 µm do 151,363 µm. Vzorky 13 a 14 majú nielen podobnú mikroštruktúru a plošný podiel fáz, ale aj podobnú veľkosť častíc. Vo vz. 13 je to 120,540 µm a vo vz. 14 je to 114,203 µm.

by Feret diameter, the distance between two furthest points is measured by the software, while measuring by ellipse diameter means that the software confines the particle into an ellipse and measures the ellipse diameter.

In the samples coming from the same company (samples 1 through 7), the average size of particles measured by Feret diameter, ranges from 77.349 µm to 148.546 µm, whereas the average size measured by ellipse diameter ranges from 66.718 µm to 128.444 µm. When analyzing the size using Feret diameter, the samples with a similar structure (samples 2 and 3) showed an average size of particles of 97.917 µm, resp. 106.182 µm. The samples with similar microstructure (samples 1, 5, 6 and 7) differ by average size of particles. The average size of phases in samples is as follows: sample 1 – 77.349 µm, sample 7 – 118.718 µm, sample 6 – 119.272 µm, sample 5 – 148.546 µm.

In other samples, the average size of particles measured by Feret diameter ranges between 83.451 µm and 183.058 µm and by ellipse diameter between 71.824 µm and 151.363 µm. Samples 13 and 14 have not only a similar microstructure and surface ratio of intermetallic phases, but also similar size of particles. In particular, 120.540 µm in sample 13 and 114.203 µm in sample 14.

Tab. 1 – Priemerné hodnoty veľkosti meranej pomocou Feretovho priemeru a priemeru elipsy
Fig. 1 – Average size values measured by Feret's diameter and ellipse diameter

Vzorka Sample	Počet fáz Number of phases	Feretov priemer [µm] Feret diameter [µm]	Priemer elipsy [µm] Ellipse diameter [µm]
1	3009	77,349	66,718
2	2579	97,917	83,714
2	2643	106,182	87,559
4	1622	125,250	107,215
5	1101	148,546	128,444
6	1611	119,272	101,104
7	2003	118,718	101,760
8	513	183,058	151,363
9	1975	110,780	97,799
10	905	178,753	157,144
11	3132	83,451	71,824
12	937	161,068	139,466
13	1812	120,540	105,756
14	1971	114,203	100,126

V dodaných vzorkách spodných sterov tvoria prevažnú časť častice s velkosťou v rozmedzí od 0,964 µm do 120 µm. Pri pozorovaní mikroštruktúr najväčšie častice dosahovali veľkosť až 2 200 µm. Uvedené výsledky analýz získané na základe FIJI ImageJ sa potvrdili aj pri opakovanej príprave metalografických vzoriek, ktorých snahou bolo získať kvalitnejšieho metalografického povrchu. Z uvedeného vyplýva, že úpravou snímky pomocou funkcie Median bolo možné odstrániť nedokonalosti metalografického výbrusu, resp. program FIJI ImageJ umožňoval získať analýzu aj z nedokonalých snímkov vzoriek.

ZÁVER

Z výsledkov hodnotenia dodaných vzoriek spodných sterov možno vyhodnotiť nasledovné závery:

- Chemickou analýzou bol stanovený obsah železa v rozmedzí 2,33 – 3,49 %. Potvrdil sa približne rovnaký obsah železa vo všetkých dodaných vzorkach.
- V mikroštruktúre dodaných vzoriek bola pozorovaná prítomnosť intermetalických fáz FeZn₁₃ rôznych tvarov a veľkostí a zinková matrica. Napriek tomu, že hodnotené mikroštruktúry dodaných vzoriek boli veľmi podobné, boli pozorované aj určité rozdiely.
- Intermetalické častice majú rôzne geometrické tvary, najčastejšie dosahujú tyčinkovitý tvar.
- Vplyv teploty na charakter mikroštruktúry v úzkom intervale teplôt zinkovania (442 – 455 °C) neboli potvrdené. Zmena v mikroštruktúre a v tvare častíc bola pozorovaná vo vzorke spodného steru, ktorá pochádzala z vane, v ktorej teplota zinkovania dosiahla 460 °C. Intermetalické častice v tejto vzorke dosahujú takmer sférický tvar. V tejto vzorke bol stanovený aj vyšší plošný podiel intermetalických fáz. Vyšší podiel intermetalických fáz môže súvisieť s viskozitou zinkového kúpeľa, čo sa môže prejaviať pri odoberaní spodného steru z dna zinkovacej vane.
- Obrazovou analýzou bol stanovený plošný podiel fáz, veľkosť intermetalických častíc a distribúcia častíc podľa veľkosti. Plošný podiel intermetalických fáz v dodaných vzorkách sa pohyboval v rozmedzí 44,17 % – 60,21 %.
- Najväčší podiel častíc tvoria častice s veľkosťou od 0,964 µm do 120 µm. Najväčšie častice dosahovali veľkosť 2 200 µm.
- Vo vzorkoch pochádzajúcich od rovnakého prevádzkovateľa zinkovne sa potvrdila najväčšia zhoda, či už z hľadiska mikroštruktúry, plošného podielu intermetalických fáz, resp. distribúcie fáz podľa veľkosti.
- Z uvedených pozorovaní vyplýva, že na charakter mikroštruktúry má pravdepodobne vplyv chemické zloženie zinkového kúpeľa. Vplyv teploty sa prejavil až nad 460 °C.

