



Universiteti Politeknik i Tiranës
Fakulteti i Inxhinierisë Matematike dhe Inxhinierisë Fizike
Departamenti i Inxhinierisë Fizike

STUDIMI I PROCESIT TË ZINKIMIT TERMİK TË ÇELIKUT

Disertanti

Udhëheqësit

Luan KOLA

Prof.Dr. Bashkim ZIBERI

Prof.Dr. Fatos KLOSI

Disertacion për mbrojtjen e gradës shkencore “Doktor i Shkencave”

Tiranë, 2016

Pjesa ekperimentale e punimi të paraqitur, është realizuar në laboratorin e Zelezarës, Shkup-Maqedoni në periudhën Qershor-Dhjetor 2015 dhe në Institutin e Shkencës së Materialeve, Universiteti Teknik Bergakademie Freiberg, Gjermani, në periudhën Tetor-Nëntor 2015. Vajtja dhe qëndrimi im në Gjermani u financua nga Shërbimi Gjerman për Këmbim Akademik (DAAD).

Tabela e përmbajtjes

ABSTRAKTI	I	
ABSTRACT	II	
HYRJE	IV	
KAPITULLI 1	ÇELIKU DHE PËRDORIMET E TIJ	6
1.1	Çeliku	6
1.1.1	Përkufizimi dhe përbërja	6
1.1.2	Cilësitë materiale	7
1.2	Dëmtimi nga Hidrogjeni	9
1.3	Veshjet dhe parandalimi i korrozionit	10
1.3.1	Frenuesit e korrozionit	10
KAPITULLI 2	PROCESI I GALVANIZIMIT NË TË NXEHTË (HDG)	13
2.1	Karakteristikat e Veshjes	14
2.2	Procesi HDG	14
2.2.1	Përgatitja e Sipërfaqes	14
2.3	Procesi i galvanizimit	16
2.3.1	Veshja e Galvanizuar	16
2.3.2	Trashësia e Veshjes	17
2.3.3	Pamja	18
2.3.4	Reflektiviteti e Sipërfaqes	19
2.3.5	Mbrojtja penguese	19
2.3.6	Mbrojtja katodike	20
2.3.7	Shtresa e Zinkut	20
2.4	Sa kushton HDG?	21
2.5	Çfarë është zinku?	22
KAPITULLI 3	METODAT EKSPERIMENTALE	23
3.1	Objektivat	23
3.2	Përgatitja e Kampionëve	23
3.3	Klasifikimi ndërkombëtar HDG (Hot Dip Galvanizing)	24
3.4	Një informacion i përgjithshëm mbi çelikun e zinkuar termikisht	25
3.5	Difuzioni ne metale	26
3.6	Faktorët që ndikojnë në formimin e kampionëve	31
3.7	Faktorët që ndikojnë	31

3.7.1	Varësia e procesit të zinkimit nga elementët përbërës të çelikut	31
3.7.2	Varësia e procesit të zinkimit nga temperatura.....	31
3.7.3	Varësia e procesit të zinkimit nga koha e zhytjes	31
3.7.4	Varësia e procesit të zinkimit nga përmbajtja e enës me zink.....	31
3.8	Metodat e analizës së kampionëve	32
3.8.1	Metodat Optike.....	32
3.8.2	Mikroskopia Elektronike	32
3.8.3	Matja e mikrofortësisë.....	33
3.8.4	Difraksioni i Rrezeve X (XRD).....	34
3.8.5	EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis).....	34
KAPITULLI 4	REZULTATET EKSPERIMENTALE	35
4.1	Mikroskopia Optike.....	35
4.1.1	Parimet e Formimit të imazhit	35
4.2	Mikroskopia elektronike me skanim (SEM)	46
4.2.1	Përgatitja e kampionit.....	47
4.3	Matja e mikrofortësisë.....	52
4.3.1	Çfarë është fortësia.....	52
4.3.2	Matja e Fortësisë.....	52
4.3.3	Testi Vickers i Fortësisë	52
4.3.4	Testi i Mikrofortësisë	53
4.3.5	Gjurmëzimi Vickers me Gjurmëzuesin prej Diamanti në formë Piramide	53
4.3.6	Trashësia e kampionëve në funksion të kohës	54
4.3.7	Trashësia në funksion të temperaturës	58
4.4	Difraksioni i Rrezeve X (XRD).....	63
4.4.1	Analiza XRD të evoluimit të fazës në shtresën e veshjes Zn-Fe	64
4.5	EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) Spektroskopia e shpërndarjes së energjisë së rrezeve X	71
4.5.1	Parimet e EDAX	72
4.6	Spektroskopia fotometrike	80
KAPITULLI 5	DISKUTIMI I REZULTATEVE	86
5.1	Analizë e veshjes dhe sipërfaqes së çelikut të galvanizuar në të nxehtë	86
5.2	Mikrostruktura e veshjeve	87
5.3	Fundi i sipërfaqes	87
5.4	Studimi i trashësisë në lidhjen Zink-Hekur.....	88

5.5	Formimi i Fazës Ndërmetalike Gjatë Trajtimet Termik	89
5.6	Efekti i temperaturës së vaskave të zinkut dhe kohës së zhytjes në morfologjinë, teksturën dhe sjelljen korrozive të veshjeve të prodhuara me HDG.	93
5.7	Çlirimi i hekurit dhe elementëve të tjerë të lidhur rritet me rritjen e fluksit difuzues	94
PËRFUNDIME DHE REKOMANDIME		99
KAPITULLI 7	LITERATURA	101

Abstrakti

Çeliku është një nga materialet më të përdorur për qëllime shtëpiake dhe aplikime industriale për shkak të vetive të tij ekselente. Një nga dobësitë e çelikut është korrozioni dhe dobësimi i tij. Për shkak të këtyre disavantazheve, janë adoptuar shumë metoda mbrojtjeje për të përmirësuar jetëgjatësinë e shërbimit të çelikut kundrejt korrozionit dhe dobësimit të tij. Ndër këto metoda, ajo e galvanizimit me shtresa të holla metalike sipas interesave të ndryshme është një nga më të përdorurat. Interesi për shtresat e zinkut për mbrojtjen e çelikut është shumë i madh në projekte dhe industritë inxhinierike. Studimi i stabilitetit të këtyre veshjeve dhe i vetive të tyre sipërfaqësore është shumë i rëndësishëm për përdorimin e tyre për aplikime mjedisore. Zinku përdoret gjerësisht si veshje metalike mbi sipërfaqen e çelikut për ta mbrojtur atë nga korrozioni dhe shtresëzimi i Zinkut mund të përftohet nga procese të ndryshme. Shumë studime janë kryer për të kuptuar karakteristikat e procesit të depozitimit të Zinkut. Është gjetur që karakteristikat e shtresës së depozituar varen nga koha dhe temperatura e depozitimit, përbërja e banjës dhe aditivët. Faza dhe mikrostruktura e sipërfaqes së shtresës së depozituar të Zinkut është një karakteristikë tjetër e rëndësishme e cila kontrollon rezistencën korrozive dhe vetitë e tjera mekanike. Megjithatë vetitë korrozive janë shumë të ndjeshme ndaj johomogjenitetit të sipërfaqes dhe veçimit të shtresës së depozituar. Zinkim termik të çelikut do të quajmë procesin e krijimit të shtresave prej zinku mbi sipërfaqen e çelikut, kur ky i fundit zhytet në një enë me zink të shkrirë. Gjatë zhytjes së kampionëve në tretësirën e zinkut, në temperatura të larta dhe kohë të ndryshme si dhe si rezultat i koncentrimëve të ndryshme të substancave që bashkëveprojnë, shkaktohet një reaksion difuzioni mes çelikut dhe kësaj tretësire. Gjatë formimit të kampionëve çelik-zink kanë ndikim disa faktorë si: elementët përbërës të çelikut, kohëzgjatja e reaksionit në shkrirje, temperatura e shkrirjes, elementët përbërës në shkrirje, përbërja fazore e çelikut dhe topografia e sipërfaqes së çelikut. Përgatitja e kampionëve është bërë me metodën e zinkimit termik (zinkimi në të nxehtë). Procesi i zinkimit në të nxehtë, teknikisht klasifikohet si proces i trajtimit sipërfaqësor. Në këtë rast, sipërfaqet e brendshme dhe të jashtme të objekteve prej çeliku vishen me një shtresë mbrojtëse prej metali zink, i cili mbron produktet prej çeliku nga ndryshkja dhe gërryerja (korrozioni).

Fazat e procesit: Larja nga mbetjet yndyrore (Vaska e Heqjes së Vajrave), Larja nga mbetjet toksike (Vaska e Zhveshjes nga Oksidet), Larja me ujë (Vaskë H₂O), Fluksimi/Trajtimi me kripëra (Vaska e Fluksit), Tharja dhe Parangrohja (Furra e Tharjes), Zinkimi (Furra e Zinkimit), Ftohja dhe normalizimi. Larja nga mbetjet yndyrore/Degreasing – Detergjentë me natyrë acide/Larës industrialë të fuqishëm me reagim të shpejtë. Substanca bazë është Acid Fosforik dhe Amina. Larja nga mbetjet okside/Pickling – Vaska me tretësirë acidi klorhidrik. Fluksimi/Trajtimi me kripëra – Flux Klorur Amoni dhe Klorur Zinku. Përbërja e shtresës të depozituar influencohet nga parametrat e kontrollit të banjës. Rritja e temperaturës rregullon arranzhimin uniform të kristaleve duke rezultuar në një depozitim granulash fine të demonstruar në një bashkërritje kristaline. Nga pamjet e mikroskopise optike observohet që shtresa e Zinkut adheron shumë mirë me shtresën e brendshme të Zinkut duke e mbrojtur atë më shumë nga korrozioni. Nga vëzhgimi i prerjes tërthore të kampionëve të prodhuar në temperatura nga 442-450°C observohet që shtresa e Zinkut e mbulon plotësisht substratin.

Natyrë e rritjes kristaline tregon një depozitim më kokërrmadh me dimension jouniform granulash në temperaturën 442⁰C duke kaluar në një orientim më të rregullt në temperaturën 452⁰C. Veshja e çelikut me shtresë Zinku është kryer duke përdorur metodën e galvanizimit në të nxehtë. Kampionët e përdorur kanë pastërti prej mbi 95% Fe. Përqindja e Silicit ka variuar ndërmjet 0.15% deri në 0.25%, duke treguar që trashësia e shtresës së Zinkut duhej të rritej ngadalë me kohën e zhytjes. Rezultatet tregojnë një rritje të trashësisë së shtresës së Zinkut me rritjen e temperaturës. Të dhënat e profilizimit të fortësisë të përfutuara për të gjithë kampionët tregojnë mesatarisht një rritje të dukshme. Janë llogaritur vlerat mesatare të mikrofortësisë për të gjithë kampionët, vlera më e lartë prej 70 HV5 i kushtohet thellësisë së depozitimit të zinkut në kampion. Ky përmirësim i fortësisë i atribuohet formimit të vetive adezive mbi substrat. Trashësia e shtresës së depozituar rritet me rritjen e temperaturës së banjës nga 442 °C është 105 µm dhe arrin vlerën maksimale në temperaturën 452 °C prej pothuaj 450 µm. Shtresa e Zinkut e mbulon plotësisht sipërfaqen. Megjithatë observohen papastërti që ndërpresin shtresën e Zinkut si dhe sipërfaqe mbi të cilat mund të zhvillohet korrozioni i materialit veshës.

Abstract

Steel is one of the most used materials in the household and industrial applications and this is due to its excellent properties. One of the disadvantages of the steel is its corrosion and softness. Because of this disadvantage, various protective methods are adopted for the improvement of its time of usage, against the corrosion and softening. Among these methods, that of galvanization with fine metallic layers, in accordance with the special needs, is one of the most frequent one. The use of zinc layers in protecting steel is of great interest in many engineering applications and designs. The study of the stability of these coating layers and of their surface properties is very important for their use in environmental applications. Zinc is widely used as a metallic coating of the surface of the steel, to protect it against corrosion and the zinc layers can be obtained by different processes. A lot of studies have been carried out to better understand the characteristics of the zinc deposition process. It was found that the characteristics of the deposited layer are depending on the time and temperature of deposition and on the content of the bath and additives as well. The phase and the microstructure of the surface of the zinc deposited layer is another important characteristic which controls the grain resistance and some other mechanic properties. However, the grain properties are very sensitive to the in homogeneity of the surface and the precipitation of the deposited layer. Thermal galvanization of the steel is the process of the growth of the zinc layers upon the surface of the steel, when this latter one is dipped in a container filled with melted zinc. During the dipping of the samples in the zinc solution, in high temperatures and different times and as a result of different concentrations of the interacting substances, a diffusion reaction is occurring between the steel and this solution. There are some factors which can affect the preparation of the steel-zinc samples: the elemental contents of steel, the time duration of the reaction in the melt, the temperature of the melt, the elemental contents of the melt, the phase content of the steel and the topography of the surface of the steel. The samples are prepared using the method of thermal galvanization (hot galvanization). The process of hot galvanization, technically is classified as a process of surface treatment. In this

case, the inner and the outer surfaces of the objects made of steel, are coated with a protective layer of metallic zinc, which is able to protect these steel products from rusting and corrosion.

The stages of the process: Washing up the oil waste (Oil Removing Bath), Washing up the oxide waste (Oxides Removing Bath), Washing up with water (H_2O Bath), Fluxing/Salt treatment (Flux Bath), Dry and Preheating (Dry Oven), Galvanization (Galvanization Oven), Cooling and normalization. Washing up the oil waste/ Degreasing-Acidic Detergents/ Powerful industrial washers with fast reaction. The base substance is an Phosphoric Acid and Amina. Washing up the oxide waste/Pickling – A bath with an hydrochloric acid solution. Fluxing/Salt treatment – Ammonium Chloride and Zinc Chloride. The content of the deposited layer is affected by the controlling parameters of the bath. The temperature increase controls the uniform arrangement of the crystals which leads to a fine grain deposition, which is shown up in a crystalline growth. From the light microscopy it is observed that the zinc layer is very well adhering with the inner layer of zinc and doing so, it is improving its protection against corrosion. By observing the cross section of the samples produced in the temperature range $442-445^{\circ}C$, one can see that the zinc layer totally covers the substrate. The crystalline growth behavior shows a more coarse deposition with some nonuniform grain sizes in the temperature $442^{\circ}C$ and then going to a more ordered arrangement in the temperature $452^{\circ}C$. The coating of the steel with the zinc layer is carried out using hot dip galvanization method. The used samples have an purity more that 95% Fe. The percentage of Si has varied in the range 0.15% - 0.25%, showing that the zinc layer thickness is slowly increased with dipping time. The results show an increase in the zinc layer thickness with temperature. The hardness data for all the samples show an considerable increase on average. The average values of the microhardnes for all the samples are calculated and the highest value of 70 HV5 corresponds to the depth of zinc deposition in the sample. This hardness improvement is attributed to the formation of the adhesive properties upon substrate. The thickness of the deposited layer is increasing with the bath temperature: at $442^{\circ}C$ it is $105\ \mu m$ and it gets its maximal value of almost $450\ \mu m$ at $452^{\circ}C$. The zinc layer covers totally the surface. However, there are seen some impurities which interrupt the zinc layer and some surfaces, upon which the corrosion of the coating material may be developed.

Hyrje

Çeliku falë vetive të tij shumë të mira gjen përdorim në të gjithë fushat e ndërtimit dhe aplikime të tjera për shkak të rezistencës së lartë në tërheqje dhe kosto të ulët. Duke qenë se është një metal që oksidohet shpejtë, ai është i rrishtuar ndaj veprimit të agjentëve atmosferik. Oksidimi që ndodh për shkak të veprimit të lagështirës, ajrit dhe elementëve të tjerë i shkakton çelikut shkurtimin e jetëgjatësisë së tij. Për të ndihmuar në mbrojtjen nga dëmtimi prej faktorëve atmosferikë dhe elementëve të ndryshëm kimikë, çeliku vishet me metale më pak fisnikë. Dëmtimi i çelikut nga këta elementë do të quhet brejtje ose korrozion. Korrozioni i çelikut është i pashmangshëm nëse nuk e mbrojmë nga këta agjentë. Një frenues i korrozionit i tretur në ujë redukton veprimin galvanik duke e bërë metalin pasiv ose duke siguruar një film izolator në anodë, katodë ose tek të dyja. Pigmentet frenuese në mbushësit e bojës janë frenues të mirë me përjashtim të rastit kur ata shpërbëhen duke lënë vrima në shtresën e bojës. Shumica e mbushësve të bojës përmbajnë pigmente frenuese të tretshëm të tillë si kromat zinku, që ndërveprojnë me substratin e çelikut për të formuar kripën e hekurit. Shumë pigmente të reja janë shtuar në industrinë e bojës të tilla si fosfosilikati i zinkut dhe shtresat e zinkut. Zinku është ndër metalet që është mbrojtës shumë i mirë i substratit të çelikut, duke qenë se zinku është një element më rezistent ndaj veprimeve gërryese dhe brejtëse të elementëve atmosferik dhe meqenëse gjendet me shumicë në koren e tokës dhe se kostoja e tij është e ulët.

Një ndër metodat më të përdorura për veshjen e çelikut me shtresë zinku është ajo e zhytjes së çelikut në vaskat me zink të shkrirë ose hot dip galvanizing. Procesi i galvanizimit të çelikut është pjesë integrale e sektorit të ndërtimit dhe infrastrukturës. Me metodën e zinkimit termik të çelikut marrim një material shumë herë më të mirë për përdorim afatgjatë dhe në kushte të ndryshme sipas nevojave.

Vetitë mekanike të shtresimit të Zinkut, përbërja kimike e shtresës Zn, ndërshtresës Fe-Zn dhe i teksturës janë qëllimi i këtij kërkimi. Studimi është kryer për një grup kampionësh gjithsej 25, të cilët janë prodhuar në temperaturat nga 442⁰C -452⁰C, për kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë nga 4min – 20 min. Për studimin morfologjisë së sipërfaqes, teksturës, përbërjes fazore dhe kimike të kampionëve janë përdorur Mikroskopia Elektronike me Skanim(SEM), Mikroskopi me Dritë(OM), Matja e mikrofortësisë me anë të metodës Vikers, Edax, XRD, Spektroskopia Fotometrike dhe difuzioni Intermetalik Fe-Zn.

Në kapitullin 1 përshkruhen teorikisht parimi i prodhimit të çelikut si dhe jepet mënyra e mbrojtjes së çelikut nga korrozioni.

Në kapitullin 2 sqarohen me hollësi historiku i mbrojtjes si dhe gjitha etapat e procesit të zinkimit termik të çelikut. Përvoja ndërkombëtare si dhe teknologjia e përdorur ndër vite. Gjithashtu në këtë kapitull jepen hollësi lidhur me zinkun, efikasitetin e tij në përdorimin e tij në procesin e zinkimit si dhe kostot e prodhimit.

Në kapitullin 3 janë përshkruar metodat e studimit, etapat dhe mënyrat e përgatitjes së kampionëve të çelikut për zinkim. Faktorët që ndikojnë në procesin e zinkimit termik si;

Temperatura, koha e zhytjes, elementët përbërës në vaskën me zink të shkrirë, sipërfaqja e çelikut etj. Në këtë kapitull përshkruhen metodat e përdorura për studimin e lidhjes Fe-Zn, si dhe avantazhet e njërës metodë ndaj tjetrës.

Në kapitullin 4 gjendet pjesa eksperimentale të gjitha metodat e përdorura për studim siç janë; Mikroskopia optike e shtresimit të Zn mbi substratin e çelikut ku është bërë dhe dallimi i fazave. Mikroskopia Elektronike me Skanim me anë të së cilës është studiuar morfologjia e sipërfaqes. Mikrofortësia e shtresës dhe ndërshtresës Fe-Zn. Me anë të Rrezatimit të Rrezeve X (XRD) –spektroskopisë fotometrike dhe EDAX është përcaktuar përbërja kimike dhe fazore.

Kapitulli 5 përmban Diskutimet, ku nga krahasimi i metodave të ndryshme të përdorura për studimin e proceseve Fiziko-Kimike të zinkimit termik të çelikut janë nxjerrë konkluzione të cilat përkojnë më praktikën kombëtare e ndërkombëtare të procesit të mbrojtjes së çelikut me anë të shtresimeve sa më optimal, duke zbatuar me korrektësi të gjithë hapat që çojnë në një mbrojtje sa më të mirë.

Në kapitullin 6 paraqiten Përfundimet dhe Rekomandimet e dala nga studimi i vetive të shtresës mbrojtëse. Nga studimet e kryera dalin qartë problemet e procesit të zinkimit termik të fabrikës ku janë përgatitur kampionët për studim siç janë shtresimi deri në 500µm dhe përmbajtja e lartë e bakrit në çelik. Gjithashtu në këtë studim është evidentuar dhe prania e lartë e elementëve shoqërues në vaskën me zink të cilët janë pengesë për krijimin e shtresave mbrojtëse kompakte. Prania e këtyre elementëve shkakton defekte dhe plasaritje të ndryshme të cilat ndikojnë në uniformitetin dhe pastërtinë e sipërfaqes mbrojtëse me Zn dhe ndërfaqes Fe-Zn. Këto papastërti që përfaqësojnë disa elementë të padëshirueshëm si silici, hidrogjeni, oksigjeni etj, rrisin mundësinë për korrozion të substratit të çelikut e për rjedhojë ulin jëtëgjatësinë e konstruksioneve. Gjitha këto probleme të verifikuara kanë kostot e tyre për ndërtuesit të cilët përdorin këtë teknologji si dhe e bën zinkimin termik të çelikut jo të favorshëm për përdorim në ndërtim. Prandaj kërkohet nga prodhuesi përmirësim i fazave të procesit të pastrimit dhe të zinkimit të çelikut.

Kapitulli 1 Çeliku dhe përdorimet e tij

1.1 Çeliku

Çeliku është një aliazh i hekurit me elementë të tjerë, kryesisht karbon, i përdorur gjerësisht në ndërtim dhe aplikime të tjera, për shkak të rezistencës së lartë në tërheqje dhe kostos së ulët. Baza e metalit, hekuri, është në gjendje të marrë dy forma kristaline, BCC dhe FCC, në varësi të temperaturës së tij. Është ndërveprimi i këtyre alotropeve me elementët që lidhen, kryesisht karboni, që i jep çelikut dhe hekurit gamën e cilësive të tyre unike. Në lidhjet BCC ka një atom shtesë hekur në qendrën e secilit kub, ndërsa në lidhjet FCC ka një atom hekur në qendër të secilës prej gjashtë faqeve të kubit. Karboni dhe elementët e tjerë veprojnë si agjentë ngurtësues që pengojnë lëvizjen e zhvendosjes që ndodh në rrjetat e atomeve të hekurit. Karboni mund të kontribuojë deri në 2.1% të peshës në aliazhe tipike të çelikut. Ndryshimi i sasisë së elementëve që lidhen, prania e tyre në çelik qoftë si elementë të tretur, apo si faza të precipituar vonon lëvizjen e atyre zhvendosjeve që e bëjnë hekurin krahasimisht të butë dhe të dobët dhe, që këtej, kontrollon cilësitë e tij si fortësia, butësia, rezistenca në tërheqje në çelikon e prodhuar. Rezistenca në tërheqje e çelikut krahasuar me hekurin e pastër është e mundshme vetëm falë butësisë së hekurit, të cilën ai e ka me tepri. Mëgjithëse çeliku është prodhuar në furrat metalpunuëse për mijëra vite, pas zbulimit të metodave më efikente të prodhimit në shekullin e XVII me prodhimin e çelikut në fletë dhe më vonë çelikut me forma të ndryshme, përdorimi i tij u përhap jashtëzakonisht shumë. Me zbulimin e procesit Bessemer në mesin e shekullit të XIX filloi një erë e re e prodhimit masiv të çelikut. Kjo u pasua nga procesi Siemens-Martin dhe më vonë nga procesi Gilchrist-Thoma, që e përsosën cilësinë e çelikut. Me futjen e tyre, çeliku i butë u zëvendësua nga hekuri i përpunuar. Përmirësimet e mëtejshme në proces, si prodhimi i çelikut me oksigjen bazë (BOS), zëvendësoi gjerësisht metodat e mëhershme duke i ulur më tej kostot e prodhimit dhe duke rritur cilësinë e produktit. Sot, çeliku është një nga materialet më të zakonshme në botë, me më shumë se 1.3 bilion ton të prodhuar çdo vit. Ai është një komponent i rëndësishëm në ndërtesa, infrastrukturë, instrumenta, anije, automjete, makineri, aplikacione dhe armë. Çeliku modern identifikohet përgjithësisht nga gradë të ndryshme të përkufizuara nga organizatat e standardeve të klasifikuara.

1.1.1 Përkufizimi dhe përbërja

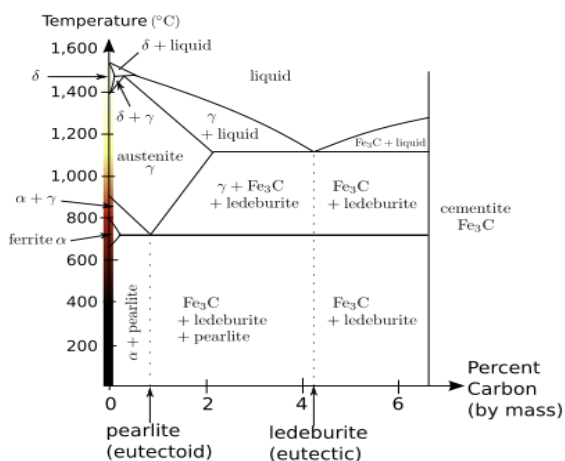
Emri çelik buron nga kallëzuesori proto-gjermanik *stakhlijan* (i bërë me çelik), që i referohet *stakhla* (qëndrimi i fortë) [13]. Prania e karbonit në çelik varion ndërmjet 0.002% dhe 2.1% e peshës së aliazheve Fe-C. Këto vlera variojnë në varësi të elementëve në lidhje si mangani, kromi, nikeli, hekuri, volframi, karboni etj. Në thelb, çeliku është një aliazh Fe-C që nuk kalon përmes reaksionit të ngopjes maksimale. Përkundrazi, hekuri i derdhur kalon nëpër këtë reaksion. Përmbajtja shumë e ulët e karbonit e lë hekurin (e pastër) në një gjendje mjaft të butë, të përkulshëm dhe të dobët. Nëse përqindja e karbonit është më e lartë se ajo e çelikut prodhon një aliazh, që zakonisht quhet *pig iron*, që është i brishtë (i palakueshëm) [15]. Ndërsa hekuri i lidhur me karbonin quhet çelik karboni, çeliku i përzier është çelik të cilit i janë shtuar qëllimisht elementë të tjerë në lidhje për të modifikuar karakteristikat e çelikut. Elementë që zakonisht përzihen me çelikon përfshijnë manganin, nikelin, kromin,

molibidenin, borin, titanin, vanadiumin, kobaltin, niobin [11]. Edhe elementët shtesë janë të rëndësishëm në çelik: fosfori, sulfuri, silikoni dhe gjurmë oksigjeni, nitrogjeni dhe bakri, që përgjithësisht konsiderohen të padëshirueshme. Aliazhet me përmbajtje karboni më të lartë se 2.1%, në varësi të përmbajtjes së elementëve të tjerë dhe mundësisht edhe të përpunimit, njihet si hekur i derdhur. Hekuri i derdhur nuk është i përkulshëm as në të nxehtë, por mund t'i jepet formë duke e derdhur meqë ka një pikë shkrirjeje më të ulët sesa çeliku dhe zotëron cilësi të mira derdhshmërie [11]. Përbërje të caktuara të hekurit të derdhur mund të trajtohen në të nxehtë pas derdhjes për të prodhuar hekur të përkulshëm ose objekte prej hekuri të butë, duke ruajtur cilësitë e shkrirjes dhe derdhjes. çeliku është gjithashtu i dallueshëm nga hekuri i përpunuar (tashmë gjerësisht i nxjerrë nga përpunimi), i cili mund të përmbajë një sasi të vogël karboni por sasi të mëdha skorjeje.