In the delivered bottom dross samples, the most frequently represented are particles sized from 0.964 µm to 120 µm. At observation of microstructures, the largest particle size reached 2,200 µm. The results of analyses obtained using the FIJI ImageJ software were also confirmed at the repeated preparation of metallographic samples, the aim of which was to improve the quality of metallographic surface. From the above mentioned information it is obvious that by adjusting the image using the Median function it was possible to remove the imperfections of metallographic section, respectively that FIJI ImageJ software allowed to conduct the analysis even with the use of imperfect images of samples.

CONCLUSION

The following conclusions have been drawn from the results of evaluation of bottom dross samples received:

- The chemical analysis determined the iron content within the range of 2.33 – 3.49 %. This means that the iron content was almost identical in all samples delivered.
- In the microstructure of the samples delivered, the presence of FeZn₁₃ intermetallic phases of various shapes and sizes and a zinc matrix were observed. Despite the fact that the evaluated microstructures of the samples delivered were very similar, certain differences were observed.
- Intermetallic particles are of various geometric shapes, most often rod-like.
- The effect of temperature on the character of the microstructure within a narrow interval of hot dip galvanizing temperatures (442 – 455°C) was not confirmed. The change in the microstructure and shape of particles was observed in the bottom dross sample coming from the kettle where the temperature of HDG process reached 460 °C. Intermetallic particles in this sample are almost spherically shaped. This sample also demonstrated higher ratio of intermetallic phases. Higher ratio of intermetallic phases may be related to the viscosity of zinc bath, which may affect the bottom dross removed from the kettle.
- The image analysis determined the surface ratio of phases, size of intermetallic particles and distribution of particles by size. The surface ratio of intermetallic phases in the samples delivered ranged from 44.17 % to 60.21 %.
- The size of the vast majority of particles varies from 0.964 µm to 120 µm. The largest particle size reached 2,200 µm.
- Samples originating from the same company operating HDG plants were similar not only in terms of their microstructure, but also in terms of the surface ratio of intermetallic phases, respectively the distribution of phases by size.
- From the observations above we can conclude that the character of the microstructure is probably affected by chemical composition of zinc bath. The influence of temperature was not observed below 460 °C.

Podakovanie

Príspevok vznikol za podpory Vedeckej grantovej agencie MŠVVaŠ a SAV (VEGA), v rámci riešenia grantovej úlohy č. 1/0442/17.

Acknowledgements

The paper was prepared under the support of the Scientific Grant Agency VEGA (the joint advisory body of the Minister of Education, Science, Research and Sports and an auxiliary body of the presidium of the Slovak Academy of Sciences (SAS)), within the scope of the VEGA grant project No. 1/0442/17.

Translated by: Překlady a tlumočení Hradilová

LITERATÚRA / REFERENCES:

- [1] KUKLÍK, V., KUDLÁČEK, J. (2014). Žárové zinkování, AČSZ, 2014, 208 s., ISBN 978-80-905298-2-3.
- [2] SVOBODA, J., KUDLÁČEK, J. (2018). Suitable pre-treatment of hot-dip zinc to increase the adhesion of organic coatings. *Manufacturing Technology*. 18(1), 135–139. ISSN 1213-2489.
- [3] GORDON, R. B. (2003). The characterization of technological zinc cycles, *Resources, Conservation and Recycling*, 39, 2003, p. 107–135.
- [4] BARAKAT, M. A. (2009). Removal of iron from hard zinc for production of refined zinc, *The Open Mineral Processing Journal*, 2009, 2, p. 12–16.
- [5] KOZŁOWSKI, J., LASKAVIEC, J. (2000). Refining alloy zinc-iron with intermetallic phases Zn_nFem by formation phases Al_nFem. *Intermetallics*, 2000, 8, p. 1439–1442.
- [6] VOURLIAS, G. et al (2007). Study of the structure of hot-dip galvanizing byproducts. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2007, 9, p. 2937–2942.
- [7] TRPČEVSKÁ, J. et al. (2012). Microscopical Evaluation of Hard Zinc Refining by Aluminium. *Manufacturing Technology*, 2012, 13, p. 264–267.
- [8] TRPČEVSKÁ, J. et al. (2010). Characterization of the bottom dross formed during batch hot-dip galvanizing and its refining, *Acta Metallurgica Slovaca*, 10, 2010, 3, p. 151–156.
- [9] BANKHEAD, P. (2014). Analyzing fluorescence microscopy images with ImageJ, Queen's University Belfast, p. 188.
- [10] ZBONČÁK, R., VOTRUBEC, V., ŠVEC, M. (2018). The alternative procedures of fiber volume ratio determination of long-fiber carbon-epoxy composites. *Manufacturing Technology*. 18(1), 160–164. ISSN 1213-2489.
- [11] COLLINS, T. J. (2007). ImageJ for microscopy. *Biotechniques*, 2007, 43, p. 25–30.
- [12] MATISCSÁK, M. (2016). Hodnotenie spodných sterov vznikajúcich v zinkovniach, Technická univerzita v Košiciach, Hlinícka fakulta, diplomová práca, s. 83.