1.1.2 Cilësitë materiale

Hekuri gjendet zakonisht në koren e tokës në formën e një minerali, zakonisht oksid hekuri, si magnetit, hematit etj. Hekur nxirret nga minerali i hekurit duke hequr oksigjenin përmes kombinimit me një partner kimik të preferuar si karboni që humbet në atmosferë si dioksid karboni. Ky proces, i njohur si shkrirja, u aplikua fillimisht ndaj metaleve me pikë shkrirjeje të ulët, si kallaj, që shkrin në rreth 250°C, bakër, që shkrin në rreth 1,100°C dhe kombinime si bronxi i cili është në më pak se 1,083°C. Krahasuar me ta, hekuri i derdhur shkrin në afro 1,375°C. Sasi të vogla të hekurit përpunoheshin në lashtësi në gjendje të fortë, duke nxehur mineralin e zhytur në zjarrin e qymyrdurit dhe duke e bashkuar me anë të një çekiçi, duke nxjerrë jashtë papastërtitë. Me kujdes, përmbajtja e karbonit mund të kontrollohej duke e lëvizur përreth zjarrit.

Diagrama fazore hekur-karbon



Të gjitha këto temperatura mund të arriheshin me metoda antike që janë përdorur që në epokën e bronzit. Meqë shkalla e oksidimit të hekurit rritet të mënyrë të shpejtë përtej 800°C, është e rëndësishme që përpunimi të ndodhë në një mjedis me nivel të ulët oksigjeni. Ndryshe nga bakri dhe kallaji, hekuri i lëngshëm apo i ngurtë e shpërbën karbonin në mënyrë mjaft të lehtë. Metoda e përpunimit, duke përdorur karbonin për të reduktuar oksidet e hekurit, rezulton në një aliazh që mban shumë karbon për t'u quajtur çelik. Teprica e karbonit dhe papastërtitë e tjera largohen në hapin vijues. Materiale të tjera shpesh i shtohen përzierjes Fe-

C për të prodhuar çelik me cilësi të dëshiruara. Nikeli dhe mangani në çelik shtojnë rezistencën dhe e bëjnë më të qëndrueshme formën austenite të tretësirës Fe-C, kromi rrit fortësinë dhe temperaturën e shkrirjes, ndërsa vanadiumi gjithashtu shton fortësinë ndërsa e bën hekurin më elastik [12]. Për të penguar korrozionin, çelikut i shtohet të paktën 11% krom, me qëllim që në sipërfaqen e metalit të formohet një oksid i fortë: ky njihet si çeliku i pandryshkshëm. Volframi ndërhyr me formimin e çimentimit, duke lejuar martensitin të formojë në mënyrë preferenciale në shkallë ftohjeje më të ngadalta. Në anën tjetër, sulfuri, azoti dhe fosfori e bëjnë çelikut më të brishtë, kështu që këto elementë që gjenden zakonisht duhet të largohen nga shkrirja e çelikut gjatë përpunimit [12]. Densiteti i çelikut varion bazuar në përbërësit e aliazhit por zakonisht luhetet ndërmjet 7,750 dhe 8,050 kg/m³, ose 7.75 dhe 8.05 g/cm³ [14]. Edhe në një gamë të ngushtë përqëndrimesh të përzierjeve të karbonit dhe hekurit që prodhojnë hekurin, mund të formohen një numër strukturash të ndryshme metalurgjike me cilësi shumë të ndryshme. Të kuptuarit e këtyre cilësive është thelbësor për të prodhuar çelik cilësor. Në temperaturë dhome, forma më e qëndrueshme e hekurit të pastër është struktura BCC e quajtur hekuri alfa ose α -hekur. Ky është një metal mjaft i butë që mund të shpërbëjë vetëm një përqëndrim të vogël karboni, jo më të lartë se 0.005% në 0°C dhe 0,021% në 723°C. Përfshirja e karbonit në alfa hekur quhet ferrit. Në temperaturën 910°C hekuri i pastër transformohet në një strukturë FCC, të quajtur gama hekur ose γ -hekur. Përfshirja e karbonit në gama hekur quhet austenit. Struktura FCC e austeniteve mund të shpërbëjë shumë karbon, deri në nivelin 2.1% [16] (38 herë më shumë se ferritet) karbon në 1,148°C, që reflekton përmbajtjen maksimale të karbonit, përtej të cilit gjendet hekuri i derdhur [17]. Kur karboni del nga tretësira me hekurin ai formon një material shumë të brishtë të quajtur çimentit. Kur çelikut me përmbajtje karboni saktësisht 0.8% (e njohur si çelik eutektik) ftohen, faza austenitike FCC e përzierjes tenton të rikthehet në fazën ferrite (BCC). Karboni nuk përshtatet brenda strukturave austenike FCC, duke rezultuar në një tepricë karboni. Një mënyrë për të larguar karbonin nga austeniti është që ai të precipitojë nga tretësira si çimentit, duke lënë pas tij një fazë të afërt të hekurit BCC të quajtur ferrit, i cili është në gjendje të mbajë karbonin në tretësirë. Që të dy, si ferriti ashtu edhe çimentiti, precipitojnë njëkohësisht duke prodhuar një strukturë të shtresuar të quajtur perilit. Në një përbërje hipereutektoide (me përmbajtje karboni më të lartë se 0.8%) fillimisht do të precipitojë karboni ndërsa prani të mëdha të çimentitit në afërsi të grimcave austenite dhe kur përbërja e mbetur të jete eutektoid, formohet struktura perilite. Për çelikut që kanë më pak se 0.8% karbon (hipoeutektoid), ferriti do të formohet i pari gjersa përbërja e mbetur të arrijë nivelin 0.8%, pikë në të cilën formohet struktura perilite. Në afërsi nuk do të formohen prani të larta të çimentitit [17]. Sa më sipër supozon se procesi i ftohjes është shumë i ngadaltë, çka jep kohë të mjaftueshme që karboni të migrojë. Ndërsa norma e ftohjes rritet, karboni do të ketë më pak kohë për të migruar që të formojë karbidin në afërsi të grimcave, por do të ketë gjithnjë e më shumë sasi të perilitëve të një strukturë gjithnjë e më të përsosur në brendësi të grimcave. Që këtë, karbiti është i shpërndarë më shumë dhe parandalon rrëshkitjen drejt defekteve në brendësi të atyre grimcave, çka rezulton në fortësimin e çelikut. Në shkallë shumë të larta ftohjeje produkt i shuarjes, karboni nuk ka kohë të migrojë por izolohet në brendësi të austenitit FCC dhe formon martensitin. Martensiti është një formë e tensionuar e mbingopur e karbonit dhe hekurit dhe është jashtëzakonisht i fortë por i brishtë. Në varësi të përmbajtjes së karbonit, faza martensitike merr forma të ndryshme. Nën nivelet 0.2% të

karbonit, ajo merr formën e një kristali ferriti BCC, por në nivele më të larta karboni ajo fiton një strukturë tetragonale BCT. Nuk ka energji termale aktivizimi për transformimin nga austeniti në martensit. Për më tepër, nuk ndodh ndonjë ndryshimi në përbërje, kështu që atomet ruajnë përgjithësisht fqinjësi të njëjtë [17]. Martensiti ka një densitet më të ulët sesa austeniti, për pasojë transformimi ndërmjet tyre rezulton në ndryshim vëllimi. Në këtë rast, ndodh zgjerimi. Tensionet e brendshme nga ky zgjerim përgjithësisht marrin formën e shtypjes mbi kristalet e martensitit dhe tensioni mbi ferritin e mbetur, me një shkallë të konsiderueshme largimi në të dy përbërësit. Nëse shuarja realizohet në mënyrë të gabuar, tensionet e brendshme mund të bëjnë që një pjesë të copëtohet ndërsa ftohet. Më në fund, ato shkaktojnë ngurtësime të brendshme dhe parregullsi të tjera mikroskopike. Është normale që të formohen plasaritje gjatë ftohjes, kur çeliku ftohet me ujë, edhe pse mund të mos jenë gjithmonë të dallueshme. Kur hekuri shkrihet nga metali i tij, ai përmban më shumë karbon se nivelet e dëshirueshme. Për t'u bërë çelik, ai duhet të ripërpunohet për të reduktuar karbonin në shkallën e duhur, pikë në të cilën mund të shtohen elementë të tjerë. Në të shkuarën, punishte të çelikut derdhnin produktin e hekurit bruto në kallëpe që ruheshin derisa të përdorreshin në procese të mëtejshme përpunimi që jepnin produktin e përfunduar. Në fasilitetet moderne, produkti fillestar është shumë afër përbërjes finale dhe hidhet vazhdimisht në pllaka të gjata, pritët dhe i jepet formë në shufra, prerje dhe trajtohet në të nxehtë për të prodhuar një produkt përfundimtar. Sot, vetëm një pjesë e vogël derdhet në kallëpe. Afërsisht 96% e çelikut derdhet, ndërsa 4% prodhohet si kallëp [17].

1.2 Dëmtimi nga Hidrogjeni

Termi dëmtim nga hidrogjeni është përdorur për të treguar një numër procesesh në metale nga të cilët kapaciteti bartës i metalit reduktohet për shkak të prezencës së hidrogjenit, shpesh në kombinim me streset në tërheqje të aplikuara apo të mbetura. Edhe pse shfaqet me shpesh tek karboni dhe përlidhjet e ulëta të çeliqueve, shumë metale dhe përlidhje janë të ndjeshme ndaj dëmtimit nga hidrogjeni. Dëmtimi nga hidrogjeni në një formë apo një tjetër mund të kufizojë përdorimin e disa materialeve. Meqënëse hidrogjeni është një prej elementeve shoqërues dhe present gjatë prodhimit, procesimit, dhe shërbimit të metaleve, dëmtimi nga hidrogjeni mund të zhvillohet në një sërë mjedisesh dhe rrethanash. Ndërveprimi midis hidrogjenit dhe metaleve mund të rezultojë në formimin e solucionëve solide të hidrogjenit në metale, hidrogjenit molekular, produkteve të gazta që janë formuar nga reaksioni midis hidrogjenit dhe elementeve që ndërtojnë lidhjen, dhe hidridet. Varur nga tipi i bashkëveprimit hidrogjen/metal, dëmtimi nga hidrogjeni i metalit shfaqet në disa mënyra. Llojet specifike të dëmtimit nga hidrogjeni, disa prej të cilëve shfaqen vetëm në përlidhjet specifike nën kushte të ndryshme përfshijnë:

- **Thyerja e hidrogjenit:** Ndodh më shpesh në çelike me fortësi të lartë, kryesisht çelike të kalitur e të temperuar dhe çeliket fortësisht të precipituar, me rezistencë në tërheqje më të madhe se rreth 1034 MPa. Hidrogjen sulfid është mjedisi kryesor i thyerjes.
- **Fluskat e induktuara nga hidrogjeni:** zakonisht iu referohemi si plasaritje të induktuara nga hidrogjeni (HIC), shfaqen në çeliket më pak të fortë, me rezistencë në tërheqje më pak se rreth 500MPa. Gypat e çelikut në mjedise gazore të lagësht janë të ndjeshëm ndaj HIC.

- **Plasaritje nga precipitimi i hidrogjenit të brendshëm:** Shembujt përfshijnë thyerje, shtresa, dhe sytë e peshkut të gjendur në farkëtimin e çelikut, saldimet dhe derdhjet, etj. Gjatë ftohjes nga shkrirja, hidrogjeni difuzion dhe precipiton në boshllëqe dhe në ndërprerje. Depërtimi i hidrogjenit është një formë e dëmtimit nga hidrogjeni, në presion të lartë dhe temperaturë të lartë. Formimi i hidrideve shfaqet kur hidrogjeni i tepërt kapet gjatë shkrirjes ose saldimet të titanit, zirkonit, uranimit etj. Grimcat hidride shkaktojnë humbje domethënëse në fortësi dhe humbje të mëdha në butësi dhe rezistencë. Faktorët primarë që kontrollojnë dëmtimin nga hidrogjeni janë materiali, shformimi dhe mjedisi. Dëmtimi nga hidrogjeni mundet që shpesh të parandalohet duke përdorur material më rezistent, duke ndryshuar proceset e prodhimit, modifikimit të dizajnit në shformime më të ulëta, ose ndryshim i mjedisit. Mund të përdoren frenuesit dhe trajtimet post procesit të pjekjes. Pjekja e pjesëve të çelikut të fortë redukton mundësinë e thyerjes/dëmtimit nga hidrogjeni.

1.3 Veshjet dhe parandalimi i korrozionit

Trajtimet sipërfaqësore, dhe në veshje të veçanta mbrojtëse, janë përdorur gjerësisht për të kontrolluar korrozionin në format e tij të ndryshme. Problemet e korrozionit duhet të trajtohen në fazën e projektimit, dhe përzgjedhja e një shtresë mbrojtëse është e rëndësishme. Sistemet e bojatisjes dhe materiale për veshje të brendshme ekzistojnë të cilat ngadalësojnë ritmin e korrozionit të sipërfaqeve të çelikut të karbonit. Veshjet organike me performancë të lartë të tilla si polyester ose goma e ngjyrosur ndihmojnë për të përmbushur nevojën për parandalimin e korrozionit.

1.3.1 Frenuesit e korrozionit.

Një frenuesi korrozionit i tretur në ujë redukton veprimin galvanik duke e bërë metalin pasiv ose duke siguruar një film izolator në anodë, katodë ose tek të dyja. Një sasi e vogël kromati, filofosfati ose silikati i shtuar në ujë krijon një frenues të tretshëm në ujë. Një frenues i tretshëm në ujë i inkorporuar në shtresën mbushëse të bojës mundet gjithashtu të ketë një ndikim të konsiderueshëm mbrojtës. Pigmentet frenuese në mbushësit e bojës janë frenues të mirë me përjashtim të rastit kur ata shpërbëhen duke lënë vrima në shtresën e bojës. Shumica e mbushësve të bojës përmbajnë pigmente frenues të tretshëm të tillë si kromat zinku, që ndërveprojnë me substratin e çelikut për të formuar kripën e hekurit. Prezenca e këtyre kripërave ngadalëson korrozionin e çelikut. Disa pigmente rrisin alkalinitetin, duke ngadalësuar sulmin kimik në çelik. Pigmentet alkaline, të tilla si çimento, gëlqere janë efektive, duke treguar që mjedisi nuk është shumë agresiv. Si pasojë, shumë pigmente të reja janë shtuar në industrinë e bojës të tilla si fosfosilikati i zinkut dhe shtresat e zinkut. Veshjet barrierë përdoren për të parandaluar elektrolitin që të arrijë komponenten e sipërfaqes. Shembuj të veshjeve barrierë përfshijnë strukturat e bojatisura të çelikut, çelike të veshur me tulla të trasha acid-duruese, çelike të veshur me materiale gome, ose çelike electroplated me një metal fisnik (zink, krom, bakër, nikel). Mbrojtja është efektive derisa veshja depërtohet nga një pore, plasaritje apo një dëmtim i veshjes. Substrati do të korrodohet pastaj në mënyrë preferenciale ndaj veshjes (derisa ai është anodik ndaj materialit veshës) dhe produktet e korrozionit do të heqin veshjen dhe do të lejojnë sulm të mëtejshëm. Përgjithësisht, veshjet electroplated që janë pa pore dhe ndërprerje të tjera nuk janë komercialisht të realizueshëm. Gropat formohen në plasaritjet e veshjeve, kështu që veshja depërtohet. Qeliza e korrozionit

rezultues tregohet në Fig II. Substrati i ekspozuar në fundin e gropës korrodon me shpejtësi. Një krater formohet në substrat dhe për shkak të raportit të lartë të zonës midis veshjes më fisnike dhe kraterit anodik, krateri bëhet anodik dhe rezulton një densitet rryme korrozioni i lartë. Elektronet rrjedhin nga substrati drejt veshjes teksa çeliku shpërbëhet.

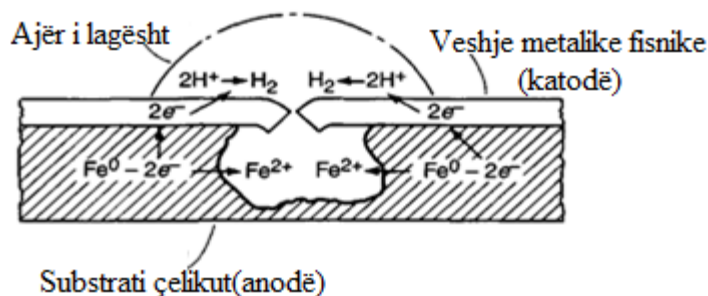


Fig II. Formimi i kraterit në substratin e çelikut

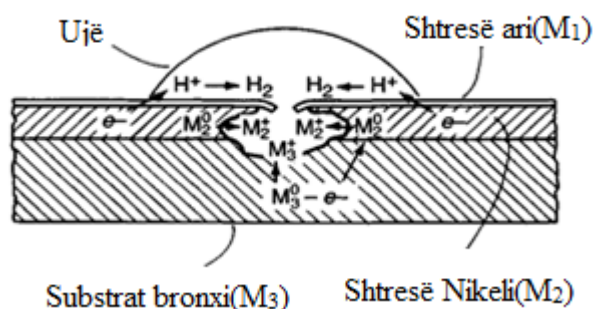


Fig III. Formimi gropës së korrozionit në një substrat në zbrazëti nën një shtresë fisnike të dyfishtë metalike.

Jonet hidrogjen (H^+) në mostër pranojnë elektronin dhe, me oksigjenin e shpërbërë, formon ujë në sipërfaqen e metalit afër boshllëkut. Përdorimi i një veshjeje ndërmjetëse që është më pak fisnike se një veshje sipërfaqësore por më fisnike sesa metali bazë mund të rezultojë në korrozionin e treguar në fig III. Kjo është tipike e një veshjeje me një substrat bronxi, një shtresë të ndërmjetme nikeli dhe një veshje sipër prej ari rezistent ndaj nxirjes. Një shembull tjetër janë edhe sistemet e veshjeve krom-nikel. Veshjet sakrifikuese, të cilat korrodojnë në varësi të substratit, përfshijnë zinkun, aluminin, kadmiumin dhe bojrat e pasura me zink. Fillimisht këto veshje sakrifikuese do të korrodohen, por produktet e tyre të korrozionit janë mbrojtës dhe veshja vepron si një shtresë barrierë. Nëse veshja është e dëmtuar ose defekte, kjo shtresë mbetet mbrojtëse derisa ndodh që veshja është objekt i sulmit dhe jo substrati i çelikut. Fig. IV. tregon mbrojtjen sakrifikuese (galvanike) të siguruar nga një veshje zinku mbi një substrat çeliku. Mbrojtja katodike përfshin të anasjelltën e rrjedhjes së rrymës elektrike brenda qelizës së korrozionit. Mbrojtja katodike mund të reduktojë ose eliminojë korrozionin duke lidhur një metal më aktiv me një metal që duhet të mbrohet.

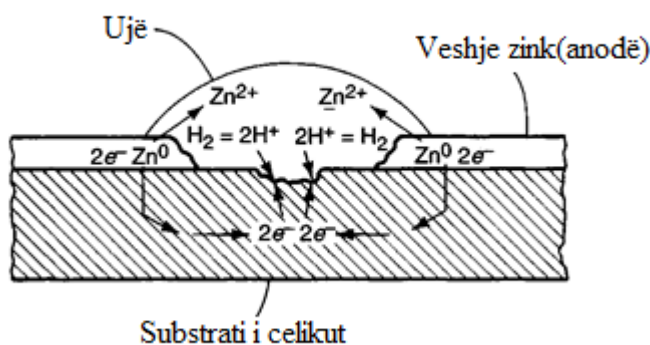


Fig IV. Parimet dhe mekanizmi i mbrojtjes të çelikut nga korrozioni i ujit në një boshllëk me anë të një shtrese zinku(anodë).

Përdorimi i mbrojtjes katodike për të reduktuar apo eliminuar korrozionin është një teknikë e suksesshme për përdorim në strukturat e vjetra detare, tubacionet, dhe pajisje dhe kapacitete të të gjitha llojeve, veçanërisht nën ujë dhe nëntokë. Në mënyrë tipike, anodat e zinkut dhe magnezit janë përdorur për të mbrojtur çelikun në mjediset detare dhe anodat janë zëvendësuar pasi janë konsumuar. Mbrojtja katodike përdor një rrymë të vazhduar nga ndonjë burim i ulët tensioni dhe një anodë relativisht inerte. Si në të gjitha rastet e aktivitetit katodik, për rrjedhjen e rrymës nevojitet një elektrolit. Mbrojtja katodike dhe përdorimi i veshjeve mbrojtëse janë më shpesh të lidhura së bashku, veçanërisht në aplikimet detare ku inputet e rrymave të fiksuara nuk e kalojnë 1V. Pasi në 1V shumë sisteme veshjesh tentojnë drejt prishjes së lidhjeve. Burimi i rrymës që shërben për mbrojtjen katodike në baltë është zakonisht 1,5 deri në 2V. Zgjedhja e anodave tek tubat e çelikut të groposur varet nga kushtet e baltës. Magnezi është përdorur më shpesh për anodat galvanike, sidoqoftë, mund të përdoret edhe zinku. Anodat galvanike janë përdorur rrallë. Grafiti, hekuri skrap, alumini dhe platini janë përdorur si anoda me rrymë të fiksuar. Disponueshmëria e fuqisë me kosto të ulët është shpesh faktori vendimtar në zgjedhjen mes mbrojtjes galvanike ose mbrojtjes së rrymës katodike të fiksuar. Veshjet mbrojtëse janë përdorur zakonisht në bashkimet me mbrojtjen katodike dhe nuk duhen të nënvlerësohen aty ku mbrojtja katodike duhet të parashikohet në ndërtimet e reja. Për arsye se rryma e mbrojtjes katodike duhet të mbrojë vetëm zonat e varfra izolatore të sipërfaqes, veshjet që janë izolatorë të mirë, shume rezistentë, dhe pa shkëputje. Një veshje e mirë po ashtu pengon një instalim rryme të fiksuar, të vetëm që të mbrojë shume milje të tubave. Veshjet epoxy-pudër, dhe vinil rezina janë shembuj të veshjeve që janë më tepër të përshtatshme për përdorim me mbrojtje katodike. Disa veshje të tjera mund të jenë të papërshtatshme, të tilla si veshjet fenolike, që mund të shkatërrohen me shpejtësi në mjedis alkalin të krijuar nga rrymat e mbrojtjes katodike. Megjithatë llaçi fillimisht përcjell lirisht rrymën elektrike, polarizimi, formimi i një filmi izolator në sipërfaqe si rezultat i rrymës protektive, besohet të reduktojë kërkesën e rrymës në mënyrë të moderuar. Mbrojtja katodike është përdorur gjithnjë e më shumë për të mbrojtur strukturat metalike të groposura të vajit, gazit, dhe industrive të lidhura me ujin që mund të përdoren në aplikime specifike, të

tilla si depozitat e ruajtjes së ujit në brendësi. Tabat janë dizenuar për të siguruar vazhdueshmërinë e nevojshme elektrike për funksionim efektiv të sistemit të mbrojtjes katodike. Kështu që, lidhjet elektrike kërkohen midis seksioneve të tubave duke përdorur çiftet e lidhjeve mekanike, dhe çiftet izolatore mund të vendosen në intervale për të izoluar elektrikisht disa pjesë nga disa të tjera.

Kapitulli 2 Procesi i galvanizimit në të nxehtë (HDG)

Procesi i galvanizimit në të nxehtë (HDG) është procesi i zhytjes së fabrikuar të çelikut në një vaskë që përmban zink të shkrirë. Në thelb ky proces është i thjeshtë, i cili siguron një avantazh të dukshëm ndaj gjithë metodave mbrojtëse gjatë procesit të gërryerjes. Ndërsa çeliku është në vaskë, hekuri i zhytur metalurgjikisht në çelik bashkëvepron me zinkun e shkrirë, për të formuar një shtresë aliazhi të lidhur fort, në mënyrë që të sigurojë një mbrotje shumë të mirë të çelikut nga gërryerja.

Viti 79 e.r. memorizon fillimin e përdorimit të zinkut në ndërtim, i cili mund të konsiderohet si origjina procesit të galvanizimit. Në vitin 1742 është regjistruar historia e parë e procesit të galvanizimit kur P. J. Malouin, një kimist Francez, prezantoi në Akademinë Mbretërore të Shkencave eksperimente të veçanta të cilat përfshinin veshje hekuri me zink të shkrirë. Në vitin 1772 Luixhi Galvani, themluesi i procesit të galvanizimit, zbuloi procesin elektrokimik i cili ndodhte ndërmjet metaleve dhe këmbëve të bretkosës gjatë eksperimentit. 9 vite më vonë në vitin 1801 Aleksandër Volta çoi përpara kërkimet e këtij procesi kur ai zbuloi potencialin elektrik midis dy metaleve, duke krijuar një qelizë gërryese. Në vitin 1829 Majkëll Faradei zbuloi veprimin e zinkut gjatë një eksperimenti duke përfshirë zinkun, ujë të kripur dhe gozhdë. Në vitin 1837 Inxhinieri Francez Stainlaus Tranquille Modeste Sorel mori patentën për procesin fillestar të galvanizimit. Në vitin 1850 Industria britanike e galvanizimit konsumonte çdo vit rreth 10000 ton zink për të prodhuar çelik të galvanizuar. Vetëm pak më vonë në vitin 1870, Shtetet e Bashkuara të Amerikës, hapen impiantin e parë të galvanizimit dhe tani çeliku zhytet në vaskë zinku. Që prej vitit 2000 procesi u përmirësua në mënyrë eficientë dhe të qëndrueshme në sajë të përparimeve në metalurgji dhe teknologji [1].

Banja hot-dip galvanizing, e njohur dhe si galvanizimi i përgjithshëm, prodhon veshje zinku nëpërmjet zhytjes së plotë të produktit të çelikut në banjo me zink të shkrirë. Përpara zhytjes në banjo zinku, çeliku pastrohet kimikisht nga vajrat, yndyrërat, balta dhe oksidet. Përgatitja e sipërfaqes është kritike ngaqë zinku nuk vepron me çelikun e papastër. Pas përgatitjes së sipërfaqes, çeliku zhytet në banjën e zinkut të shkrirë (430°C). Banjoja përmban më shumë se 98% zink të pastër dhe 2% mbetje ose shtesa tjera në sasi të pakët më të zakonshmet si Silic, alumin, nikel dhe bismuth. Veshjet e realizuar përmes procesit HDG përdoren në disa materiale në një mori sektorësh ndërtimi duke filluar nga filialet elektrike e deri te skulpturat artistike. Klasifikimi në madhësi nga pjesët e vogla si kundërvidhat, bullonat dhe gozhdat deri te format me struktura të mëdha. Galvanizimi është pjesë integrale në infrastrukturën e ndërtimit. Paketa më e zakonshme HDG është përdorur në ekspozimet atmosferike të çelikut, megjithatë, ajo është përdorur dhe në aplikimet me ujë të freskët dhe të kripur, zhytjet në dhera etj.

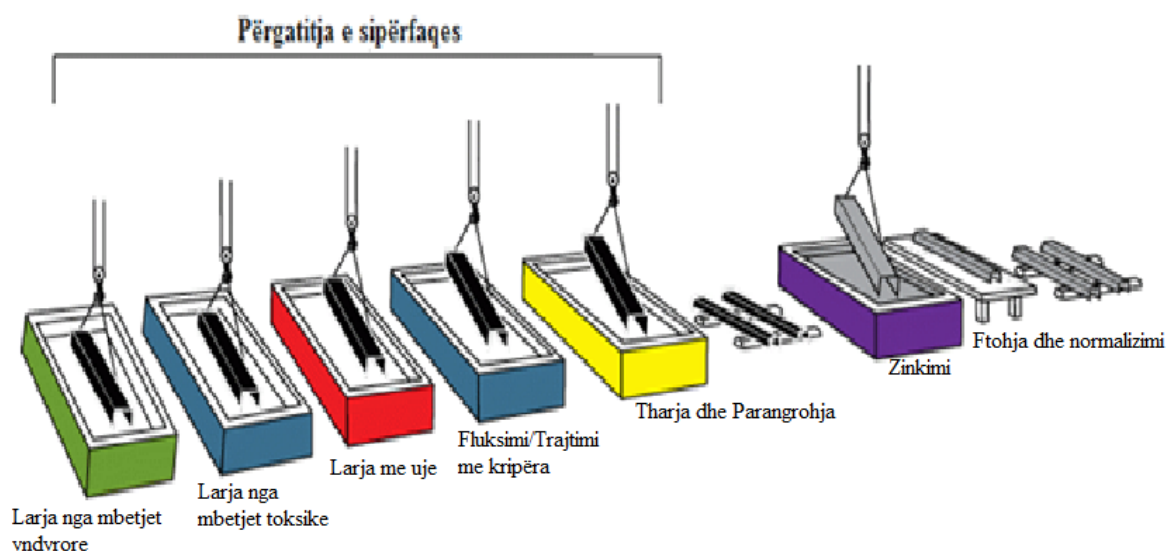
2.1 Karakteristikat e Veshjes

Paketa HDG e veshjeve konsiston në një seri shtresash aliazhi me përbërje zinku dhe hekuri me shtresë të jashtme me zink të pastër. Shtresat unike ndërmetalike janë tepër të lidhura dhe më shumë se baza e çelikut, duke ofruar një pastrim shumë të mirë. Shtresat e aliazhit me përbërje zink – hekur të lidhura metalurgjikisht me çelikun, bëhen pjesë integrale e çelikut më mirë se sa veshje e jashtme sepse zinku është anoda e çelikut, madje nëse shtresat ndërmetalike jetëgjata të veshjes së galvanizuar në temperaturë të lartë janë dëmtuar (mbi ¼ inch e diametrit), zinku i afërt do të mbrojë çelikun e ekspozuar derisa të konsumohet gjithë zinku që e mbështjell atë. Një tjetër karakteristikë unike e kësaj pakete është uniformiteti i saj. Gjatë reagimit difuzues në vaskë, shtresat e aliazhit zink / hekur rriten vertikalisht në gjithë sipërfaqen duke i dhënë formë, kënde, dhe fije të cilat kanë veshje të njëjtë ose më të madhe nga sipërfaqet e sheshta. Gjithashtu ngaqë HDG është një proces zhytje i plotë, të gjithë sipërfaqet e brëndshme të strukturave të zbrazëta janë të veshura dhe hasin vështirësi në ndërprerjen e procesit të ndarjes së pjesëve të vogla. Paketa HDG prodhon një veshje të fortë e të dendur shumë më të mirë në krahasim me veshjet e tjera me përmbajtje zinku të realizuara në procese të tjera (American Association of Galvanizers).

2.2 Procesi HDG

Ky proces mbështetet mbi tre hapa bazë:

- a)Përgatitja e sipërfaqes
- b)Galvanizimi
- c)Kontrolli



2.2.1 Përgatitja e Sipërfaqes

përgatitja e sipërfaqes është një hap kritik në aplikimin e shtresimit. Në shumë raste kur veshja dështon përpara afatit të amortizimit, kjo ndodh si shkak i ndonjë gabimi në

përgatitjen e sipërfaqes. Çdo humbje apo moskujdes në përgatitjen e sipërfaqes do të shfaq problemet menjëherë sapo largojmë mostrat nga banjoja e zinkut sepse zonat e papastra mbeten të pambuluara dhe kështu lind nevoja të merren masa për ndërhyrje në proces [3].

Përgatitja e sipërfaqes për galvanizim kalon nëpër këto hapa:

2.2.1.1 Pastrimi nga lëndët gërryese

Një tretësirë e nxehtë me bazë alkaline, banjo acide e butë, ose banjo pastrimi biologjike mënjanojnë mbetjet organike si: dheun, shenjat e bojës, yndyrërat dhe vajërat nga sipërfaqet metale. Adezivët, vinilet, serat ose saldimet, të cilat nuk mund të mënjanojnë nëpërmjet delubifikimit, por mund të mënjanojnë përpara procesit të galvanizimit nëpërmjet, prishjes së zhavorrit, zhytjes në rërë, ose mjeteve të tjera mekanike [3].

2.2.1.2 Zhytja në ujë të kripur

Tretësira me përbërje acidi sulfurik në temperaturë të lartë ose acidi klorhidrik me temperaturë ambiente mënjanojnë oksidet e hekurit nga sipërfaqja e çelikut. Si alternativë e këtij procesi mund të jetë përdorimi i materialeve zmerilizuese, ose rërave pastruese, pluhur gërryes në çelik [3].

2.2.1.3 Shkrirja

Hapi i fundit i përgatitjes së sipërfaqes në procesin e galvanizimit, tretësirë zinku të amoniumit klorhidrik, i shërben dy qëllimeve. Ajo mënjanojnë mbetjet okside dhe depoziton një shtresë mbrojtëse mbi çelik që të parandalojë formimin e ndonjë oksidi në sipërfaqen përpara zhytjes në zinkun e shkrirë [3].

2.2.1.4 Kontrolli

Kontrolli i i galvanizimit të çelikut është i thjeshtë dhe i shpejtë. Dy vetitë kryesore të galvanizimit të shtresës që mund të vëzhgohen ngushtësisht janë trashësia dhe kushtet e pamjes së jashtme ose sipërfaqes. Një numër testesh fizike mund të performojnë ose përcaktojnë trashësinë, uniformitetin, përdorimin dhe pamjen e jashtme. Produktet e galvanizuara sipas standarteve të themeluara, të pranuar dhe aprovuara janë:

- Organizata e Standarteve Ndërkombëtare (ISO),
- Shoqata e Standarteve Kanadeze (CSA)
- Standarti gjerman DIN
- Standarti francez NF
- Standarti Italian UNI
- Standarti amerikan ASTM
- Standarti britanik BS

Këto standarte mbulojnë çdo gjë që nga trashësia minimale e veshjes që kërkohen për kategori të ndryshme të artikujve të galvanizuar në kompozimin e metalit të zinkut përdorur në proces [3].

2.3 Procesi i galvanizimit

Gjatë zhytjes në vaskë, zinku hyn në reaksion me hekurin në çelik duke formuar seri shtresash aliazhi ndërmetalike me lidhje të fortë në mënyrë metalurgjike, përgjithësisht e kryesuar nga një shtresë zinku e pastër me efekt rezistent. Kur procesi i realizimit të shtresës së veshjes realizohet, tërhiqet ngadalë nga banja e galvanizimit dhe zinku shtesë mënjanohet me anë të kullimit, ajrimit, dhe centrifugimit. Reaksioni metalurgjik do të vazhdojë edhe pse materialet janë larguar nga banja, për aq kohë sa temperatura mostrës së zinkuar të jetë afër temperaturës së banjës. Mostrat e galvanizuara ftohen si pasojë e zhytjes në një tretësirë passive, ujë ose nga ekspozimi gjatë në ajër.

2.3.1 Veshja e Galvanizuar

Veshja e realizuar gjatë procesit të galvanizimit është lidhur metalurgjikisht me çelikin, virtualisht bëhet pjesë e vetjake e çelikut. Gjatë reaksionet në vaskë, zinku ndërvepron me hekurin në çelik për të formuar një seri shtresash aliazhi zink – hekur. Fotomikrografi më poshtë tregon për një seksion tërthor të veshjes së çelikut të galvanizuar, tregon një mikrostrukturë tipike e përbërë nga tre shtresa dhe një shtresë nga zinku i pastër metalik [3].

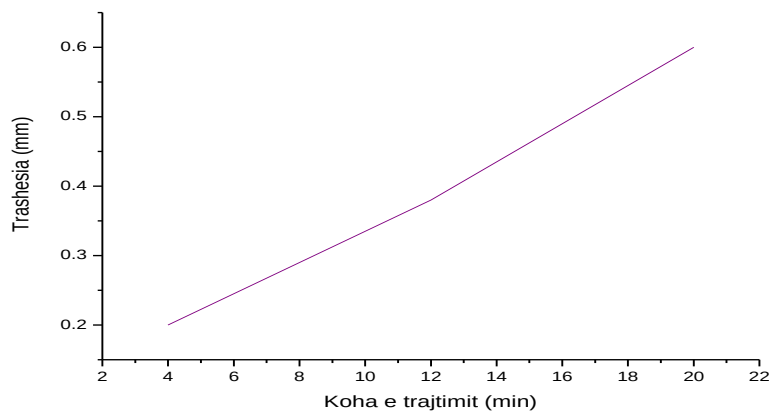
- Shtresa e hollë gama përbëhet nga një aliazh me 78% zink dhe 22% hekur
- Shtresa delta e përbërë nga një shtresë aliazhi me 87% zink dhe 13% hekur
- Shtresa Zeta e përbërë nga një shtresë aliazhi me 98% zink dhe 2% hekur
- Shtresa e jashtme eta që përbëhet nga zink i pastër



Përveç përbërjes kimike të çdo shtrese, figura identifikon fortësinë e secilës shtresë të shprehur Numri i Diamantit Piramidal (DPN). DPN është një matje progresive e fortësisë: sa më i lartë numri aq më e madhe është trashësia. Në mënyrë tipike, shtresat Gama, Delta dhe Zeta janë më të forta se shtresat themelore të zinkut eta. Fortësia e këtyre shtresave të brendshme sigurojnë në mënyrë të veçantë mbrojtje kundër dëmtimit të veshjes nga gërryerja.

Shtresa Eta është disi e butë, siguron veshjen me disa ndikime rezistente (American Association of Galvanizers). Veshja e galvanizuar është përcaktuese e shtresave themelore të çelikut në mënyrë të disa mijëra pikave për inch në katror (psi). Veshjet e tjera ofrojnë nivel përcaktues të mirë disa qindrave psi. Fortësia, në mënyrë përcaktuese kombinohet si e tillë që të sigurojë veshjen e galvanizuar me mbrojtje të pakrahasueshme kundër dëmtimeve të shkaktuara nga lëvizja e vështirë gjatë transportit drejt qendrave të punës, si dhe në shërbim. Rezistenca e veshjes së galvanizuar është ekstremisht e rëndësishme që kur barriera mbrojtëse varet nga integriteti i veshjes [3].

2.3.2 Trashësia e Veshjes



Faktorët që influencojnë trashësinë dhe paraqitjen e veshjes së galvanizuar përfshijnë:

- Përbërjen kimike të çelikut.
- Gjendjen e sipërfaqes së çelikut.
- Punimi në të ftohtë i çelikut përpara galvanizimit.
- Temperatura e banjës.
- Koha e zhytjes në banjë.
- Norma e tërheqjes në banjë.
- Norma e ftohjes së çelikut.

Përbërja kimike e çelikut që galvanizohet është shumë e rëndësishme. Sasia e silicit dhe fosforit në çelik ndikon shumë trashësinë dhe pamjen e veshjes së galvanizuar. Silici, fosfori ose kombinime të dy elementëve mund të shkaktojnë krijimin e veshjeve të galvanizuara të trasha dhe të brishta. Kurba e Trashësisë së veshjes lidhet me efektin e silicit të gjendur në çelikut bazë në trashësinë e veshjes së zinkut. Përmbajtjet prej karboni, sulfuri dhe mangani që gjenden në çelik mund të kenë gjithashtu një efekt të vogël në trashësinë e veshjes së galvanizuar. Kombinimi i elementëve të përmendur më sipër i njohur në industrinë e galvanizimit si “çeliku reaktiv”, priret të përshpejtojë rritjen e shtresave të aliazhit zink-hekur. Kjo mund të rezultojë në një veshje të galvanizuar të lëmuar të përbërë tërësisht prej

aliazhi zink-hekur. Në vend të një pamjeje shkëlqyese, veshja e galvanizuar do të ketë një rifiniturë gri të errët mat. Kjo veshje ngjyrë gri të errët mat do të sigurojë po aq mbrojtje nga korrozioni sa edhe veshja e galvanizuar me pamje shkëlqyese. Është e vështirë të sigurohet instruksion preciz në fushën e përzgjedhjes së çelikut pa kualifikuar më parë të gjithë kategorinë e çelikut komercial të disponueshëm. Udhëzimet e diskutuara më poshtë rezultojnë zakonisht në përzgjedhjen e çelikeve që garantojnë veshje të mira të galvanizuara [8].

- Nivelet e karbonit më të ulëta se 0.25%, fosfor më pak se 0.04%, ose mangan më i ulët 1.35% janë të dobishme,
- nivelet e silicit më të ulëta se 0.04% janë të dëshirueshme.

Ndonëse nuk është pjesë e përbërjes së kontrolluar të çelikut, silici mund të jetë i pranishëm në shumë lloje çeliku përgjithësisht të galvanizuar. Kjo ndodh kryesisht për shkak se silici është përdorur gjatë procesit të deoksidimit në prodhimin e çelikut dhe gjendet në çelikon e derdhur. Përmbajtja e fosforit nuk duhet të jetë asnjëherë më e madhe se 0.04% në çelikon e synuar për galvanizim. Fosfori vepron si katalizator gjatë galvanizimit, duke shkaktuar rritje të shpejtë të shtresave të aliazhit zink-hekur. Kjo rritje është virtualisht e pakontrollueshme gjatë procesit të galvanizimit. Duke qenë se reaksioni i galvanizimit është një proces difuziv, temperaturat më të larta të banjave të zinkut dhe koha më e gjatë e zhytjes përgjithësisht prodhojnë shtresa aliazhi paksa më të rënda. Si të gjithë proceset difuzive, reaksioni vepron shpejt në fillim dhe pastaj ngadalësohet ndërsa shtresat rriten dhe bëhen më të trasha. Megjithatë, zhytja e vazhdueshme përtej një kohe të caktuar do të ketë pak efekt në rritjen e mëtejshme të shtresës. Gjatë galvanizimit të çelikeve reaktivë, procesi i difuzionit vepron me një ritëm më të shpejtë, duke prodhuar shtresa më të trasha. Trashësia e shtresave të jashtme prej zinku të pastër është shumë e varur nga ritmi i tërheqjes nga banja e zinkut. Një ritëm i shpejtë i tërheqjes bën që produkti të mbartë më shumë zink dhe përgjithësisht rezulton në një shtresë më të trashë. Specifikimet e trashësisë janë shprehur në terma mesatarë [8].

2.3.3 Pamja

Veshjet e galvanizuara janë përgjithësisht të shndritshme dhe të shkëlqyeshme, por brenda një viti do të transformohen në një pamje gri të zbehtë. Kërkesat themelore për rifinimin e veshjeve të galvanizuara duhet të jenë relativisht të buta, të vazhdueshme dhe të ruajtura nga prania e ndryshkut në sipërfaqe. Butësia është një term ambig, por përdorimi përfundimtar i produktit duhet të jetë faktori vendimtar në përcaktimin e tolerancës për butësinë. Veshja e galvanizuar është e vazhdueshme dhe garanton mbrojtje nga korrozioni. Teknikat e trajtimit për galvanizimin kërkojnë përdorimin e rripave zinxhir, telit ose pajisjeve të tjera mbajtëse për të ulur materialin në vaskën e galvanizimit nëse nuk janë të disponueshme instrumenta të përshtatshme për mbajtjen e produktit. Zinxhirët, telat dhe darët që përdoren për të trajtuar produktet mund të lënë shenja në produktin e galvanizuar. Nëse konsiderohet e nevojshme, apo në rastin e shufrave të çelikut, këto zona mund të korrigjohen duke përdorur procedurat.

Pamja e pjesës së galvanizuar nuk përbën ndonjë diferencë në mbrojtjen nga korrozioni. Çeliku do të jetë i mbrojtur për të njëjtën periudhë kohe. Dallimet në llustrën dhe ngjyrën e veshjes së galvanizuar nuk ndikojnë në mënyrë domethënëse mbrojtjen nga korrozioni.

Prania apo mungesa e shkëlqimit nuk ka efekt në performacën e veshjes. Pamja e mirënjohur e shkëlqimit e gjetur në produktet e galvanizuar është një proces kristalizimi i varur nga kimia e banjave të zinkut, ritmi i ftohjes dhe metoda e procesimit në banjë, kimia e çelikut dhe trashësia e veshjes. Veshjet gri të zbehta apo gri mat japin një jetëgjatësi shërbimi të barabartë me veshjet e shndritura apo shkëlqyeshme, ngaqë shërbimi varet nga trashësia e veshjes së zinkut. Variacionet në pamjen e veshjes apo finiturën janë të rëndësishme vetëm nëse do të kenë ndikim mbi përdorimin e synuar të produktit. Funkcioni kryesor i veshjes së galvanizuar është mbrojtja nga korrozioni. Pavarësisht pamjes fillestare nëse është e shndritshme apo e shkëlqyeshme, mat gri apo kombinim i tyre. Të gjithë pjesët e çelikut të galvanizuara marrin një pamje uniforme mat gri përgjatë kohës. Ndërsa veshja mvishet natyrisht dhe zhvillon cipën mbrojtëse prej zinku, rezultati është një pamje e butë gri, duke zhdukur të gjitha dallimet në pamje që mund të kenë ekzistuar origjinalisht [4].

2.3.4 Reflektiviteti e Sipërfaqes

Pamja e shndritshme shkëlqyese e veshjeve të sapogalvanizuara është shpeshherë e padëshirueshme në varësi të përdorimit. Disa agjensi shtetërore kërkojnë që produkte çeliku të veshura të mos tejkalojnë një vlerë të caktuar të reflektivitetit. Në fillim të viteve 1970 ekzistonin katër kompani të ndryshme energjie/agjensi që kërkonin që produktet e galvanizuara të ishin të zbehta, pra që reflektiviteti i nevojshëm të reduktohej në një shkallë prej 12% deri 18% përpara instalimit në terren. Një pjesë e galvanizuar zbehtë do të ketë të njëjtën mbrojtje nga korrozioni si një pjesë e galvanizuar shndritshme.

Një pjesë e sapo galvanizuar me shtresë normale zinku të pastër në mjediset e jashtme ka një reflektivitet natyror prej mbi 70% në shkallën e dukshme. Nëse sipërfaqja e pjesës ka një shtresë ndërmetalike në vend të një shtrese normale prej zinku të pastër, reflektiviteti reduktohet ndjeshëm. Ky ndryshim në reflektivitet do të ndodhë gjithashtu përgjatë kohës ndërsa pjesa e galvanizuar vishet dhe zinku oksidohet, si dhe cipat e karbonit formohen në sipërfaqen e pjesës. Megjithatë, nëse sipërfaqja duhet të zbehet menjëherë, janë përdorur disa trajtime në të kaluarën që janë provuar të suksesshme [4].

2.3.5 Mbrojtja penguese

Mbrojtja penguese është metoda më e vjetër dhe më përdorur e mbrojtjes nga korrozioni. Ajo vepron duke izoluar metalin bazë nga mjedisi. Njësoj si boja, veshja e galvanizuar sipas metodës hot-dip garanton mbrojtje penguese për çelikun. Për sa kohë pengesa është e paprekur, çeliku është i mbrojtur dhe korrozioni nuk do të ndodhë. Megjithatë, nëse barriera është dëmtuar, korrozioni do të fillojë. Me qëllim që penguesja të mbetet e paprekur për të siguruar rezistencë ndaj korrozionit, dy cilësi të rëndësishme të mbrojtjes penguese janë aderenca (ngjitja) në metalin bazë dhe rezistenca ndaj abrazionit (gërryerjes). Natyra e papërshkueshme e zinkut të ngjitur mirë, e bën galvanizimin një veshje shumë të mirë penguese. Për më tepër, zinku korrodohet me një normë mesatare të barabartë me 1/10 deri në 1/40 e normës së korrodimit të çelikut, në varësi të mjedisit, duke e bërë normën e korrozionit të një veshjeje të hollë zinku të barabartë me një pjesë çeliku shumë më të trashë. Veshjet, si edhe lyerjet që kanë vrima janë vulnerabël ndaj penetrimit nga elementë që shkaktojnë përhapjen e shpejtë të korrozionit nënshtresor [6].

2.3.6 Mbrojtja katodike

	Reaksionet	Potenciali Standart
↑ stronger oxidizing agent	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87
	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1.67
	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
	$\text{Ag}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
	$\text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.36
	$\text{Li}^+ + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05
↓ stronger reducing agent		

Zinxhiri galvanik i metaleve (në të djahtë) liston metalet dhe aliazhet në rend zbritës sipas potencialit të oksidimit.

Mbrojtja katodike është një metodë më efektive e rezistencës ndaj korrozionit. Ajo kërkon ndryshimin e një elementi të ciklit të korrozionit duke futur një element të ri korrozioni, duke siguruar që metali bazë të bëhet elementi katodik i ciklit. Galvanizimi hot-dip mbron çelikun katodikisht ngjashmërisht me metodën e anodës sakrifikuese. Thelbësisht, një metal (zinku) anodik ndaj metalit bazë (çelikut) vendoset në cikël për t'u korrodur në vend të metalit bazë. Zinxhiri galvanik i metaleve është një listë e metaleve të renditura sipas aktivitetit elektrokimik në ujin e detit (elektrolit). Renditja e metaleve përcakton cili metal do të jetë anodë dhe cili katodë kur të dy të vendosen në një qelizë elektrolite. Metalet që ndodhen më lart në listë janë anodikë ndaj metaleve në pjesën e poshtme të listës, duke lënë të kuptohet se ata ofrojnë mbrojtje katodike ose sakrifikuese kur lidhen bashkë. Nga lista, është e dukshme se në rastin e galvanizimit hot-dip, zinku do të korrodohet në mënyrë preferenciale për të mbrojtur çelikun bazë poshtë tij. Në fakt, mbrojtja katodikë e HDG-së garanton nëse veshja është dëmtuar në atë shkallë sa shufra e çelikut të shfaqet (deri në ¼ inç në diametër), asnjë proces korrozioni nuk do të fillojë derisa të konsumohet zinku përreth. Zinku i veshjes së galvanizuar sipas metodës hot-dip do të sakrifikojë veten për të mbrojtur çelikun bazë në nënvendosur derisa i gjithë zinku përreth të konsumohet [6].

2.3.7 Shtresa e Zinkut

Ndryshe nga mbrojtja penguese dhe katodike që i reziston korrozionit të vetë çelikut, cipa e shtresës së zinkut mbron veshjet e zinkut. Zinku, si të gjithë metalet, fillon të korrodohet kur ekspozohet ndaj atmosferës. Kësisoj, çeliku i sapogalvanizuar përpara përmes një procesi natyror mvëshjeje, kur ekspozohet ndaj cikleve të lagës – tharjes në mjedis.

Ndërsa veshjet e galvanizuara ekspozohen ndaj lëvizja e lirë e ajrit, formimi i shtresës së zinkut fillon me një shtresë të hollë të oksidit të zinkut. Më tej, ndërsa pjesa ekspozohet ndaj lagështirës – reshjeve, vesës, etj – grimcat e oksidit të zinkut hyjnë në reaksion me ujin dhe

formojnë një hidroksid zinku poroz, xhelatinoz. Pastaj, gjatë cikleve të tharjes, dioksidi i karbonit hyn në reaksion me hidroksidin e zinkut dhe shndërrohet në një shtresë të hollë, kompakte dhe të lidhur fort të karbonatit të zinkut. Ritmi i formimit të shtresës varion sipas kushteve mjedisore, por në mënyrë tipike merr mesatarisht një periudhë prej 6-12 muajsh për t'u zhvilluar. Shtresa e zhvilluar plotësisht është një shtresë pasive e qëndrueshme që lidhet me sipërfaqen e zinkut dhe nuk tretet në ujë, prandaj nuk pastrohet nga reshjet. Për shkak të kësaj zinku korrodohet shumë ngadalë dhe mbron veshjen e galvanizuar të poshtëvendosur, duke vonuar ritmin e korrozionit në një shkallë prej afro 1/30 e ritmit të çelikut në të njëjtin mjedis. Ndërsa cipa e shtresës së zinkut zhvillohet, veshja e galvanizuar do të marrë një ngjyrë gri mat [6]. Formimi i shtresës së zinkut është i një rëndësie kritike pasi rrit jetëgjatësinë e galvanizimit hot-dip ndaj korrozionit. Për shkak se zhvillimi i cipave të tilla mbështetet në ciklet e lagës dhe tharjes natyrore të gjendura në mjedis, rezultatet e testeve të spërkatjeve me kripë, që mbështeten në ekspozimin konstant ndaj lagështirës, nuk janë të saktë në parashikimin e jetës së veshjes së galvanizuar në botën reale [6].

2.4 Sa kushton HDG?

Shumë specifikues kanë perceptimin se çeliku i galvanizuar sipas metodës hot-dip është i kushtueshem sipas një standardi të kostos fillestare në krahasim me format e tjera të mbrojtjes ndaj korrozionit. Kjo me gjasë buron nga një numër kondicionesh, përfshirë faktin se galvanizimi shihet si një sistem perfekt për shkak të jetëgjatësisë së tij pa nevojën për mirëmbajtje. Megjithatë falë çmimit relativisht të qëndrueshëm të zinkut dhe efikasitetit të teknologjisë/procesit në 20 vitet e fundit, galvanizimi hot-dip është bërë qëndrueshmërisht më konkurrues dhe shpeshherë më pak i kushtueshem se sistemet e tjera të mbrojtjes nga korrozioni, mbi një bazë fillestare.

Shumë sisteme të tjera të mbrojtjes nga korrozioni, siç janë veshjet e bojës dhe pluhurit, kanë përjetuar rritje të kostove prej 100% ose më shumë në pesë vitet e fundit. Për t'i shtuar kripë plagës, këto sisteme mbrojtëse shfaqin nevojën e mirëmbajtjes mbi një bazë më frekvente, duke rritur kështu kostot e ciklit të jetës. Kostot direkte të mirëmbajtjes për çdo projekt janë në mënyrë tipike 2 deri në 5 fishin e kostove fillestare, dhe kostot indirekte janë edhe më të larta - 5 deri në 11 fishi i kostove direkte të riparimit. Për shkak të përshkallëzimit të kostos dhe sistemeve të tjera të veshjes dhe kostove astronomike të mirëmbajtjes, më shumë specifikues kanë nisur të kosniderojnë kostot e ciklit të jetës kur përzgjedhin materialet e ndërimit. Kosto e ciklit të jetës është analizë më e plotë sepse ajo merr në konsideratë totalin e kostove përgjatë jetës së projektit (fillestare + mirëmbajtje). Meqenëse çeliku i galvanizuar sipas metodës hot-dip nuk ka nevojë të mirëmbahet për 70 vjet apo më shumë në shumicën e mjedisëve, shpeshherë kosto fillestare është vetë kosto e ciklit të jetës – duke e bërë çelikun e galvanizuar sipas metodës hot-dip 2-6 herë më ekonomik përgjatë jetës së pritshme të projektit. Projektet janë komplekse dhe të përbëhen nga madhësi dhe sasi të ndryshme çeliku. Për më tej, vendi, si edhe koston e madhësive të ndryshme, pajisjet dhe efikasitetat e tjera në impiantet e galvanizimit – të gjitha ndikojnë në strukturën e kostos së çelikut të galvanizuar. Për këtë arsye, galvanizuesit lokalë janë më të përshtatshmit për të asistuar me çmime specifike për projektet [2].

2.5 Çfarë është zinku?

Zinku është përbërësi kryesor i veshjes së galvanizuar sipas metodës hot-dip. Por të dallosh zinkun ashtu siç përdoret në procesin e galvanizimit do të ishte një dëmtim shumë i madh ndaj metalit natyror, të shëndetshëm. Metali i argjendtë, gri në blu është me shumicë, thelbësor dhe i zakonshëm – dhe ç’është edhe më e rëndësishme pafundësisht i riciklueshëm. Zinku është elementi i 27-të më i bollshëm në koren e tokës. Ai ekziston në mënyrë natyrale në ajër, ujë, tokë dhe biosferë. Pjesa më e madhe e shkëmbinjve dhe shumë mineraleve, si edhe vetë njerëzve, bimëve dhe kafshëve përmbajnë zink në sasi të ndryshme. Në fakt, përafërsisht 5.8 milion ton zink ciklohen në mënyrë natyrore përmes mjedisit çdo vit nga jeta bimore dhe shtazore, reshjet, fenomenet natyrore dhe aktivitete të tjera. Zinku është gjithashtu thjeshtë dhe thelbësor për gjithë jetën. Të gjithë gjërat e gjalla nga mikroorganizmat më të imëta deri tek njerëzit shfaqin nevojën për zink për të jetuar, ndërsa zinku ndihmon procese specifike metabolike. Shtuar kësaj, zinku gjendet në një numër produktesh që ne përdorim me bazë ditore si kozmetika, gomat, ilaçet e ftohta, kremrat për bebe për të parandaluar skuqjen nga pelenat, trajtimet për djegiet nga dielli, etj. Në fakt, oksidi i zinkut parandalon më shumë rreze ultraviolette se çdo përbërës tjetër i përdorur në mbrojtjen nga rrezet e diellit. Përdorimi i zinkut në ndërtim është një nga praktikatat më të vjetra dhe më të parhapura. Për më shumë se 150 vite, zinku është përdorur për të mbrojtur çelikut nga korrozioni dhe veçanërisht përmes metodës së galvanizimit hot-dip dhe formave të tjera të veshjeve të zinkut. Vitet e fundit, edhe fletët metalike të zinkut të pastër përdoren herë pas here në sistemet e mbulimit dhe panelet [1].

Zinku solid mund të përdoret në sistemet e mbulimit dhe panelimit, por zakonisht zinku në ndërtim është në formën e galvanizuar sipas metodës hot-dip.

Kapitulli 3 Metodat eksperimentale

Studimi i morfologjisë, vetive, strukturës dhe përbërjes kimike të sipërfaqes dhe shtresimeve fazore të çelikut të zinkuar termikisht.

3.1 Objektivat

Në këtë studim do të kërkohet të përcaktohet përbërja kimike e shtresave të zinkut të depozituara me anë të hot dip galvanizing mbi celik. Studimi i morfologjisë së sipërfaqes me anë të mikroskopisë optike dhe mikroskopisë elektronike me skanim (SEM), duke kërkuar të nxirrën përfundime dhe konkluzione rreth përparësive dhe problemeve që ka kjo metodë. Për të përcaktuar mikrofortësinë e shtresimit të mbështjelljes së Zinkut do të përdoren metoda Vickers e cila ka avantazhe kundrejt metodave tjera. Ndërkohë për të përcaktuar përbërjen kimike dhe shtrirjen e elementëve kimikë janë përdorur metodat XRD dhe EDAX. Do të studiohet edhe difuzioni i çelikut me zinkun. Krahas këtyre metodave do të bëhet dhe një vlerësim i përbërjes kimike për ndëhtresën Fe-Zn për të parë nëse mund të ketë ndikim procesi i zinkimit termik në këto veti. Çeliku, falë vetive të tij, është një material shumë i rëndësishëm në thuajse të gjitha fushat e jetës. Çeliku përdoret në transport, konstruksione, etj. Ky material është i ekspozuar ndaj faktorëve korrozivë, të cilët ndikojnë në jetëgjatësinë e tij. Për të shmangur korrozionin ndaj këtyre materialeve, aplikohet veshja me shtresë mbrojtëse. Ndër metalet mbrojtëse, zinku përdoret më gjerësisht në industrinë e ndërtimit, konstruksionet, etj.

Përdoren disa metoda zinkimi:

- (1) zinkim në të nxehtë.
- (2) zinkim elektrolitik.
- (3) depozitim në avuj zinku.
- (4) metalizim.
- (5) veshje mekanike.

Me zinkimin e çelikut përfitohet material i ri me veti mekanike dhe fiziko-kimike të ndryshme. Puna ime ka si qëllim studimin e vetive bazë të përbërjes çelik-zink. Studimi do të kryhet në pesë grupe kampionësh çeliku të zinkuar, të cilat dallohen nga njëra-tjetra nga vetitë fiziko-kimike të tyre.

3.2 Përgatitja e Kampionëve

Kampione të Zinkuar me regjime të ndryshme

- a- Temperature: 442 ° C (4 min / 8 min / 12 min / 15 min / 20 min)
- b- Temperature: 445 ° C (4 min / 8 min / 12 min / 15 min / 20 min)
- c- Temperature: 448 ° C (4 min / 8 min / 12 min / 15 min / 20 min)

d- Temperature: 450 ° C (4 min / 8 min / 12 min / 15 min / 20 min)

e- Temperature: 452 ° C (4 min / 8 min / 12 min / 15 min / 20 min)

Përgatitja e kampionëve është bërë me metodën e zinkimit termik (zinkimi në të nxehtë). Procesi i zinkimit në të nxehtë, teknikisht klasifikohet si process i trajtimit sipërfaqësor. Në këtë rast, sipërfaqet e brendshme dhe të jashtme të objekteve prej çeliku vishen me një shtresë mbrojtëse prej metali zink, i cili mbron produktet prej çeliku nga ndryshkja dhe gërryerja (korrozioni).

3.3 Klasifikimi ndërkombëtar HDG (Hot Dip Galvanizing)

Fazat e procesit:

- Larja nga mbetjet yndyrore (Vaska e Heqjes së Vajrave)
- Larja nga mbetjet toksike (Vaska e Zhveshjes nga Oksidet)
- Larja me ujë (Vaskë H₂O)
- Fluksimi/Trajtimi me kripëra (Vaska e Fluksit)
- Tharja dhe Parangrohja (Furra e Tharjes)
- Zinkimi (Furra e Zinkimit)
- Ftohja dhe normalizimi.
- Larja nga mbetjet yndyrore/Degreasing – Detergjentë me natyrë acide/Larës industriale të fuqishëm me reagim të shpejtë. Substanca bazë është Acid Fosforik dhe Amina.
- Larja nga mbetjet okside/Pickling – Vaska me tretësirë acidi klorhidrik.
- Fluksimi/Trajtimi me kripëra – Flux Klorur Amoni dhe Klorur Zinku.

Çeliku i zinkuar ka këtë përbërje kimike:

C	Mn	S	P	Si	Cu	N	Ceq
0,17% max	1,4% max	0,04% max	0,04% max	0,15- 0,25%	0,55% max	0,012% max	0,35% max

Vetitë mekanike (Mechanical Properties):

Re (yield point): 235 N/mm² min

Rm (tensile strength – rezistenca në tërheqje): 360-510 N/mm²

(elongation- zgjatimi): 26% min

3.4 Një informacion i përgjithshëm mbi çelikun e zinkuar termikisht

Të gjitha metalet karakterizohen nga aftësia për t'u oksiduar. Në bazë të kësaj aftësie, ato klasifikohen në metale që kanë potencial pozitiv ose negativ. Duke qenë se zinku është më pak i predispozuar për t'u oksiduar se sa çeliku, ky tipar shfrytëzohet për të mbrojtur çelikun, duke e veshur atë me zink. Derisa të dëmtohet shtresa Zn-Fe për shkak të ndryshimit të aftësisë oksiduese, krijohet një element galvanik anodë – katodë, ku rolin e anodës e luan zinku, ndërsa të katodës çeliku. Meqë zinku është më elektronegativ, elektronet që shpëriten prej shtresës së tij kalojnë në katodën prej çeliku, duke krijuar një ekuilibër të qëndrueshëm elektro-kimik.

Zinkim termik të çelikut do të quajmë procesin e krijimit të shtresave prej zinku mbi sipërfaqen e çelikut, kur ky i fundit zhytet në një enë me zink të shkrirë.

Gjatë zhytjes së kampionëve në tretësirën e zinkut, në temperatura të larta dhe kohë të ndryshme si dhe si rezultat i koncentrimëve të ndryshme të substancave që bashkëveprojnë, shkaktohet një reaksion difuziv mes çelikut dhe kësaj tretësire. Shpejtësia e difuzionit përcaktohet nga relacioni

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

Q – energjia e aktivizimit

R – konstantja e gazeve

T – temperatura

D_0 – faktori para-eksponencial

Në aspektin makroskopik, ndryshimet në materiale bëhen përmes kushteve të transportit të lëndës që kushtëzohet nga difuzioni. Koeficienti i difuzionit D tregon sasinë e lëvizjes së atomeve në rrjetën kristalore. Gjatë procesit të zinkimit, përmes difuzionit të dyanshëm formohen shtresëzime çelik-zink me përbërje të ndryshme. Diagramat e gjendjes për lidhjet ndërmetalike çelik-zink tregojnë ekzistencën e këtyre fazave:

kristali α ,

faza Γ me rrjetë kubike;

faza δ_1 , me rrjetë heksagonale;

faza ζ , me rrjetë monokline;

faza η me rrjetë heksagonale;

Zona e kristalit α ka rrjetë kristaline kubike dhe është çelik i pastër.

Faza Γ , në raste normale, është një shtresë me trashësi disa mikrometër. Në temperatura të larta, kjo shtresë nuk është e dallueshme.

Në fazën δ_1 krijohet një shtresë kompakte δ_{1k} si dhe një shtresë me grimca në formë kunjash δ_{1p} të çeliku me përmbajtje të vogël të silicit dhe temperaturë 445°C .

Në fazën ζ , formohen kristalet e zinkut të fortë.

Në fazën η , formohet shtresa prej zinku të pastër. Trashësia e shtresës varet nga koha e qëndrimit të kampionit në enën me zink, nga poroziteti i shtresës ζ dhe nga viskoziteti i shkrirjes në enën me zink.

3.5 Difuzioni ne metale

Me zhytjen e mostrës në shkrirjen prej zinku me temperaturë të lartë shkaktohet një reaksion difuzioni, i cili sic dihet ë shtë një proces që aktivizohet termikisht. Varë sia e koeficientit të difuzionit nga temperatura ndjek një formë Arrheniusi:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

ku D_0 dhe Q janë madhësi konstante: D_0 - quhet faktori para-eksponencial, ndërsa Q është energjia e aktivizimit. Le të ndalemi shkurtazi tek energjia e aktivizimit. Ajo mund të mendohet si energjia e nevojshme për të prodhuar lëvizjen difuzive të një moli atome.

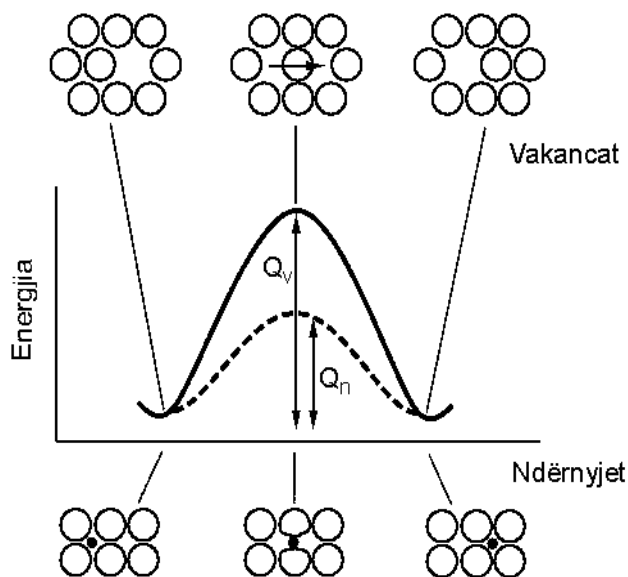


Figura a. Energjia e aktivizimit, ilustruar për rastin e difuzionit të vakancave dhe atë të ndërnyjeve

Një atom që difuzion, për të arritur në një plan të ri rrjete, duhet të kalojë përmes atomeve që e rrethojnë. Për ta detyruar atomin të kalojë në pozicionin e ri duhet zbatuar energji. Kjo situatë ilustruhet në figurën 1, për të dy nga mekanizmat kryesorë difuzivë (shih në vazhdim). Në çdo sistem, shkalla e zhvillimit të difuzionit përcaktohet nga prodhimi $D \times t$ (t paraqet kohën difuzive). Shtypja ka një ndikim të konsiderueshëm mbi parametrat e difuzionit, por për HDG i cili zhvillohet në shtypje normale, efekte të tilla përjashtohen. Në vazhdim le të sqarojmë shkurtimisht dy mekanizmat bazë të difuzionit në metale:

Difuzioni i vakancave

Ky mekanizëm përfshin kalimin e një atomi nga një pozicion normal rrjete në një pozicion bosh fqinj me të, ose në një vakancë. Kjo lëvizje paraqitet skematikisht në figurën b. Ky mekanizëm quhet difuzion i vakancave.

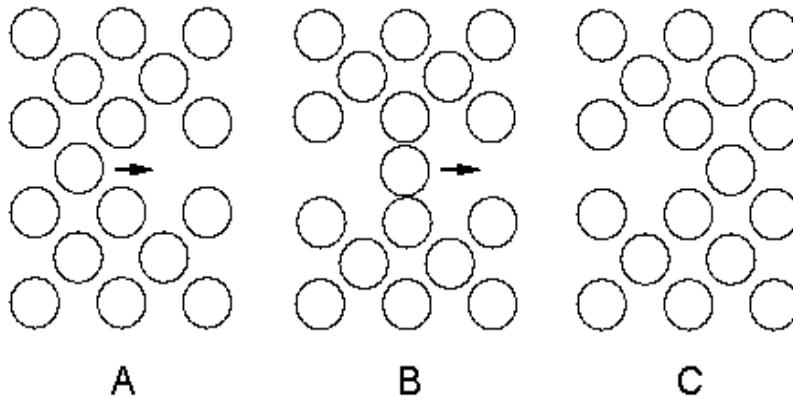


Figura b. Paraqitje skematike e difuzionit të vakancave.

Përderisa atomet difuzues dhe vakancat këmbejnë pozicionet e tyre, difuzioni i atomeve sipas një drejtimi i korrespondon lëvizjes së vakancave në drejtimin e kundërt.

Difuzioni i ndërrnyjeve

Mekanizmi i dytë i difuzionit përfshin atome që migrojnë nga një pozicion ndërrnyje në një tjetër fqinj me të (që është bosh). Ky mekanizëm njihet si difuzioni i ndërrnyjeve (Figura c).

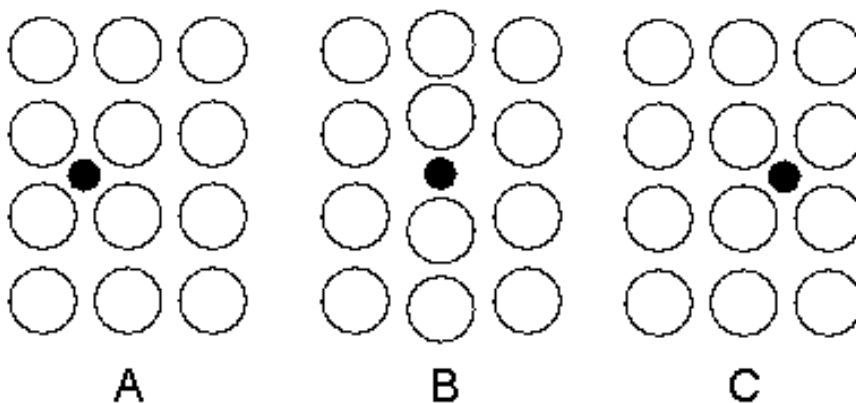


Figura c. Paraqitje skematike e difuzionit të ndërrnyjeve.

Në përgjithësi, difuzioni i ndërrnyjeve ndodh shumë më shpejt se difuzioni përmes vakancave, meqenëse atomet ndërrnyje janë më të vogla dhe si pasojë më të lëvizshëm. Për më tepër, numri i pozicioneve bosh në ndërrnyje është më i madh se ai i vakancave dhe probabiliteti i kësaj lëvizjeje atomike është më i madh se ai i mekanizmit të vakancave. Gjatë zinkimit, nëpërmjet procesit të difuzionit, rriten shtresat fazore të përlidhjes hekur – zink, që i takojnë fushave të ndryshme të përqendrimeve. Diagrama fazore për sistemin Fe-Zn dhe një paraqitje

skematike e fazave të zhvilluara gjatë procesit të difuzionit, paraqiten në Figurën (figura 7, a dhe b). Aty shihet prania e këtyre fazave: tretësira e ngurtë α , faza Γ me rrjetë kubike, faza δ me rrjetë heksagonale, faza ζ me rrjetë monokline dhe faza η me rrjetë heksagonale.

Struktura dhe përbërja fazore e shtresimit të zinkut varet nga lloji i çelikut dhe nga kushtet e zinkimit.

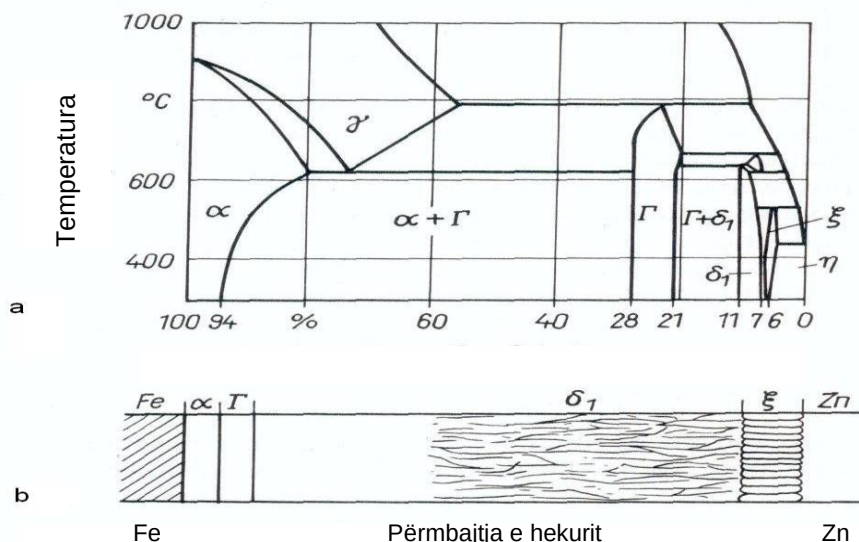


Figura d. Diagrami i gjendjes hekur-zink (a) dhe ndërtimi i shtresave (b).

Gjatë galvanizimit në të nxehtë, në temperaturën 430 - 460°C, formohet një shtresë veshëse Fe-Zn në pjesët e galvanizuara, pjesërisht si pasojë e një procesi disi të ndërlikuar të difuzionit atomik të të dy metaleve, që çon në formimin e lidhjeve elementare intermetallike dhe transformimeve fazore që pasojnë. Këto procese ndodhin fillimisht në shtresën sipërfaqësore të metalit të galvanizuar; më pas në ndërfaqen e sipërfaqes së metalit dhe të shkrirjes së zinkut dhe së fundi, në shkrirjen aktuale të pjesës së galvanizuar. Kushtëzuar nga përbërja e çelikut, temperatura dhe përbërja e banjos elektrolitike, trashësisë së pjesëve të galvanizuara, kohëzgjatja e qëndrimit në banjo, kushtet sipërfaqësore dhe metoda apo shpejtësia e ftohjes, formohet një veshje që përbëhet nga komponime të ndryshme intermetallike të Fe-Zn. Shtresat që përbëhen nga këto komponime kanë përbërje dhe trashësi të ndryshme. Zakonsht ato shënohen me gërmat e alfabetit grek, d.m.th., gama (Γ), gama₁ (Γ_1), delta (δ), zeta (ζ) dhe në disa raste eta (η). Fazat e veçanta ndryshojnë në mënyrë të konsiderueshme jo vetëm nga përbërja dhe morfologjia e kokrrizave, por gjithashtu edhe nga karakteristikat mekanike. Formimi i fazave individuale në veshje, udhëhiqet nga diagrama fazore Fe-Zn. Formimi i fazave të veçanta bazohet vetëm në proceset e difuzionit dhe fazat e veçanta bëhen të dukshme vetëm pas një trajtimi termik të çelikut, paraprakisht të galvanizuar me zhytje në të nxehtë [18,19]. Përbërja e hekurit në veshjen përlidhëse, zvogëlohet drejt sipërfaqes së jashtme. Natyrisht, përqëndrimi, struktura e fazave të veçanta intermetallike dhe morfologjia e tyre në veshjen e çelikut të galvanizuar me zhytje në të nxehtë, bëhen gjithmonë e më të sakta, me kalimin e kohës. Në vazhdim po paraqesim një përmbledhje të fazave të veçanta, bazuar në literaturën tashmë “të vjetër”, por edhe në rezultate të shumë kërkuesve modernë [18].

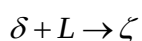
Faza Eta (η)

Shtresa e sipërme e së ashtuquajturës faza η , përbëhet praktikisht nga zink i pastër dhe formohet thjesht nga ngurtësimi i masës së shkrirë të Zn. Megjithatë, nga një këndvështrim metalurgjik, kjo faza përcaktohet si një tretësirë e ngurtë me zëvendësim e hekurit në zink (përbërja e zinkut është rreth 0,03 wt. %). Zinku kristalizon sipas një sistemi hekzagonal (hcp) dhe karakterizohet nga *veshtulli* (toughness) relativisht e lartë, në temperaturë të zakonshme dhe fortësi të ulët [19].

Faza Zeta (ζ)

Faza intermetalike zeta (ζ) nga pikëpamja stekiometrike mund të përcaktohet, në përgjithësi si FeZn_{13} . Përbërja e hekurit në këtë fazë është rreth 5 – 6,2 wt. %. Në veshje, ai kristalizon sipas sistemit monoklinik bazë – centruar me një grup simetrie $C2/m$ [20]. Brown [21] ka supozuar që këndi i pjerrët midis vektorëve të rrjetës kubike vëllim centruar **a** dhe **b**, të jetë $\beta = 127,30^\circ$ (parametrat e rrjetës kubike $a = 1,3424 \text{ nm}$, $b = 0,7608 \text{ nm}$, $c = 0,5061 \text{ nm}$). Në ndryshim me këtë, Gellings [22] i bashkangjiti trupit kubin një kënd të vogël $\beta = 100,53^\circ$ dhe një parametër të trupit kubik prej 1,0862 nm. Belin [23] specifikoi projeksionin nga [21] duke e vendosur atomin qendror Fe në pozicionin qendror të parametratit të trupit kubik c (pozicioni $2c$). Atomi i vetëm i hekurit është i rrethuar nga 12 atome zinku të vendosura në pikat këndore të njëzetfaqëshi të deformuar lehtë. Këto njëzetfaqësha janë të grupuar sipas vendosjeve të plota hekzagonale. Okamoto [24] specifikoi më në detaje lidhjen e njëzetfaqëshave të fazës $\zeta - \text{FeZn}_{13}$, që ndan atomet zink në pozicionet $2a$ të boshtit c .

Kjo fazë është formuar nga reaksioni peritektik $\{1\}$ midis fazës delta (δ) dhe shkrirjes së zinkut (L), në temperaturë $530 \pm 10^\circ\text{C}$. Është provuar që ajo formohet midis fazës eta (η – tretësirë e ngurtë e Fe në zink) dhe fazës delta (δ) [20].

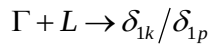


Kjo fazë ka një morfologji tipike prizmatike në veshjen e realizuar nga galvanizimi me zhytje në të nxehtë. Në disa raste, nga kjo strukturë e vazhduar prizmatike, një kristal fin i formuar në mënyrë të ndarë përhapet nga kjo fazë zeta (FeZn_{13}), e cila rritet pingul nga sipërfaqja e çelikut të veshur. Formimi i kristaleve fine është subjekt i ngopjes së mjaftueshme të shkrirjes së zinkut me atome hekuri; përndryshe struktura e vazhdueshme prizmatike e kësaj faze formohet si një fazë më e mirë [18,20].

Faza Delta (δ)

Në rastin e fazës delta (δ), diskutohet prania e dy strukturave të ndryshme kristaline, të cilat shënohen me δ_{1k} (ose δ) dhe δ_{1p} (ose δ_1). Strukturat kristaline ekuivalentë të këtyre dy fazave janë FeZn_7 (δ_{1k}) ose FeZn_{10} (ose gjithashtu $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$). Punimet e kohëve të fundit mbështesin idenë e pranisë së të dy fazave të ndryshme delta [24,26]. Në ndryshim nga kjo, Bastin [27] me ndihmën e XRD e përshkruan të vetmen fazë delta si të qëndrueshme deri në një temperaturë prej rreth 670°C . Përmbajtja e hekurit në fazën delta është 7 – 11,5 wt.%. Punimet shkencore të kohëve të fundit konfirmojnë në mënyrë të qartë praninë e dy fazave të ndryshme [28,28]. Që të dy komponentët intermetalikë të përmendur më lart, formojnë struktura kristaline hekzagonale me simetri grupi $P6_3/mmc$ ose shumë të përafërt me të. Midis

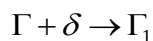
dy fazave delta shfaqen singularitete nga pikëpamja kristalografike. Belin [29] e përshkruan strukturën e fazës së shënuar me δ_{1p} me një analizë të detajuar XRD mbi monokristalin e kësaj faze. Një trup kubik kristalin heksagonal masiv formohet në tërësi nga katër polihedra dhe atome të izoluar zinku.



Në veshjen me zink të galvanizuar me zhytje në të nxehtë, faza δ_{1p} ka një karakter disi rrethues dhe zakonisht ka një trashësi më të madhe se faza δ_{1k} , e cila ndryshe nga e para, është disi më kompakte. Në disa raste supozohet që tekstura e fazës δ_{1p} nuk duhet të jetë domosdoshmërisht bazaltike, ose se kristalet mund të rriten në mënyrë gjatësore sipas sipërfaqes së metalit të veshur [20]. Të dy fazat pasojnë zinkun aktual dhe që të dyja janë të paidentifikueshme; rezolucioni më shpesh mund të gjendet pas një trajtimi të caktuar termik [26].

Faza Gamma₁ (Γ_1)

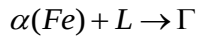
Kjo është faza më sipërfaqësore nga grupi gama. Nga pikëpamja stekiometrike ajo mund të shprehet si $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ [20] (ose ndryshe FeZn_4 [31], dhe sipas studimeve më të fundit si $\text{Fe}_{11}\text{Zn}_{40}$ [25]). Ajo kristalizon në sistemik kubik faqe centruar (fcc) me një përmbajtje hekuri prej 17-19,5 wt. %. Ndryshe nga fazat e mëparshme ajo formohet nga reaksioni i përbashkët midis dy fazave intermetalike, d.m.th., gama (Γ) dhe delta (δ), në temperaturë 550 ± 10 °C (reaksion peritektik). Drejtimi i reaksionit mund të shprehet nëpërmjet ekuacionit {3} [20].



Kjo fazë formon një kalim të vazhdueshëm midis fazës δ dhe fazës Γ , me një përmbajtje të lartë hekuri. Ajo mund të vëzhgohet lehtë në kampionët e zhytur në zink, të cilët i janë nënshtruar një trajtimi termik nën temperaturat më të ulta, për intervale të gjata kohore [18]. Është provuar që ajo është realisht një fazë e rregullt dhe e qëndrueshme nga pikëpamja e strukturës kristaline dhe ndryshon nga grupi i fazës Γ . Gjithashtu është provuar që parametri i rrjetës i fazës Γ_1 është sa rreth dyfishi ($a \sim 1,798$ nm) i parametrin të fazës Γ ($a \sim 0,895$ nm). Ndryshe nga fazat η , ζ , δ_{1k} dhe δ_{1p} kjo fazë dhe faza Γ gjithashtu, janë pranë përmbajtjes së tyre me $\alpha(\text{Fe})$. Megjithatë, gjatë formimit të veshjen në substratin e çelikut, rrjeta kubike transformohet nga bcc në fcc, duke zmadhuar në këtë mënyrë parametrin themelor (kalimi nga Γ to Γ_1) [32,33].

Faza Gamma (Γ)

Kësaj faze zakonisht i caktohet intermetaliku me formulë të përmblodhur $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, por prania e intermetalikut është provuar gjithashtu edhe me raporte më të larta të atomeve të hekurit në strukturë (Fe_4Zn_9 [31], or FeZn_3 [34]), e cila është gjithashtu pjesë e veshjes. Që të dy fazat e përmendura kristalizojnë në sistem vëllim centruar (bcc), me një përmbajtje totale të atomeve të hekurit 23,5 – 28 wt.%. Faza Γ është formuar nga reaksioni peritektik midis ferritit α dhe shkrirjes së zinkut në temperaturë 782 °C (shih {4}) [20].



Bazuar në rrjetën kristaline faza Γ është shumë e ngjashme me strukturën $\alpha(\text{Fe})$ (që të dy kristalizojnë në bcc). Është zbuluar që parametri themelor i rrjetës a në trupin kubik të fazës intermetalike Γ është rreth tri herë më i madh ($a \sim 0,895 \text{ nm}$) se në trupin kubik $\alpha(\text{Fe})$ ($a \sim 0,287 \text{ nm}$) [32].

3.6 Faktorët që ndikojnë në formimin e kampionëve

Gjatë formimit të kampionëve çelik-zink kanë ndikim disa faktorë: Elementët përbërës të çelikut, Kohëzgjatja e reaksionit në shkrirje, Temperatura e shkrirjes, Elementët përbërës në shkrirje, Përbërja fazore e çelikut, Topografia e sipërfaqes së çelikut.

3.7 Faktorët që ndikojnë

Gjatë formimit të kampionëve çelik-zink kanë ndikim disa faktorë:

- Elementët përbërës të çelikut.
- Kohëzgjatja e reaksionit në shkrirje.
- Temperatura e shkrirjes.
- Elementët përbërës në shkrirje.
- Përbërja fazore e çelikut.
- Topografia e sipërfaqes së çelikut.

3.7.1 Varësia e procesit të zinkimit nga elementët përbërës të çelikut

Elementët përbërës të çelikut, si C, Si, Mn, P, S, Al, Cr, Cu, Mo, Ni, Ti, etj, kanë një rol të caktuar në ecurinë e reaksionit çelik zink. Silici nuk ndikon direkt në procesin e zinkimit, por nëpërmjet futjes së hidrogjenit në çelik. Me rritjen e pranisë së silicit, çeliku zvogëlon mundësinë e depërtimit të hidrogjenit. Është e rëndësishme edhe përmbajtja e fosforit në çelik. Sasia e silicit dhe e fosforit që luajnë rol në procesin e zinkimit të çelikut përcaktohet nga formula:

$$(\text{Si} = 2.5\text{P})\% < 0.09\%$$

3.7.2 Varësia e procesit të zinkimit nga temperatura

Me rritjen e temperaturës, rritet edhe shpejtësia e reaksionit çelik-zink, si dhe rënie deri në 0 të elementëve përbërës në çelik si silici, mangani, etj.

3.7.3 Varësia e procesit të zinkimit nga koha e zhytjes

Tek çeliku me përmbajtje të lartë të silicit deri në 0,32%, trashësia e shtresës së zinkut rritet linearisht në raport me kohën e zhytjes, kurse tek çeliquet me përmbajtje të ulët të silicit, trashësia e shtresës së zinkut rritet ngadalë në mënyrë parabolike.

3.7.4 Varësia e procesit të zinkimit nga përmbajtja e enës me zink

Për procesin e zinkimit aplikohet zink në pastërti 95% e lart, i cili përmban maksimalisht 5 % të masës elementë përbërës si Cd, Sn, Fe, Cu dhe Pb, ku vetëm ky i fundit zë 1,5% dhe pjesa

tjetër përmbëhet nga elementët e tjerë. Gjatë procesit të zinkimit të çelikut, përfitohet një material i ri me veti të reja mekanike dhe fiziko-kimike, të cilin do ta studiojmë. Meqë përdorimi i çelikut të zinkuar në industri dhe jetën e përditshme zë vend në shkallë të madhe, do të realizohet një studim në thellësi, me qëllim që të njohim vetitë e tij dhe të jepen sugjerime për përmirësimin e tij.

3.8 Metodat e analizës së kampionëve

Për analizën e kampionëve u përdorën këto metoda analitike:

- Mikroskopia Optike (OM);
- Mikroskopia Elektronike me Skanim (SEM);
- Matja Mikrofortësisë
- Difraksioni i Rrezeve X (XRD)
- EDAX
- Spektroskopia Fotometrike
- Difuzioni i elementëve Fe-Zn

Analizat do të fokusohen në studimin e sipërfaqes në ndërfaqe dhe në materialin bulk të kampionëve, për investigimin e përbërjes kimike, përbërjes fazore, morfologjisë dhe strukturës. Realizimi i këtyre provave bëhet sipas standarteve kombëtare dhe ndërkombëtare. Këto standarte përmbajnë kritere dhe rregulla teknike të sakta, me qëllim përfundimin e rezultateve sa më të mira. Ndër standartet më të njohura që përdoren janë:

- Standarti gjerman DIN
- Standarti Italian UNI
- Standarti amerikan ASTM
- Standarti ndërkombëtar ISO me qendër në Gjenevë.

3.8.1 Metodat Optike

Këto metoda mund të përgjithësohen si metoda që përfshijnë bashkëveprimin e fotoneve me sipërfaqet, i cili rezulton në transferim të energjisë në ose nga speciet e absorbuara të sipërfaqes nëpërmjet eksitimit vibracional. Energjitë diskrete të transferuara i korespondojnë sigurisht quanta-ve vibracionale dhe analiza e këtyre energjive na jep mjetin për të përcaktuar strukturën e specieve të sipërfaqes.

3.8.2 Mikroskopia Elektronike

Mikroskopia elektronike është një teknikë analitike e cila esencialisht përdor bashkëveprime të ndryshme ndërmjet tufës së elektroneve dhe një kampioni për formimin e një imazhi si dhe për karakterizimin struktural dhe elemental të materialeve. Ekzistojnë kërkesat për ndriçim të lartë dhe koherencë kohore dhe hapsinore të tufës së elektroneve dhe ato nuk mund të

përmbushen nëpërmjet elektroneve termikë të emetuar nga një fill tungsten. Si një alternativë, lanthanum hexaborite (LaB_6) dhe katoda të emisionit të fushës janë përdorur për prodhimin e tufave të elektroneve, me më pak përhapje të energjisë dhe ndriçim më të lartë të shkrepjes.

3.8.2.1 Mikroskopia Elektronike me Skanim (SEM)

Mikroskopia elektronike me skanim është një teknikë për investigimin e strukturës së sipërfaqes. Një tufë elektronesh (deri në 25 kV) skanohet përmes sipërfaqes së kampionit dhe elektrone sekondarë, elektrone *back-scattered* dhe rreze X prodhohen si rezultat i bashkëveprimit. Detektorë të ndryshëm mbledhin këto grimca dhe prodhojnë një imazh. Intensiteti i elektroneve sekondare dhe kështu shkëlqimi i imazhit varet nga relievi lokal i sipërfaqes si pasojë e lokalizimit asimetrik të detektorit dhe kështu që topografia paraqitet në imazh. Rezolucioni përcaktohet esencialisht nga dimensionimi i njollës së tufës i cili mund të adjustohet në një vlerë ekstremisht të ulët ndërmjet 5 dhe 20 nm. Me SEM mund të arrihet një zmadhim deri në 40.000, një rezolucion më i vogël se 0.5 nm dhe një thellësi e lartë e fokusimit. Elektronet *back-scattered* dhe rrezet X nga kampioni mund të mblidhen gjithashtu nga një tjetër detektor. Imazhet nga elektronet *back-scattered* japin informacion rreth shpërndarjes së elementëve me masa atomike të ndryshme. Identifikimi i elementëve nga mikrometri i parë i sipërfaqes është i mundur me analizat e rrezeve X.

3.8.3 Matja e mikrofortësisë

Fortësia është rezistenca që bën një material ndaj depërtimit të një materiali tjetër shumë herë më të fortë. Kjo lloj metode shërben për përcaktimin e vetive mekanike të materialeve edhe pse nuk është ndonjë karakteristikë shumë e rëndësishme për përcaktimin e vetive mekanike në përgjithësi.

Matja e fortësisë dëmton sipërfaqen e materialit mbi të cilin kryhet ky proces dhe kjo metodë klasifikohet si një metodë joshkatërruese. Për të matur mikrofortësinë përgatitet vetëm një pjesë e sipërfaqes së materialit dhe jo i gjithë materiali. Parimi bazë i matjes së fortësisë konsiston në matjen e madhësisë ose thellësisë së gjurmës të cilën e shkakton shtypësi me një ngarkesë të caktuar, e cila vepron në material. Kjo metodë është e rëndësishme për matjen e fortësisë së materialeve metalike, ku gjatë provës shkaktohet deformim plastik.

Shtypësit kanë formën e sferës, priamidës ose konit dhe kanë përbërje çeliku të fortë ose diamante. Metodat kryesore që përdoren për matjen e fortësisë janë metodat me veprim të qëndrueshëm të ngarkesës:

Metoda e Brinell-it, ku si shtypës përdoret sfera e çelikut, me diametër D e cila vepron në shtresat sipërfaqësore të materialit me ngarkesë F . Pas veprimit të ngarkesës F në sipërfaqen e materialit, shkaktohet gjurma në formë kalote sferike me diametër d dhe me thellësi h .

Metoda e Vickers-it. Kjo metodë eliminon dy mangësi të mëdha të metodës së Brinell-it: (a) kufizimi i intervalit të matjes deri në 450HV, duke përdorur material shtypës diamante, dhe (b) varësia e vlerës së fortësisë nga ngarkesa shtypëse e sferës, duke përdorur piramidën katërfaqëshe me një kënd prej 136° ndërmjet faqeve. Trashësia minimale e kampionit mund të jetë shumë më e vogël se gjatë provës së Brinell-it, pasi këtu përdoren ngarkesa (forca) shtypëse më të vogla.

3.8.4 Difraksioni i Rrezeve X (XRD)

Difraksioni i rrezeve X është një teknikë jo-destruktive që përdoret gjerësisht për identifikimin fazor të materialeve dhe për karakterizimin e teksturës. Baza e kësaj metode është difraksioni i tufës së rrezeve rënëse X prej planeve atomikë në një kristal, të orientuar në mënyrë të përshtatshme. Ligji i Bragg jep konditat në të cilat ndodh ky difraksion dhe ato janë të lidhura nga ekuacioni:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ku d është distanca planare, λ është gjatësia e valës së rrezeve X, θ është këndi i difraksionit dhe n është rendi i difraksionit. Më tej, rrezatimi i reflektuar matet nga një detektor. Për një kampion polikristalin, difraksioni ndodh gjithnjë për shkak të orientimit të rastësishëm të kristaliteve. Në mënyrë tipike, matjet janë performuar në gjeometrinë $\theta/2\theta$, ku 2θ është këndi i detektorit në lidhje me tufën rënëse. Nga pozicionet e pikeve karakteristike dhe FWHM (*full width at half maximum*) në spektrin e XRD përfitohet informacion si për rrjetën kristaline (i.e. përbërja fazore) ashtu edhe për dimensionet e kristaleve. Në gjeometrinë standard $\theta/2\theta$ një thellësi penetrimi prej disa mikrometrash nënkupton një ndjeshmëri të ulët për investigimin e shtresave të holla. Për të limituar thellësinë e penetrimit dhe për të përmirësuar kështu ndjeshmërinë aplikohet shpesh konfiguracioni me një kënd komplementar.

3.8.5 EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis)

EDAX është një metodë analitike që përdoret për karakterizimin kimik ose analizën elementale të kampionëve. Metoda bazohet mbi bashkëveprimin e burimit të rrezatimit X me kampionin. Cdo element lejon një bashkësi unike pikësh në spektrin e tij të rrezeve X sepse secili prej tyre ka strukturë atomike unike. Një tufë grimcash të ngarkuara me energji të lartë, të tilla si elektronet ose protonet ose një tufë rrezesh X përqëndrohet mbi kampion për të eksituar emisionin e rrezatimit karakteristik X nga kampioni, kështu që energjia e rrezeve X të emetuara nga kampioni mund të matet nga një spektrometër i shpërndarjes së energjisë (Energy Dispersive Spectrometer). Kjo lejon matjen e përbërjes elementale të kampionëve.

Kapitulli 4 Rezultatet eksperimentale

4.1 Mikroskopia Optike



KEYENCE VHX2000 DIGITAL MICROSCOPE

Dekada e fundit ka parë rritje të mëdha të aplikimit të mikroskopisë optike për investigimin e nivelit të mikronit dhe nënmikronit në një shumëllojshmëri disiplinash. Zhvillimi i shpejtë i ngjyruesve fluoreshentë ka përsheptuar aplikimet në laborator dhe në kërkimin shkencor. Avancime në imazherinë dixhitale kanë lejuar matje të shpejta dhe efikente kuantitative dhe në kampione të ndryshme nga përbërjet fotosensitive, në superpërcjellësit sintetikë qeramikë dhe qëniet e gjalla në mjedisin e tyre. Mikroskopia optike me ndihmën e pajisjeve dixhitale mund të përdoret për të përfutur imazhe optike të holla që përdoren nga shumë institute kërkimi. Shkencëtarët e parë kishin probleme me qartësinë dhe lentet e dobëta të imazhit që u zgjidhën vetëm në shekullin e 19. Shmangjet e imazhit u rregulluan nga objektivat akromatik Lister dhe Amici që reduktuan shmangjet dhe ngritën hapjet numerike në 0.65 për objektivet e thatë deri në 1.25 për objektivat homogjenë. Në 1886 Ernst Abbe punoi me Carl Zeiss për prodhimin e objektivave kromatikë bazuar në principet optike dhe lentet e dizajnit. Këto objektiva të avancuara siguruan imazhe më të qarta dhe pa prishje të ngjyrave në apertura të larta numerike. Shekulli i 20 pa avancime të rëndësishme si ajo që i lejonte studjuesit ta mbanin imazhin në fokus edhe kur ndërronin lentet. Pas luftës së dytë botërore Zeiss krijoi mikroskopa kontrast fazë bazuar në principet nga Frits Zernike. Disa vite më vonë të njëjtët mikroskopë u modifikuan për të parë ndarjen e qelizave.

4.1.1 Parimet e Formimit të imazhit

Në mikroskopinë optike kur drita nga mikroskopi kalon përmes kondensuesit dhe kampionit, një pjesë e dritës vazhdon drejt pa u devijuar. Kjo lloj drite quhet dritë e drejtpërdrejtë ose e padevijuar. Edhe drita që kalon rreth kampionit quhet e padevijuar. Një pjesë e dritës që kalon përmes kampionit devijohet kur ndesh pjesë të kampionit. Kjo lloj drite e devijuar konsiderohet një gjysmë gjatësie valore ose 180 gradë e rrotulluar (jashtë faze) ku drita direkte ka kaluar e padevijuar. Një gjysmë gjatësie valore jashtë faze shkaktohet nga kampioni që lejon dritën të shkaktojë interferencë destruktive me dritën direkte kur të dyja

arrijnë në imazh mesatar të lokalizuar në një diafragmë fikse të lentes. Lentet e zmadhojnë më tej imazhin që projektohet në retinë, në filmin e kamerës ose në një çip kompjuteri të ndjeshëm nga drita. Ajo që ka ndodhur është që drita direkte apo e padevijuar projektohet nga objektivi dhe përhapet në mënyrë të njëtrajtshme përgjatë të gjithë planit të imazhit në diafragmën e lentes. Drita e difraktuar nga kampioni fokusohet në vende të lokalizuara në të njëjtën plan imazhi ku drita e difraktuar shkakton interferencë destruktive dhe redukton intensitetin duke rezultuar në zona më shumë ose më pak të errëta. Këto kampione të dritës dhe errësirës janë ato që ne njohim si imazh të kampionit. Për shkak se sytë tanë janë të ndjeshëm ndaj variacioneve në ndriçim, imazhi bëhet një rindërtim më shumë apo më pak i besueshëm sesa origjinali. Nëse diafragma e aperturës së kondensuesit mbyllet në gjysmë të rrugës do të vihet re një pikë e ndritshme qendrore mbrapa objektivit që është imazhi i diafragmës. Majtas dhe djathtas pikës qendrore një seri spektrash do të jenë prezent me gjyrë blu afër qendrës dhe me ngjyrë të kuqe në pjesën larg qendrës. Intesiteti i këtyre spektrave të ngjyrosur ulet lidhur me faktin se sa larg është spektri nga pika qendrore. Spektrat afër me periferinë e objektivit janë më të zbehtë se sa ata afër pikës qendrore. Spektri difraksionit përdor tre zmadhime të ndryshme. Nëse filtrat hiqen spektrat do të zhduken dhe do të mbetet vetëm apertura e diafragmës. Nëse rivendosen filtrat, spektrat do të shfaqen. Hapësira midis spektrave të ngjyrosur duken të zeza. Mund të ekzaminohen vetëm një dyshe spektrash nëse kemi objektiv të zmadhuar dhjetë herë. Në këtë rast një pikë difraksioni shfaqet majtas dhe njëra djathtas aperturës qendrore. Nëse linjat ekzaminohen me objektivë zmadhues 40 herë disa spektra difraksioni shfaqen majtas dhe djathtas aperturës qendrore. Kur zmadhimi rritet në 60 herë vihen re dhe spektra të tjerë. Për shkak se spektrat e ngjyrosur zhduken kur hiqen filtrat mund të supozohet që kampioni po preket nga drita që i kalon përmes duke prodhuar spektrat e ngjyrosur. Për më tepër nëse diafragma e aperturës mbyllet ne do të vëzhgojmë që objektivat e aperturës së lartë numerike kanë spektra të ngjyrosur më shumë sesa aperturat e ulëta numerike.

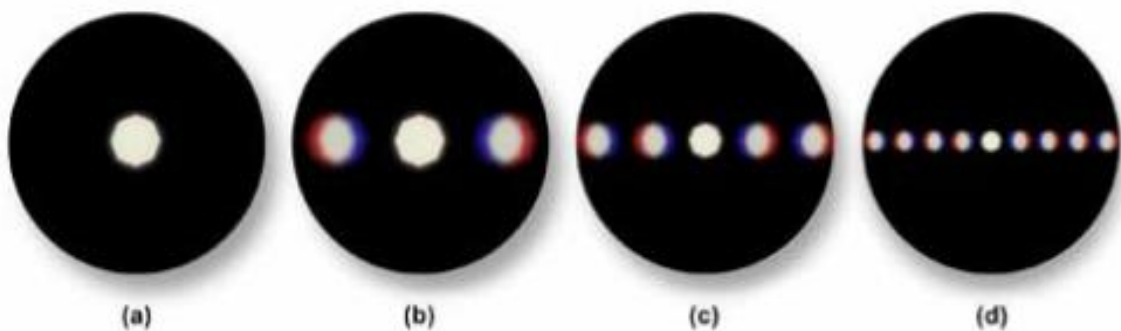


Fig. I

Pika qendrore e dritës prezanton dritën direkte apo të pa devijuar që kalon përmes kampionit ose rreth tij e pa shqetësuar. Quhet rendi zero. Sa më i zbehtë të jetë imazhi i aperturës së diafragmës në çdo anë të rendit 0 quhen i pari, i dyti, i treti e kështu me rradhë. Gjatësitë valore blu difraktohen në një kënd më të ngushtë se sa gjatësitë valore jeshile të cilat difraktohen në një kënd më të ngushtë se sa ato të kuqe. Në planin e pasëm të objektivit

gjatësitë valore blu interferojnë në mënyrë konstruktive për të prodhuar ngjyrën blu të imazhit të difraktuar të çdo spektri ose rendi. Kur gjatësitë valore të difraktuara janë të shmagura sa gjysma e valës për çdo ngjyrë valët interferojnë në mënyrë destruktive. Në pozicionin e rendit zero të gjitha gjatësitë valore bashkohen në mënyrë konstruktive dhe kjo prodhon dritën e bardhë të ndritshme.

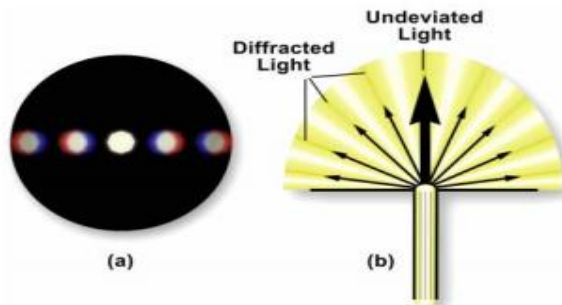


Fig.II

Sa më afër të jenë hapësirat e vijave aq më pakë spektra do të kapen nga objektivi i dhënë siç tregohet në figurën I(a-c). Modeli i difraksionit i treguar në fig I-a u kap në një objektivi 40 herë që jep imazh nga porcioni i poshtëm i vijës siç paraqitet në fig. I-b ku vijat janë të afërta me njëra tjetrën. Në fig. I-c objektivi fokusohet në një porcion të lartë të vijës dhe kapen më shumë spektra nga objektivi. Drita direkte dhe drita nga rendet e difraktuara vazhdojnë të fokusohen nga objektivi në një plan të mesëm dhe në një diafragmë fikse të lentes. Këtu rrezet e dritës direkte ose të difraktuara inteferojnë dhe rindërtohen në një imazh të përmbysyr real dhe më pas zmdhohen dhe më tej. Kjo ilustruhet në fig.III(d-g) me dy tipe filtrash difraksioni. Katrorët e ilustruar në fig. I-d prezantojnë imazhin ortoskopik të rrjetave siç shihen përmes aperturës së plotë të objektivit. Modeli i difraksionit që vjen nga kjo rrjetë tregohet si një imazh konoskopik që do të duket në planin e pasëm të objektivit fig. I-e. Njëlloj imazhi ortoskopik i rrjetës heksagonale të fig. I-f prodhon një imazh heksagonal korrespondues që i përgjigjet modelit të rendit të parë të difraksionit.

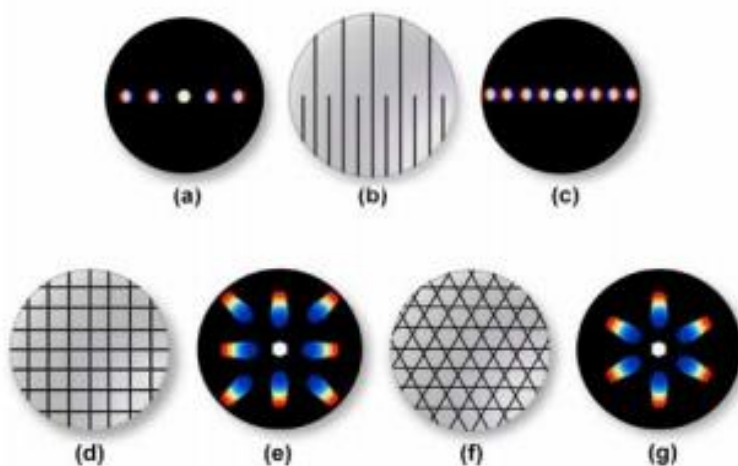
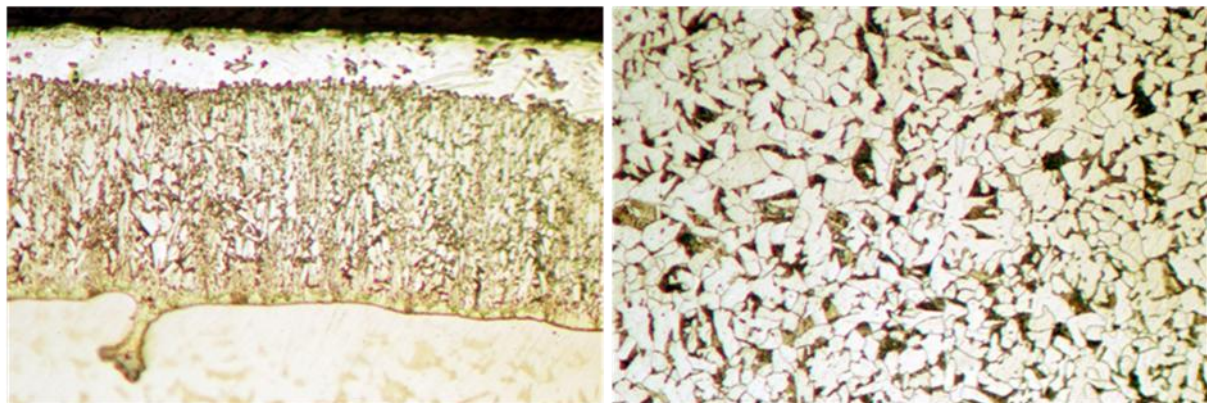


Fig .III

Kampionët mikroskopike mund të konsiderohen si filtra kompleks me detaje dhe hapje të përmasave të ndryshme. Nëse një mjet me indeks refaktar më të lartë se ajri përdoret në hapësirën midis lentes ballore të objektivit, këndi i rendit difraktues do të reduktohet dhe do të kompresohet si në fig III(a). Si rezultat një zhytje e objektivit në vaj mund të kapi më shumë rende difraktuese e të japi rezulucion më të mirë se sa një objektiv i thatë. Për më tepër drita blu difraktohet në një kënd më të ulët se sa drita jeshile ose e kuqe dhe një lente me aperturë të dhënë mund të kap më shumë rende drite kur gjatësitë valore janë në rajonin blu të spektrit të dukshëm. Këto dy principe shpjegojnë ekuacionin klasik Rayleigh:

$$d = 1.22 (\lambda / 2NA)$$

ku **d** është hapësira midis dy pjesëve, **λ** është gjatësia valore e ndriçimit dhe **NA** apertura numerike e objektivit.

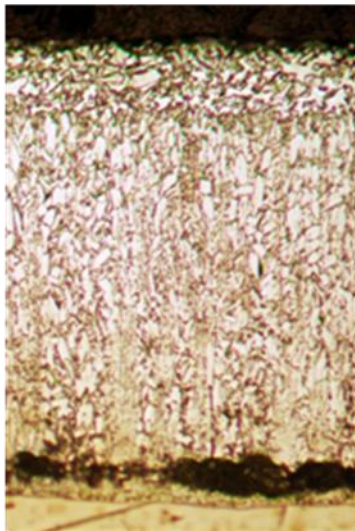


Prerja terthore

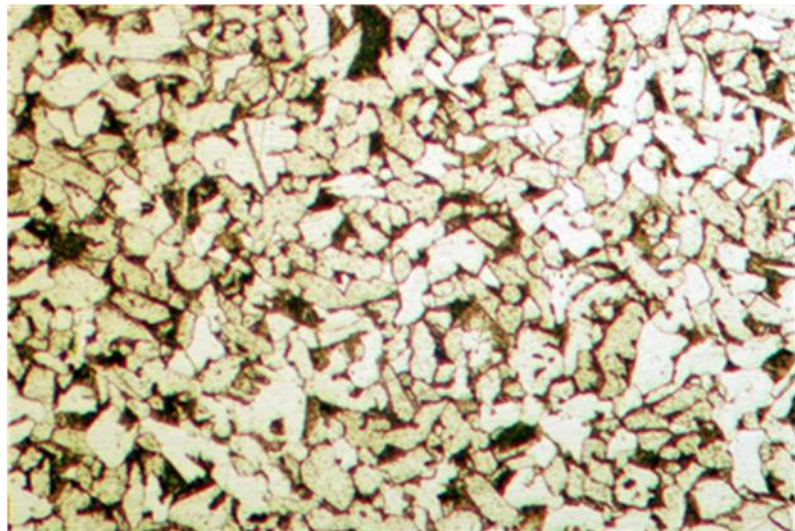
Shtresa e Zinkut

442 °C, 4 min

Figura 1: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=4\text{min}$.



Prerja terthore



Shtresa e Zinkut

442 °C, 12 min

Figura 2: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=12\text{min}$.



Prerja terthore



Shtresa e Zinkut

442 °C, 20 min

Figura 3: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=20\text{min}$.

Foto e marrë me mikroskop optik e kampionit të zinkuar me metodën hot dip galvanizing për kohën $t=4\text{min}$ dhe temperaturë $T=442^{\circ}\text{C}$. Vërejmë një ndarje shumë të qartë të fazave që janë formuar në shtresimin zinkut mbi çelik. Faza eta e sipërme 100% Zn, që konvergjon me fazën e zinkut të pastër rezulton të jetë më e vogël. Pas saj mes fazës eta dhe delta shtrihet faza zeta 94% Zn dhe 6% Fe, e cila përbëhet nga kristale të përzier dhe të orientuar në mënyrë të çrregullt, dhe largësia mes kristaleve nuk është uniforme. Në fazën gama shohim një përzierje mes kristalesh zinku deri në 90% dhe çelikut papastërtive të ndryshme në masën

10%. Nga kjo fotografi shohim se shtresa më e trashë është ζ 75% Zn dhe 25% Fe. Kjo fazë përbëhet nga kristale të mëdhenj, të mprehtë dhe të orientuar në mënyrë të çrregullt dhe se distanca mes kristaleve dhe granulave është e madhe. Në këtë fotografim të kryer me mikroskop optik për kampioni e zinkuar me metodën hot dip galvanizing për kohën $t=12\text{min}$ dhe temperaturë $T=442^\circ\text{C}$, vërejmë një zgjerim të fazës ζ . Me rritjen e fazës ζ kemi një zvogëlim të fazave të tjera. Përmasat e kristaleve që përbëjnë këtë fazë shohim se në krahasim me kristalet e fazës ζ të kampionit të zinkuar për kohën $t=4\text{min}$ dhe temperaturë $T=442^\circ\text{C}$, vijnë duke u zvogëluar. Ndërkohë dhe distanca ose largësia mes kristaleve, pra boshllëqet vijnë duke u zvogëluar. Edhe në këtë fotografim shohim një ndarje të qartë mes fazave. Për kohën $t=20\text{min}$ dhe temperaturë $T=442^\circ\text{C}$, shikojmë qartë formimin e 4 fazave kryesore, por në ndryshim nga kampionët për kohët $t=4\text{min}$, $t=8\text{min}$, madhësia e kristaleve vjen duke u zvogëluar. Po ashtu kemi një zvogëlim të hapësirave mes kristaleve dhe një orientim më të rregullt të granulave. Shtresimi mbrojtës prej zinku bëhet më kompakt dhe sipërfaqja e jashtme më uniforme. Duke i krahasua rezultatet që demostrohen për kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën 442°C por për kohë $t=4\text{min}$, $t=8\text{min}$, $t=12\text{min}$ dhe $t=20\text{min}$ vërejmë një ndryshim të shtresimit dhe ndryshim të formimit të fazave. Ndërkohe kemi dhe ndryshim të madhësisë së kokrrizave që përbëjnë fazat e ndryshme. Kur kalojmë nga koha e zhytjes 4min dhe 8min në kohën 12 min dhe 20 min fazat e formuara në shtresat e zinkut dhe atyre Fe-Zn janë më të qarta. Kristalet e formuara në fazën ζ me rritjen e kohës së zhytjes në zink vijnë duke u zvogëluar dhe orientuar sipas një drejtimi sa më të rregullt. Njëkohësisht dhe hapësira mes kristaleve dhe granulave të ndryshme vijnë duke u ngushtuar. Sa më në sipërfaqe të ngjitemi shohim që shtresimi i zinkut bëhet më i hollë dhe më i pastër.

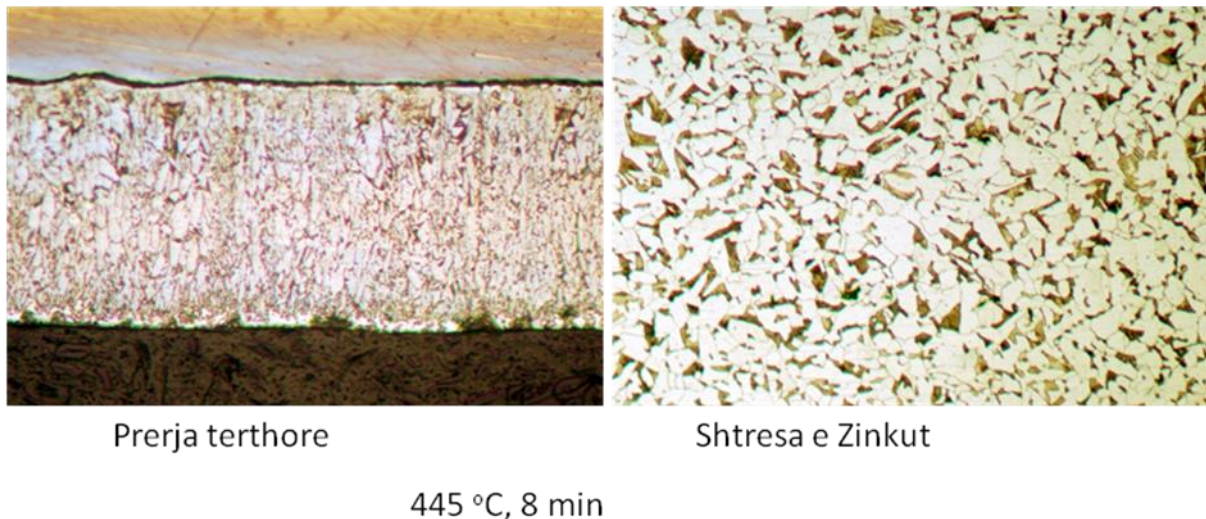


Figura 4: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=445^\circ\text{C}$ dhe kohë $t=8\text{min}$.

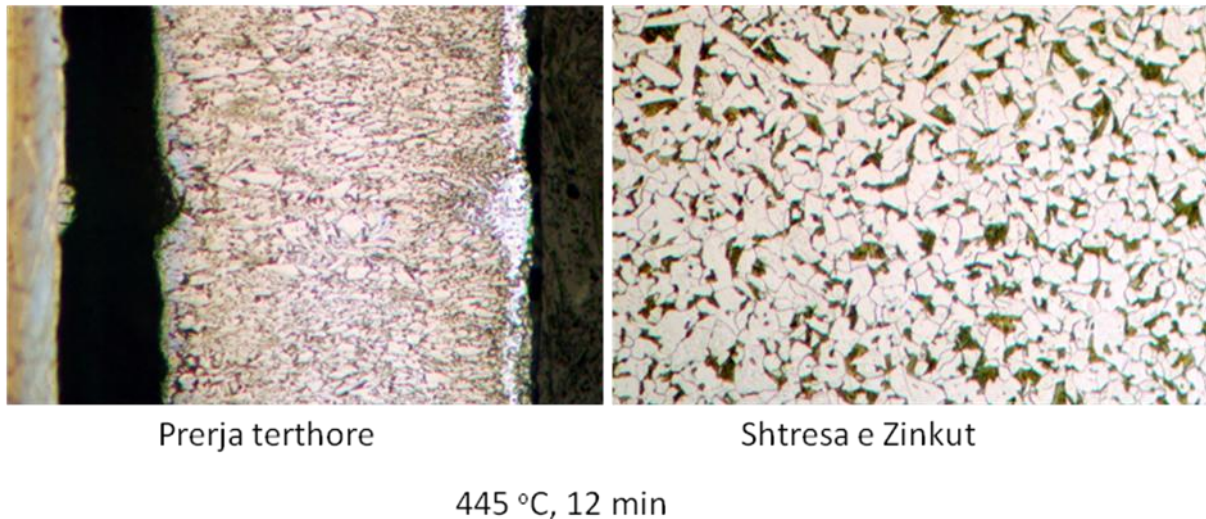


Figura 5: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=445^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=12\text{min}$.

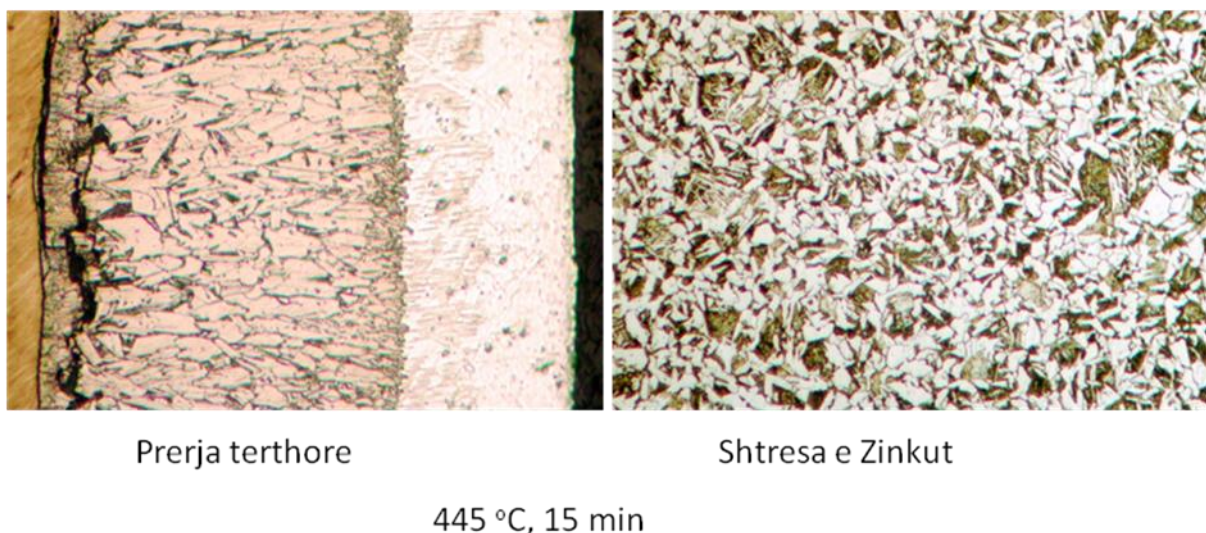


Figura 6: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=445^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=15\text{min}$.

Për kampionin me kohë të zhytjes $t=8\text{ min}$ dhe temperaturë $T=445^{\circ}\text{C}$, kemi një formim jo shumë të qartë të katër fazave të shtresimit prej zinku. Dy fazat e ndërmjetme delta dhe zeta nuk kanë një ndarje të qartë mes tyre. Dy fazat e tjera duken qartë. Në këtë kampion kristalet që përbëjnë shtresimin prej zinku janë më të vogla dhe se hapësira mes tyre është më e vogël. Për kampionin me kohë të zhytjes $t=12\text{ min}$ dhe temperaturë $T=445^{\circ}\text{C}$, fazat janë të formuara shumë qartë. Në ndërshtresën mes fazës gama dhe sipërfaqes së çelikut kemi papastërti të cilat mund të mos jenë larguar gjatë pastrimit të sipërfaqes nga vajrat e ndryshëm. Faza ζ është dhe faza me përqendrimin më të madh në të gjithë shtresimin mbrojtës prej zinku. Kristalet që e përbëjnë këtë faze janë të gjata por ndryshe nga kampioni

$t=8$ min dhe temperaturë $T=445^{\circ}\text{C}$, këtu kristalet kanë një orientim më të qartë dhe se distanca mes tyre dmth boshlliqet janë më të vogla.

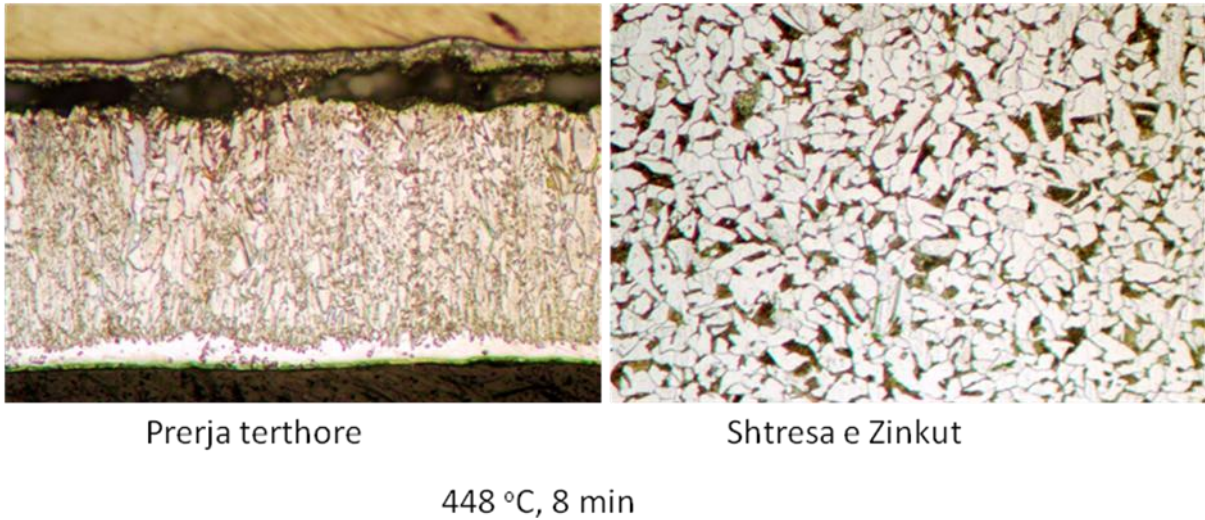


Figura 7: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=8\text{min}$.

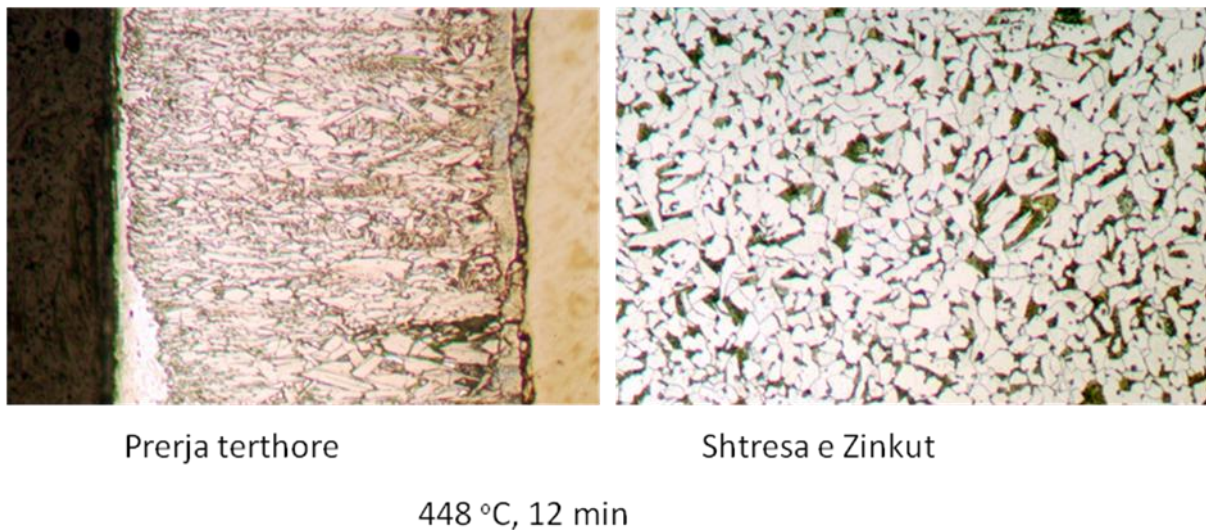
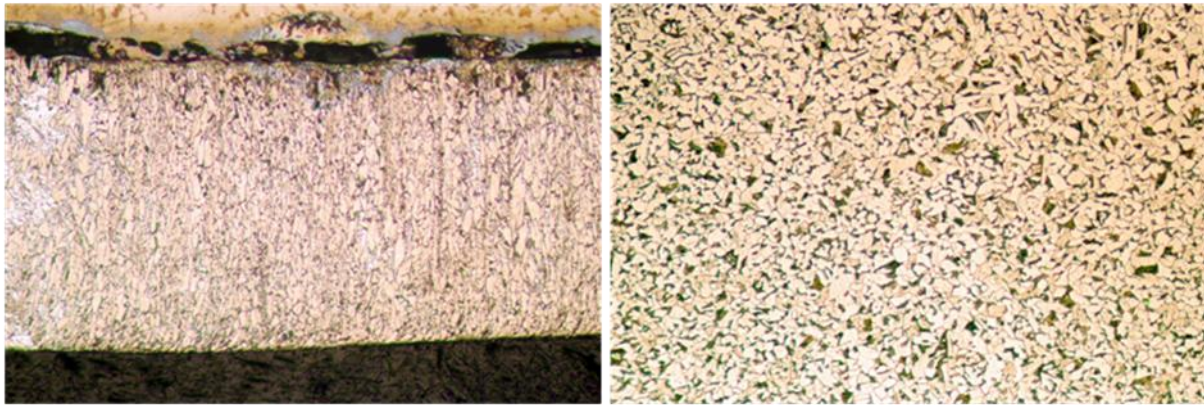


Figura 8: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=12\text{min}$.



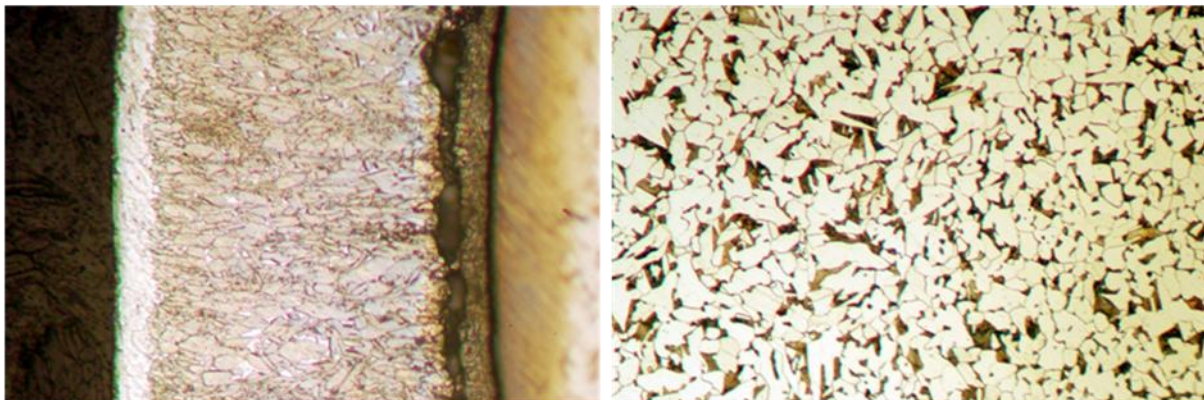
Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

448 °C, 20 min

Figura 9: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=20\text{min}$.

Në këto fotografi për kampionët e zinkuar termikisht në zink të shkrirë në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe me kohë $t=8\text{min}$, $t=15\text{min}$ dhe kohë $t=20\text{min}$ ndodh e njëjta situatë si në rastin e temperaturës 442°C dhe 445°C , por në ndryshim të madhësisë së granulave që përbëjnë shtresimet e fazave të zinkut tek dy grupet e mësipërme për $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe $T=445^{\circ}\text{C}$ në temperaturën 448°C kemi një orientim të granulave dhe kjo rregullsi bëhet me evidente për kohën $t=15\text{min}$ e $t=20\text{min}$.

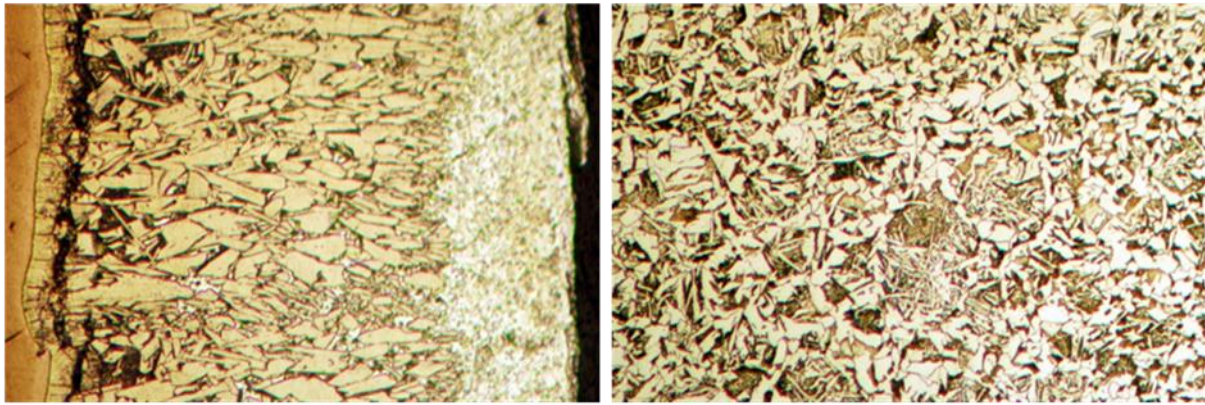


Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

450 °C, 8 min

Figura 10: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=8\text{min}$.

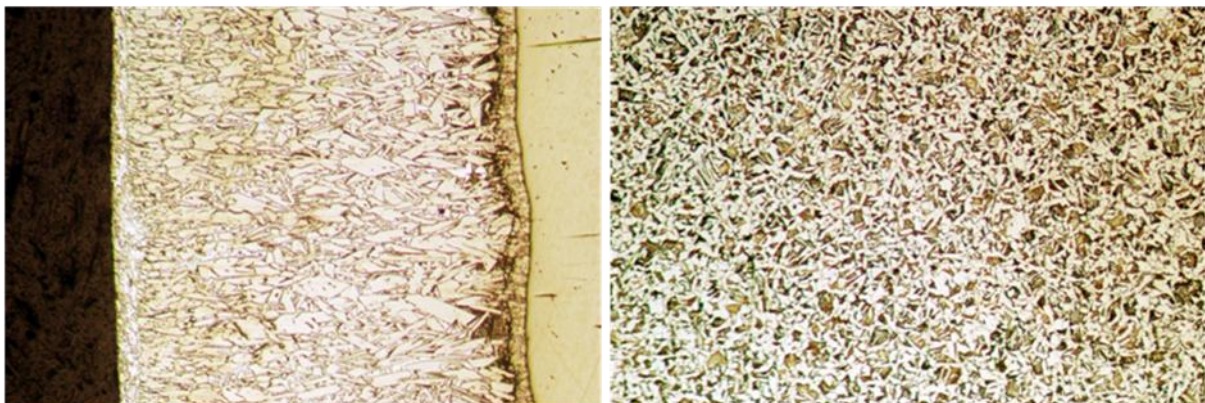


Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

450 °C, 12 min

Figura 11: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=12\text{min}$.



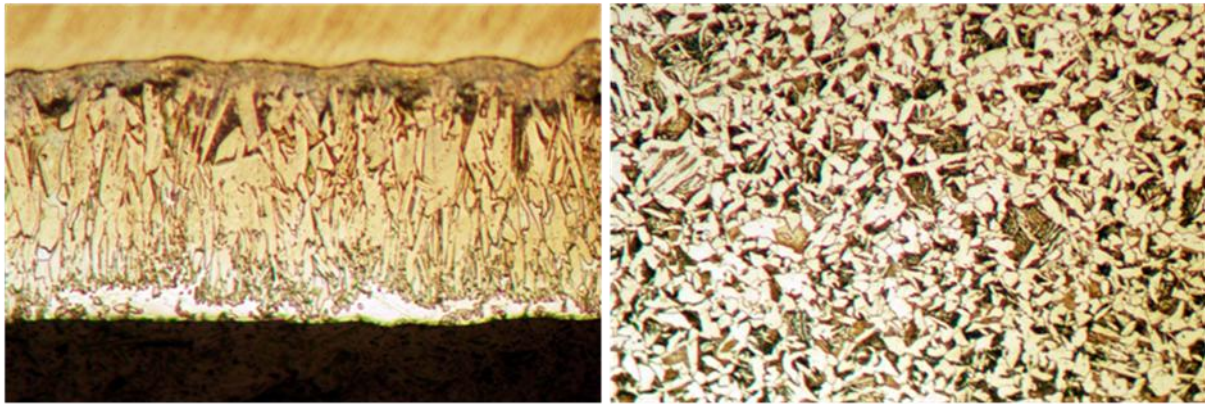
Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

450 °C, 20 min

Figura 12: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=20\text{min}$.

Për kampionët e zinkuar në temperaturën 450°C dhe kohë $t=8\text{min}$, $t=12\text{min}$ dhe $t=20\text{min}$, dallimi mes fazave bëhet më optimale. Ndërkohë kemi një orientim të granulave dhe zvoglim të tyre. Hapësira mes granulave është bërë më e vogël si rezultat e bën këtë shtresim më kompakt. Shohim një tablo me zvogëlim të fazës së sipërme që përmban zink të pastër.

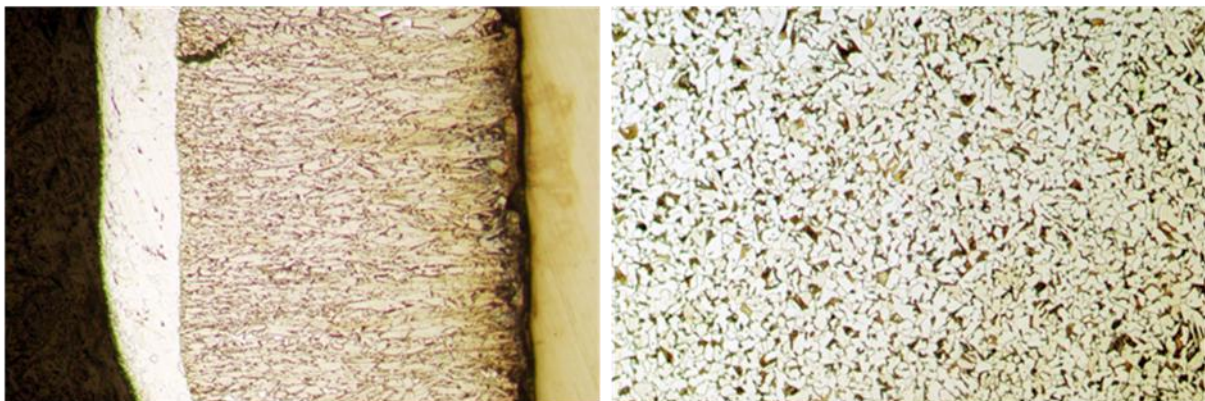


Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

452 °C, 4 min

Figura 13: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=452^{\circ}C$ dhe kohë $t=4min$.

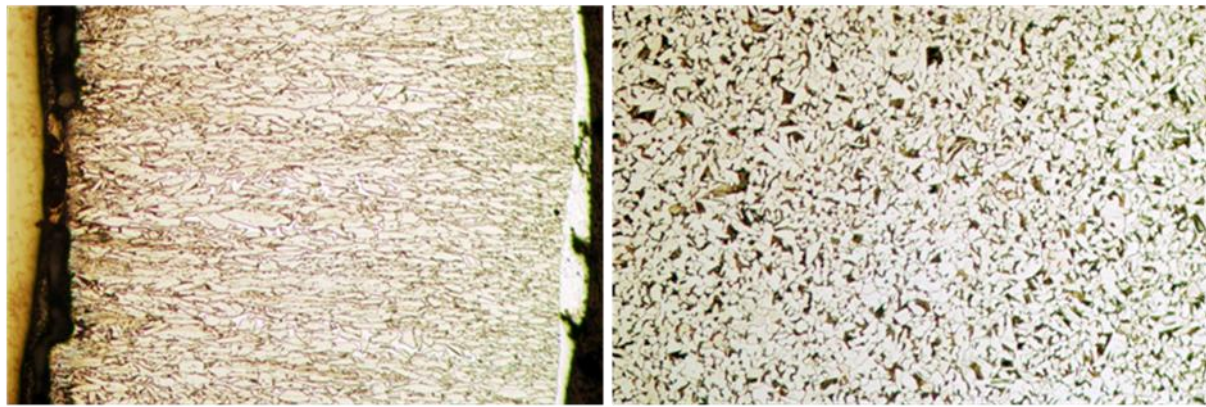


Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

452 °C, 12 min

Figura 14: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=452^{\circ}C$ dhe kohë $t=12min$.



Prerja terthore

Shtresa e Zinkut

452 °C, 20 min

Figura 15: Kampioni i zinkuar me metodën e zhytjes në të nxehtë (Hot Dip galvanizing) në temperaturën $T=452^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=20\text{min}$.

Në figurat e mësipërme shtresat e zinkut përbëhen kryesisht nga kristale të mëdhenj me maja të mprehta dhe formë të çrregullt, pra të paorientuara rregullisht. Faza η është më solide dhe vjen duke u zvogëluar me rritjen e temperaturës. Faza ζ në temperaturën 442°C formohet prej kristaleve të mprehta gjatësore. Thua se në të gjithë temperaturat faza ζ shkon deri në pjesën e sipërme të sipërfaqes së kampionit sepse η zvogëlohet me rritjen e kohës së zhytjes dhe me rritjen e temperaturës në vaskën me zink. Faza ζ rritet dhe pas nxjerrjes së kampionit nga vaska me zink të shkrirë pasi procesi i ftohjes së shtresës së zinkuar është i ngadaltë. Kemi të bëjmë me zhvillim të procesit të difuzionit të ndërsjelltë mes elementeve përbërës kimik të kampioneve dhe kryesisht shtresimeve të ndryshme Fe-Zn. Shtresa e errët që paraqitet në thujtje të gjithë figurat e marra me anë të mikroskopisë optike është përbërja kristalore ζ e cila është e shpërndarë në zona të ndryshme. Mes shtresave δ dhe ζ krijohen çarje ose plasaritje të cilat ndikojnë në dobësimin e shtresave dhe përbëjnë një rrezik potencial ndaj korrozionit. Këto plasaritje ose çarje mund të krijohen si shkak i papastërtive që ndodhen në vaskën me zink si dhe nga mospastrimi si duhet i sipërfaqes së çelikut. Këto papastërti metalike bashkëveprojnë gjatë procesit të zinkimit me çelikun.

4.2 Mikroskopia elektronike me skanim (SEM)

Tipi i Aparatit FEI XL 30 (me tub për gjenerimin e fushës SEM FEG) në regjimin e elektroneve sekondare (SE) në 20 kV dhe zmadhim nga 100 deri 10,000 herë.



Parimi i punës

Mikroskopia elektronike me skanim është një teknikë për investigimin e strukturës së sipërfaqes. Një tufë elektronesh (deri në 25 kV) skanohet përmes sipërfaqes së kampionit dhe elektrone sekondarë, elektrone *back-scattered* dhe rreze X prodhohen si rezultat i bashkëveprimit. Detektorë të ndryshëm mbledhin këto grimca dhe prodhojnë një imazh. Intensiteti i elektroneve sekondare dhe kështu shkëlqimi i imazhit varet nga relievi lokal i sipërfaqes si pasojë e lokalizimit asimetrik të detektorit dhe kështu që topografia paraqitet në imazh.

Rezolucioni përcaktohet esencialisht nga dimensionimi i njollës së tufës i cili mund të adjustohet në një vlerë ekstremisht të ulët ndërmjet 5 dhe 20 nm. Me SEM mund të arrihet një zmadhim deri në 40.000, një rezolucion më e vogël se 0.5 nm dhe një thellësi e lartë e fokusimit.

Elektronet *backscattered* dhe rrezet X nga kampioni mund të mblidhen gjithashtu nga një tjetër detektor. Imazhet nga elektronet *backscattered* japin informacion rreth shpërndarjes së elementëve me masa atomike të ndryshme. Identifikimi i elementëve nga mikrometri i parë i sipërfaqes është i mundur me analizat e rrezeve X. Kështu që identifikimi elemental është gjithashtu i mundur nga matjet e SEM me *energy dispersive X-ray analysis* (EDXA).

4.2.1 Përgatitja e kampionit

Një nga avantazhet më të mëdha të SEM qëndron në mundësinë e studimit të kampionëve të çelikut të zinkuar termikisht. Fillimisht mostra montohet mbi një pllakë metali ose grafiti duke përdorur një ngjitës që thahet shpejt.

Për një studim me anë të SEM-it është i dëshirueshëm vëzhgimi i një sipërfaqeje relativisht të madhe të kampionit. Në këtë punë, kampionët janë studiuar me SEM të tipit FEI XL 30 (me

tub për gjenerimin e fushës SEM FEG) në regjimin e elektroneve sekondare (SE) në 20 kV dhe zmadhim nga 100 deri 10,000 herë.

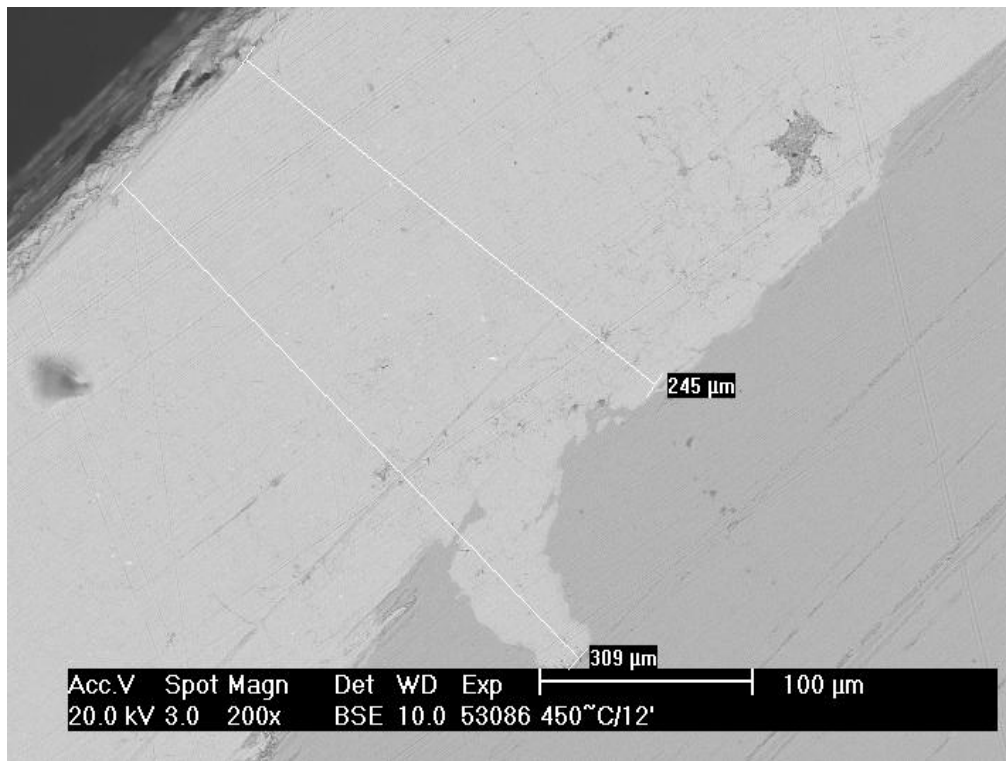


Figura 16:Fotografim me SEM i kampionit në temperaturën 450⁰C dhe koën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë t=12min. Tensioni i aplikuar është 20kVdhe kontrast 200x.

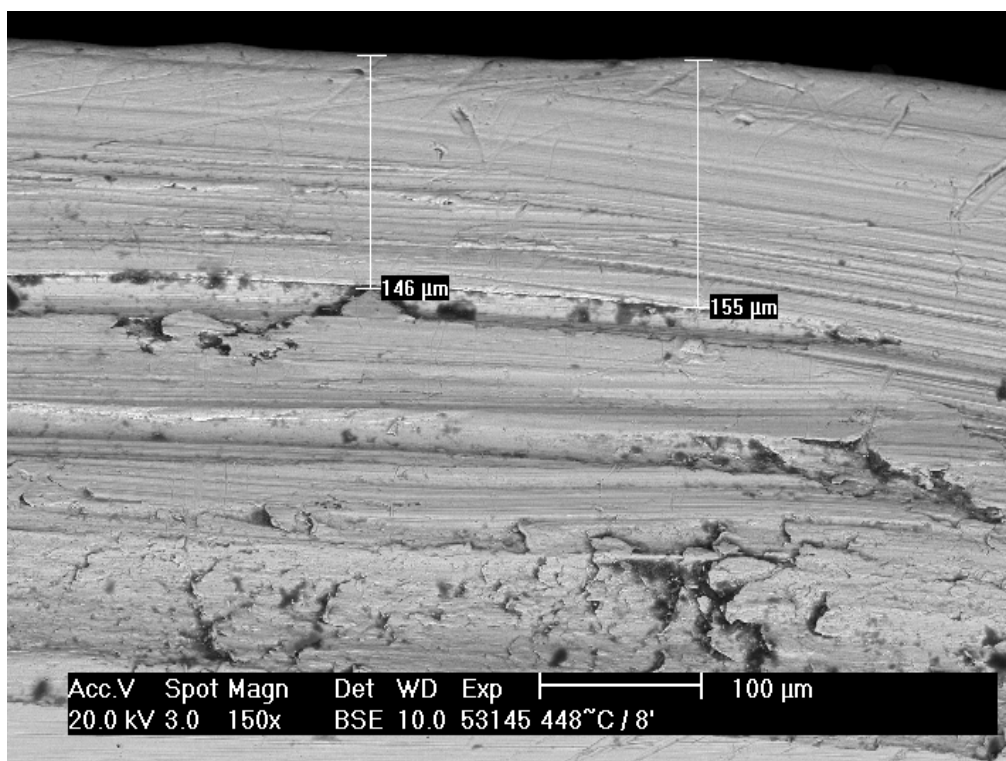


Figura 17: Fotografim me SEM i kampionit në temperaturën 448°C dhe koën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=8\text{min}$. Tensioni i aplikuar është 20kV dhe kontrast $150\times$.

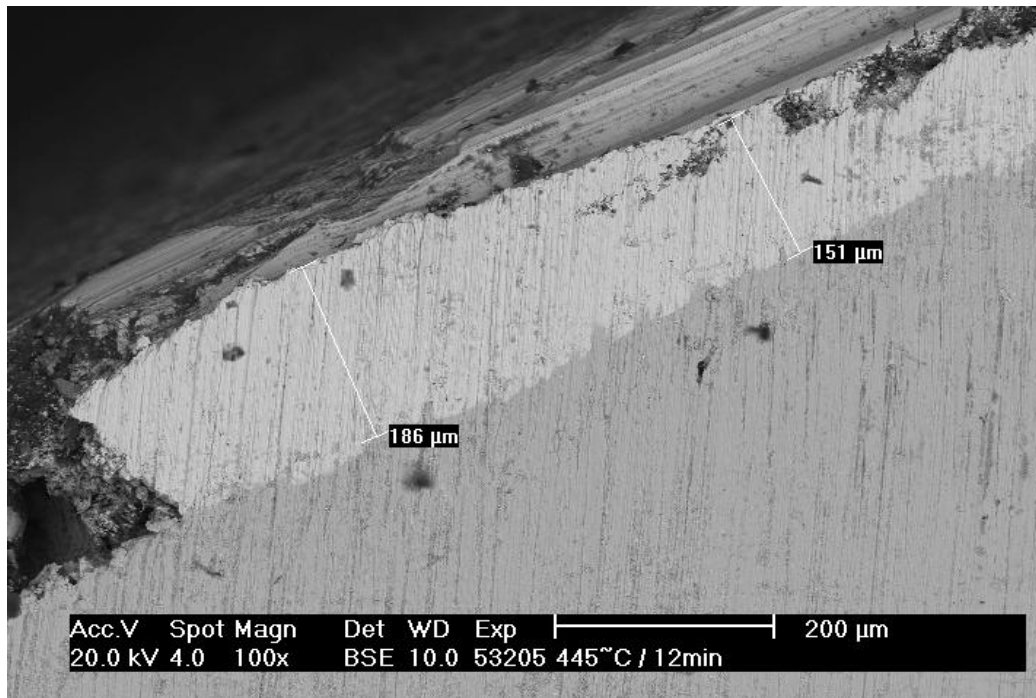


Figura 18: Fotografim me SEM i kampionit në temperaturën 445°C dhe koën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=12\text{min}$. Tensioni i aplikuar është 20kV dhe kontrast $100\times$.

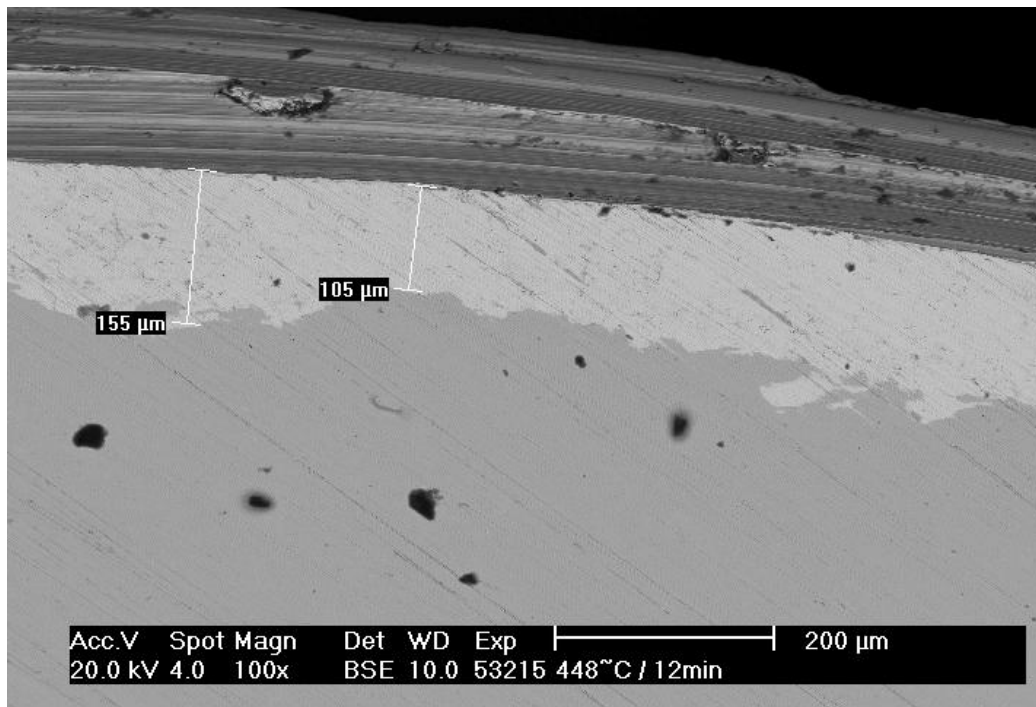


Figura 19: Fotografim me SEM i kampionit në temperaturën 448°C dhe kohën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=12\text{min}$. Tensioni i aplikuar është 20kV dhe kontrast $100\times$.

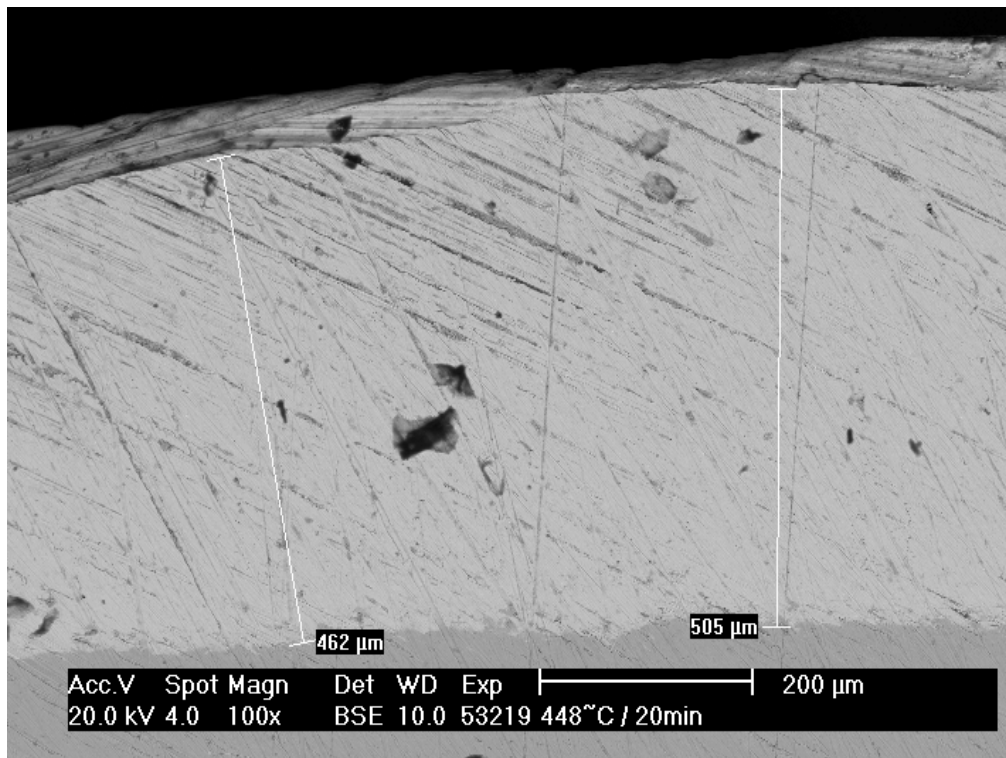


Figura 20: Fotografim me SEM i kampionit në temperaturën 448°C dhe kohën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=12\text{min}$. Tensioni i aplikuar është 20kV dhe kontrast $100\times$.

Në këtë foto të marrë për kampionin në kohën $t=20\text{ min}$ dhe temperaturë të zinkimit 448°C me SEM trashësia e shtresimit të zinkut është $462\text{ }\mu\text{m}$ - $500\text{ }\mu\text{m}$, pra shohim një rritje të shtresimit të mbështjelljes me zink të çelikut. Krahësuar me kampionin në temperaturën $t=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=12\text{min}$ ku trashësia e shtresës së zinkut varioi $105\text{ }\mu\text{m}$ - $155\text{ }\mu\text{m}$, vërejmë se shtresimi prej zinku për kohën 20 min trashësi rreth 5 herë ose $400\text{ }\mu\text{m}$ më e madhe se te kampioni me të njëjtën temperaturë por me kohë $t=12\text{ min}$. Pra nga ky rezultat eksperimental verifikohet se me rritjen e kohës së zhytjes së kampionëve në vaskën me zink rritet dhe trashësia e shtresimit të zinkut mbi çelik.

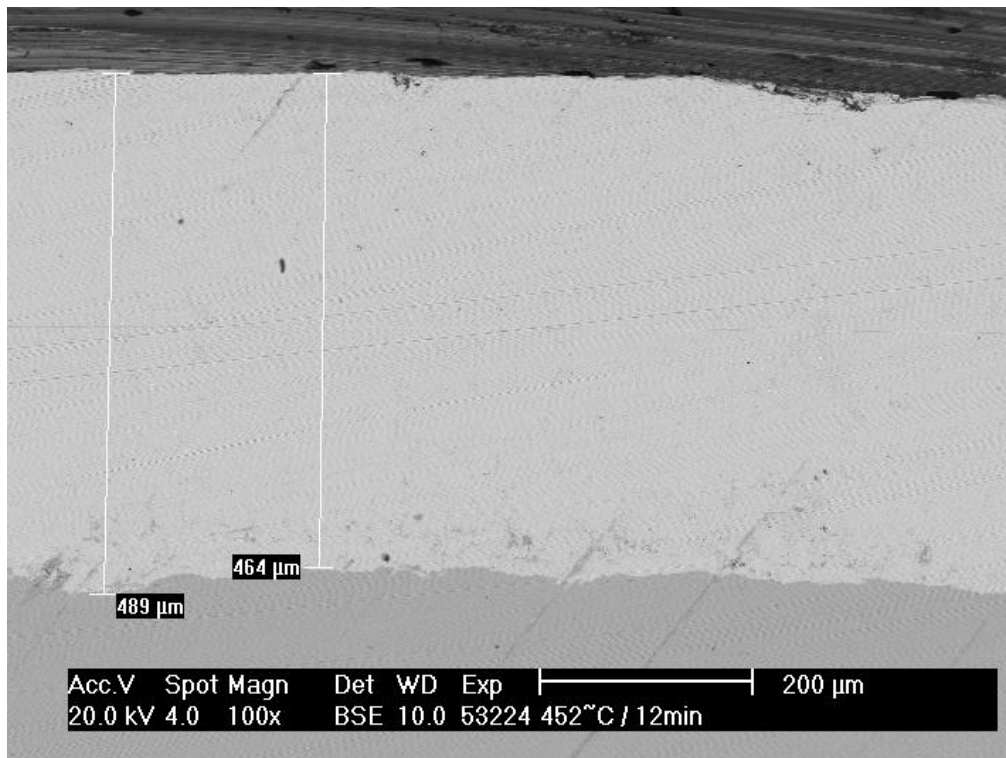


Figura 21: Fotografim me SEM i kampionit në temperaturën 452°C dhe kohën e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=12\text{min}$. Tensioni i aplikuar është 20kV dhe kontrast $100\times$.

Nëse do të analizojmë të dhënat e marra për kampionët e zinkuar në temperatura të ndryshme shohim se dhe me rritjen e temperaturës së vaskës me zink të shkrirë kemi një rritje të trashësisë së shtresimit të zinkut.

Matjen e trashësisë së shtresave të kampionëve është bërë me mikrofortësisë dhe me Mikroskop Elektronik me Skanim (SEM). Në figurat 16,17,18,19,20,21 shihet qartë se me rritjen e kohës së zhytjes së kampionit në vaskën me zink kemi rritje të shtresimit ose më saktë të trashësisë së shtresave. Për kohën e zhytjes 12 min dhe temperaturë 450°C shohim një rritje të trashësisë së shtresës së zinkut në krahasim me kohën 4 min dhe temperaturën 450°C . Kur temperatura arrin në 452°C dhe koha e zhytjes së kampionit në vaskë është 20 min kemi një zvoglim të shtresës së zinkut të pastër pra të fazës η që vjen si pasojë e zvoglimit të viskozitetit të tretësirës së zinkut dhe efekteve të procesit të ftohjes. Në temperaturën 442°C viskoziteti i tretësirës së zinkut është më i madh se në temperaturën 452°C , kjo është arsyeja që në temperaturën 442°C shtresa e zinkut të pastër është më e trashë. Në temperaturën 452°C kemi zvoglim të viskozitetit dhe për rrjedhojë ndodh një rritje e largësisë mes kristaleve përbërëse të materialit zink. Ky problem sjell dhe zvogëlimin e shtresimit të zinkut të pastër sepse tretësira e zinkut në vaskë bëhet më e hollë me rritjen e temperaturës. Në temperatura sa më të larta marrim një shtresim dhe më të hollë të zinkut të pastër por që kërkon kohë më të gjatë për tu ftohur, gjë që rrit mundësinë e difuzionit kryesisht të elementëve Fe-Zn e cila cënon shtresën me zink të pastër η . Papastërtitë që hasen në materialin e analizuar mund ti takojnë bashkëveprimin të zinkut me mbetje të ndryshme metalike, skorje ose difuzionit Fe-Zn.

Procesi i difuzionit të dy elementeve Fe-Zn luan një rol të rëndësishëm në formimin e shtresimit të fazave dhe ndërfazave të ndryshme të kampionit. Në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=4$ min, $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=8$ min, $T=450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=12$ min, $T=452^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=20$ min, merret një rezultat shumë i mirë i formimit të fazave.

- Zona I e investigimit i takon fazës δ .
- Zona II e investigimit i takon fazës ζ .
- Zona III e investigimit i takon fazave të përziera ζ dhe η .
- Zona IV e investigimit i takon fazës η .

4.3 Matja e mikrofortësisë

4.3.1 Çfarë është fortësia

Fortësia është ajo cilësi e materialit që bën të mundur rezistencën ndaj deformimit plastik, zakonisht përmes depërtimit. Megjithatë, termi fortësi mund t'i referohet edhe rezistencës ndaj përkuljes, gërryerjes, abrazionit apo prerjes.

4.3.2 Matja e Fortësisë

Fortësia nuk është një cilësi e vetëvetishme e materialit e diktuar nga përkufizime precize në kuptimin e njësive themelore të masës, gjatësisë dhe kohës. Vlera e cilësisë së fortësisë është rezultat i një procedure të përcaktuar matjeje. Fortësia e materialeve është vlerësuar për një kohë të gjatë si rezistencë ndaj gërvishtjes ose prerjes. Shembull mund të jetë materiali B gërvisht materialin C, por jo materialin A. Në mënyrë alternative, materiali A gërvisht lehtë materialin B dhe gërvisht në një shkallë më të rëndë materialin C. Fortësia relative e mineraleve mund të vlerësohet duke u referuar në Shkallët e Mohut, që rendisin aftësinë e materialeve për t'i rezistuar gërvishtjes nga një material tjetër. Metoda të ngjashme të vlerësimit të fortësisë relative përdoren ende sot. Një shembull është testi i limës ku një limë e kalitur në nivel të dëshiruar fortësie fërkohet me sipërfaqen e materialit në test. Nëse lima rreshkët pa pickuar apo lënë shenja mbi sipërfaqe, materiali në test mund të konsiderohet më i fortë se lima. Nëse lima kafshon ose lë shenja në sipërfaqe, materiali i testuar do të konsiderohet më i butë se lima. Testet e sipërpërmendura të fortësisë janë të kufizuara në përdorimin praktik dhe nuk ofrojnë të dhëna apo shkallë numerike të sakta veçanërisht për materiale dhe metale të kohëve moderne. Metoda e zakonshme për të arritur në një vlerë të fortësisë është të matet thellësia e zonës së gjurmës së lënë nga një gërvishtës me formë specifike, më një forcë specifike të aplikuar gjatë një kohe specifike. Ekzistojnë tre metoda kryesore të testimit standard për të shprehur marrëdhënien ndërmjet fortësisë dhe madhësisë së gjurmës, Brinell, Vickers dhe Rockwell. Për nevojat e kalibrimit praktik, secila nga këto metoda është ndarë në nivel shkallësh, të përcaktuara nga një kombinim i peshës së aplikuar dhe gjeometrisë së gërvishtësit.

4.3.3 Testi Vickers i Fortësisë

Metoda Vickers e testimit të fortësisë konsiston në gjurmëzimin e materialit për t'u testuar me një gjurmëzues diamanti, në formën e një piramide të rregullt me bazë katrore dhe kënd

136 ndërmjet faqeve mbi të cilën aplikohet një ngarkesë prej 100 kgf. Ngarkesa e plotë aplikohet normalisht për 10 deri 15 sekonda.

4.3.4 Testi i Mikrofortësisë

Testues i Mikrofortësisë Vickers HVS-1000A



Termi test i mikrofortësisë zakonisht i referohet gjurmëzimeve statike të bëra me pesha që nuk i kalojnë 1 kgf. Gërvishtësi është ose piramidë diamanti Vickers ose piramidë e zgjatur diamanti Knoop. Procedura e testimit është shumë e ngjashme me atë të testit standard të fortësisë Vickers, përveç faktit se ajo bëhet në një shkallë mikroskopike me instrumenta të precizionit më të lartë. Sipërfaqja për t'u testuar përgjithësisht kërkon një finiturë metalografike. Sa më e vogël pesha e përdorur, aq më e lartë sipërfaqja e kërkuar e finiturës. Për të matur gjurmët përdoren mikroskopët precizë. Ato kanë zakonisht një shkallë zmadhimi rreth 500 herë dhe masin në një saktësi prej 0.5 mikrometër. Gjithashtu, me të njëjtat instrumenta mund të zgjidhen zakonisht edhe diferencat e vrojtura prej 0.2 mikrometër. Duhet kujdes dhe përvojë e konsiderueshme për të përfutur këtë saktësi.

4.3.5 Gjurmëzimi Vickers me Gjurmëzuesin prej Diamanti në formë Piramide

Vlera e rripit Vickers të Piramidës prej Diamanti është ngarkesa e zbatuar (kgf) e pjestuar për sipërfaqen e gjurmëzimit (mm^2) ku:

F = Ngarkesa në kgf

d = mesatarja aritmetike e dy diagonaleve, d_1 dhe d_2 në mm

HV = Fortësia Vickers

Gjurmëzuesi Vickers prej Diamanti në formë Piramidale është trajtësuar në formën e një piramide drejtkëndore me një kënd prej 136° ndërmjet faqeve. Thellësia e gjurmës është afro

1/7 e gjatësisë së diagonales. Kur përlogarisim vlerën e fortësisë Vickers me Piramidën prej Diamanti, maten të dy diagonalet e gjurmës dhe mesatarja e këtyre vlerave përdoret në formulën e mësipërme me ngarkesën e përdorur për të përcaktuar vlerën e HV. Tabelat e këtyre vlerave janë zakonisht një mënyrë më komode për të kërkuar vlerat HV nga matjet.

4.3.6 Trashësia e kampionëve në funksion të kohës

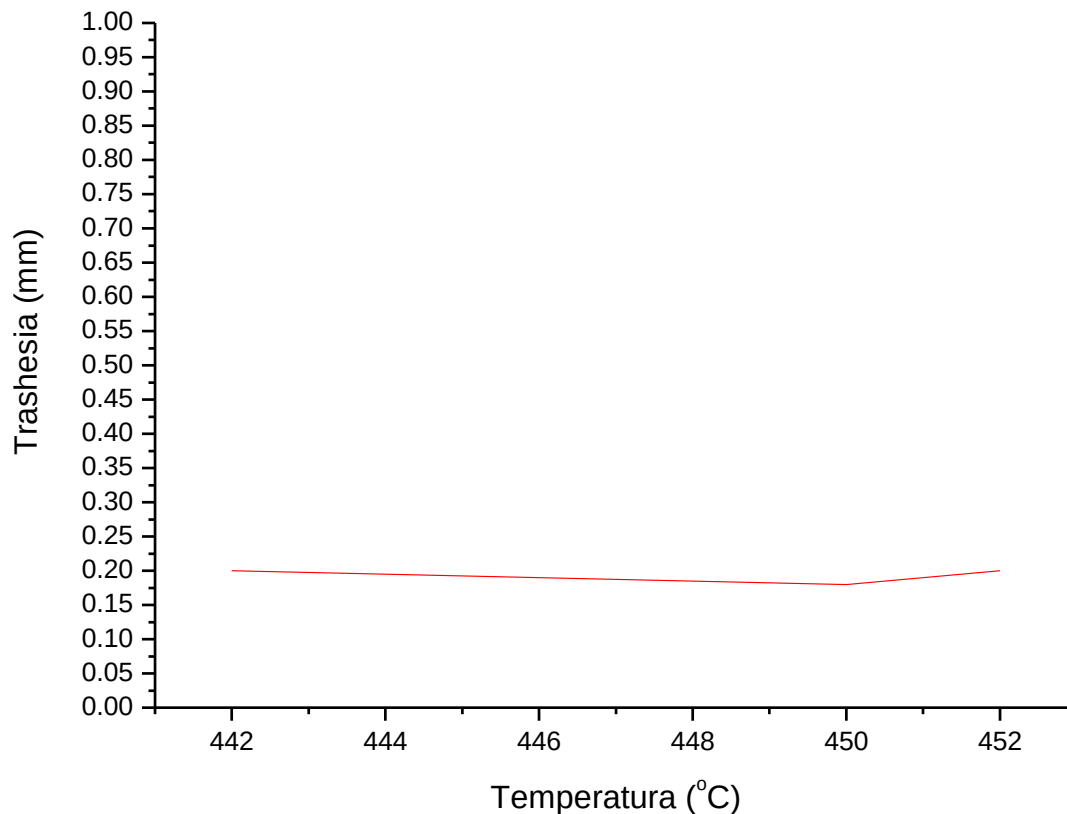


Figura 22: Kampion i zinkuar termikisht në kohë 4 min, i testuar me anë të metodës Vickers

Në këtë grafik shihet qartë se për kohën 4min nuk ka ndryshim të trashësisë së shtresimit dhe pse temperatura e zhytjes së kampionëve në vaskën me zink të shkrirë vjen duke u rritur nga 442°C në temperaturën 452°C. Kjo dukuri ndodh sepse për kohë të shkurtër zhytje të kampionëve në vaskë marrim një vlerë të vogël të shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut afërsisht 200µm. Kurba e trashësisë ndikohet dhe nga elementët përbërës të vaskës me zink të shkrirë dhe sipërfaqes së çelikut. Elementë të tillë si Silici, Fosfori pengojnë bashkëveprimin Fe-Zn. Elementë të tjerë Mangani, Karboni, Sulfuri janë pengesë për procese zinkimi në kohë të vogla për formimin e shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut.

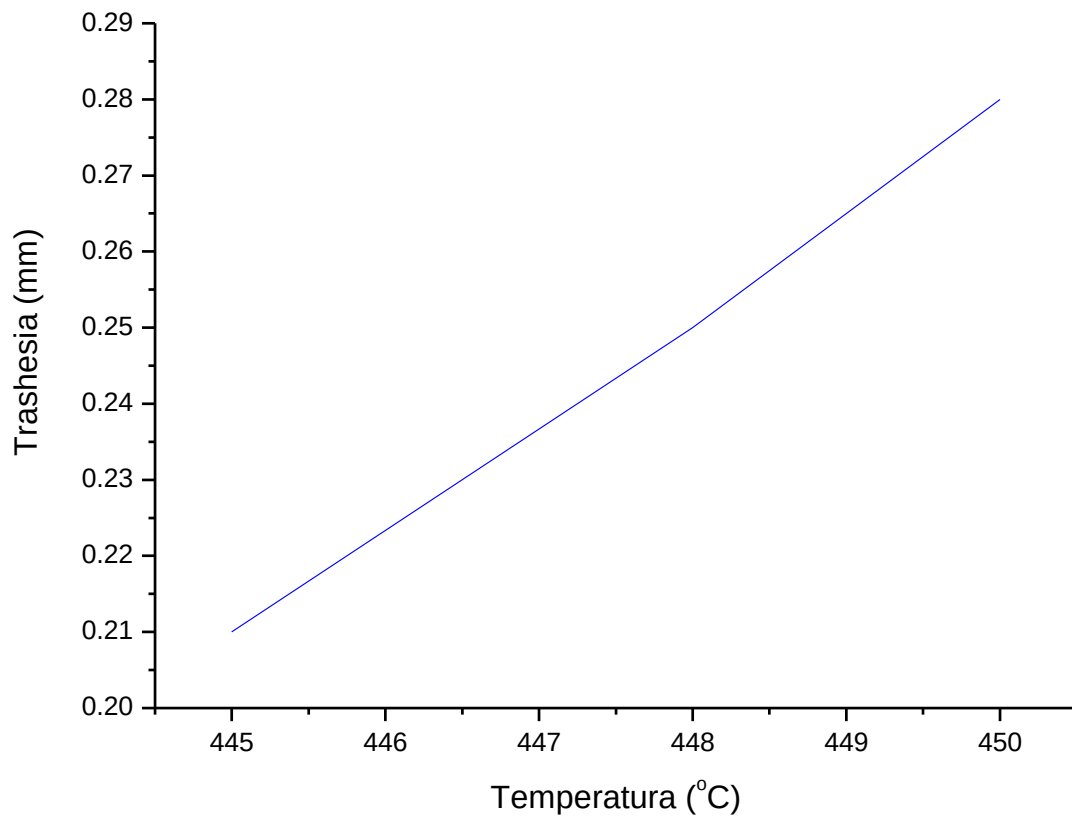


Figura 23: Kampion i zinkuar termikisht në kohë 8 min, i testuar me anë të metodës Vickers.

Për kohën e zinkimit në të nxehtë të kampionëve prej 8min duke kaluar nga temperatura 445°C në temperaturën 450°C , kemi një rritje lineare të trashësisë së veshjes metalike të substratit të çelikut me zink. Në temperaturën 445°C trashësia e shtresës është afër $200\mu\text{m}$ dhe arrin në $280\mu\text{m}$ në temperaturën 450°C .

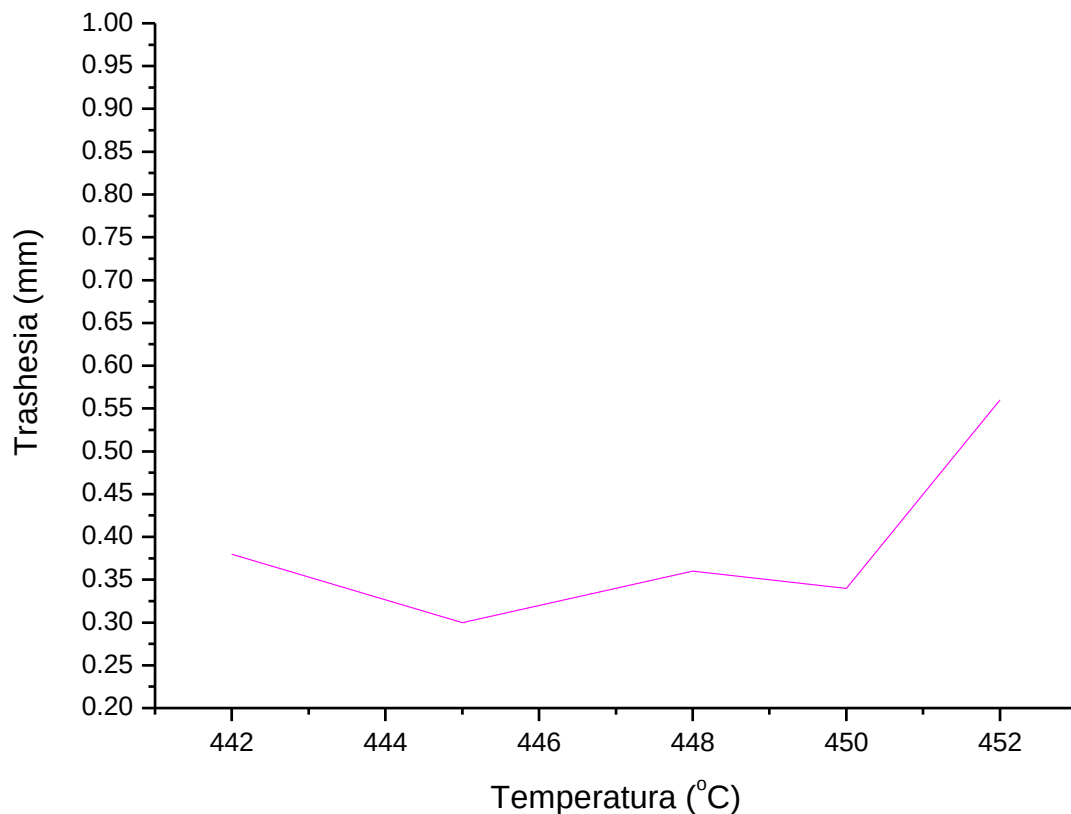


Figura 23: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në kohë 12 min, i testuar me anë të metodës Vickers.

Kur kalojmë nga koha e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë prej 4min në kohën prej 12 min dhe temperaturë nga 442⁰C në temperaturën 452⁰C, shohim një ndryshim domethënës të shtresave të Zinkut mbi substratin e çelikut. Për kohë të zhytjes së kampionëve në vaskën me zink prej 12min dhe temperaturë 442⁰C trashësia e veshjes metalike të zinkut mbi substratin e çelikut është afër 380µm, duke pësuar një zvogëlim të trashësisë kur kalojmë në temperaturën e zinkimit prej 445⁰C afërsisht 300µm. Ky zvogëlim nuk është dukuri normale sepse normalisht duhej të pësonte një rritje sado të vogël krahasuar me kampionin e zinkuar në temperaturën 442⁰C. Kjo mund të ketë ardhur si pengesë e elementëve përbërës në zink dhe në sipërfaqen e çelikut, të cilët nuk kanë lejuar difuzionin Zn-Fe, pra kanë vonuar procesin e formimit të shtresave. Pas zinkimit në temperaturën 442⁰C, trashësia e veshjes metalike fillon një rritje graduale duke arritur në 500µm në temperaturën 452⁰C.

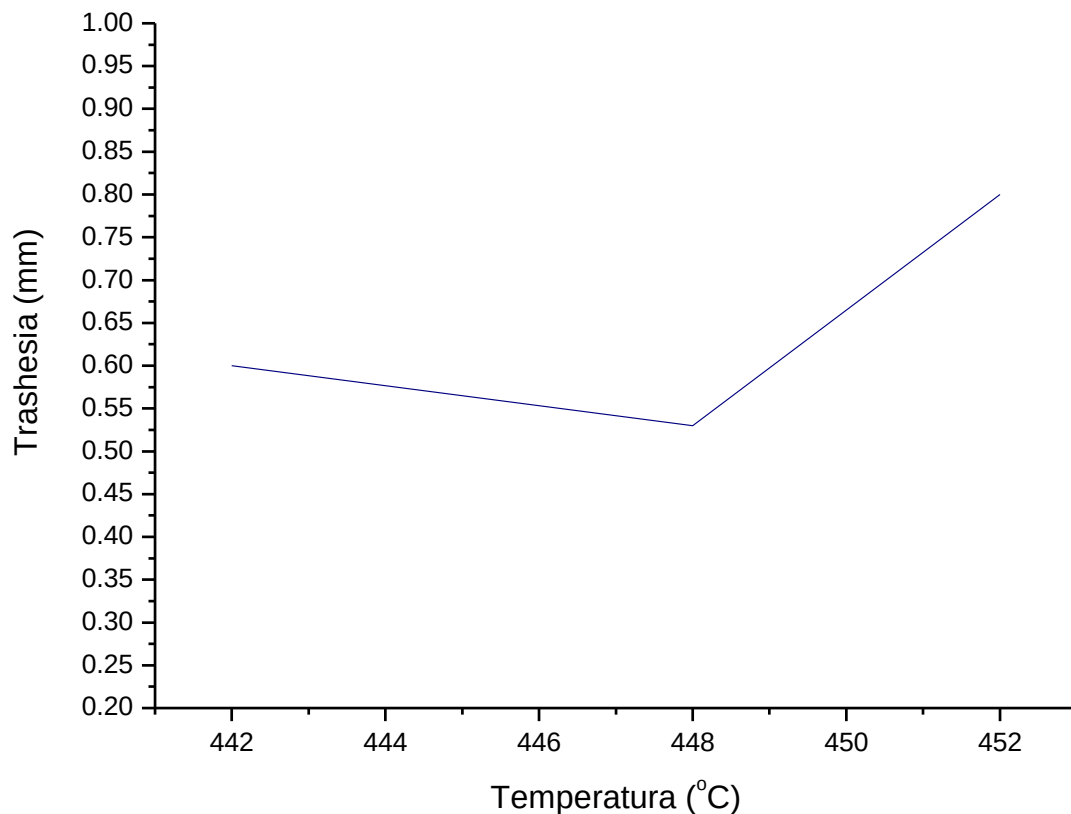


Figura 24: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në kohë 20 min, i testuar me anë të metodës Vickers.

Kur koha e zhytjes në vaskën me zink të shkrirë është 20 min dhe për temperaturë nga 442°C në 448°C, trashësia e shtresave të Zinkut mbi substratin e çelikut zbret nga 600µm në afër 500µm, duke pësuar një zvogëlim të trashësisë kur kalojmë në temperaturën e zinkimit prej 448°C me afërsisht 100µm. Ky zvogëlim prej afër 100µm nuk është dukuri normale sepse duhej që të pësonte një rritje sado të vogël krahasuar me kampionin e zinkuar në temperaturën 442°C. Dukuri të tilla ndodhin kur sipërfaqja e kampionëve të zinkuar nuk i është nënshtruar mjë procesi rigoroz pastrimi nga vajrat dhe mbetjet e ndryshme. Nga temperatura 448°C në temperaturën 452°C trashësia e shtresimit rritet në mënyrë lineare nga afërsisht 500µm në 800µm.

4.3.7 Trashësia në funksion të temperaturës

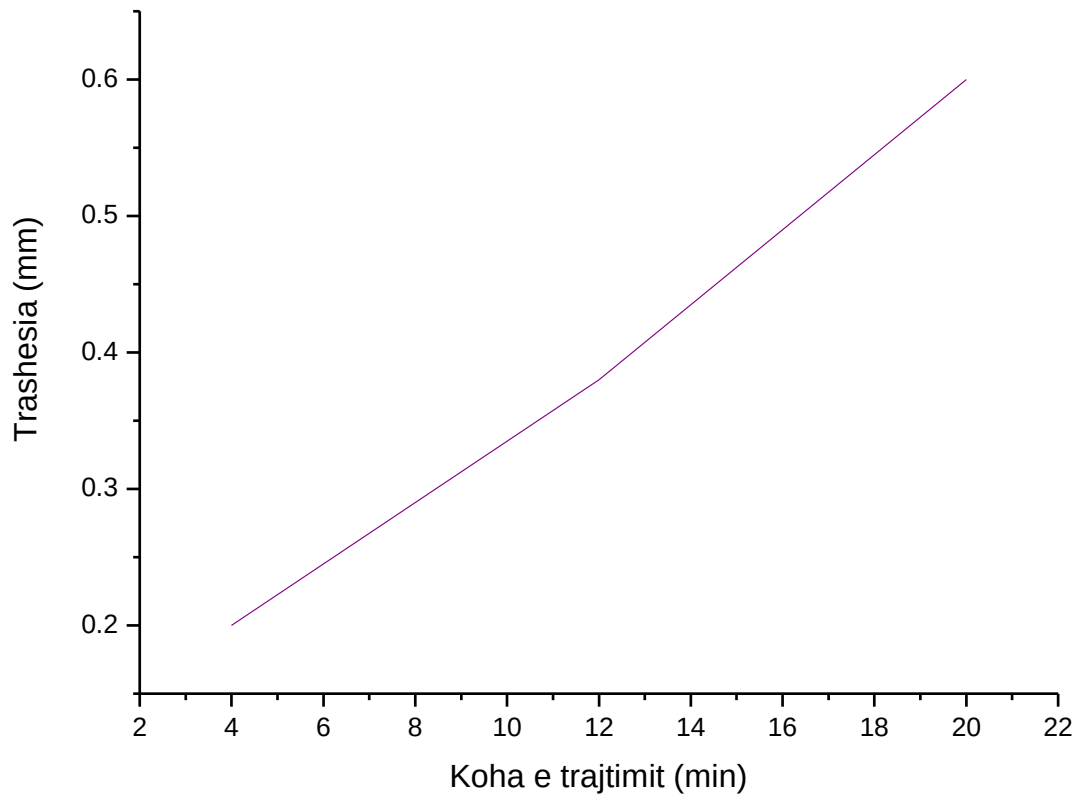


Figura 25: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në temperaturën 442°C, i testuar me anë të metodës Vickers

Për temperaturën e zinkimit në të nxehtë të kampionëve prej 442°C, dhe kohë nga 4min në 20min, kemi një rritje lineare të trashësisë së veshjes metalike të substratit të çelikut me zink. Për kohën 4min trashësia e shtresës është afër 200μm dhe arrin në 600μm për kohë të zinkimit prej 20 min. Në këtë grafik shihet qartë varësia e procesit të zinkimit termik të çelikut nga temperatura, pra me rritjen e temperaturës kemi rritje të trashësisë së shtresave me zink mbi substratin e çelikut.

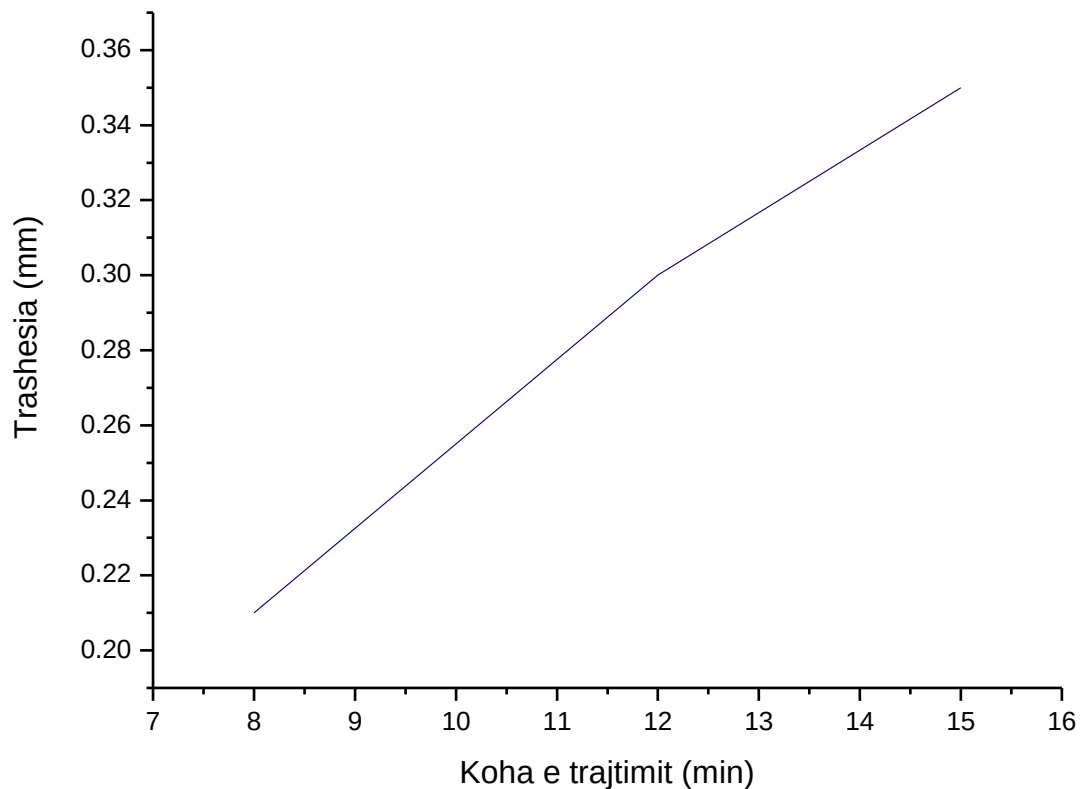


Figura 26: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në temperaturën 445°C , i testuar me anë të metodës Vickers.

Për temperaturën e zinkimit në të nxehtë të kampionëve prej 445°C dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë që varion nga 4min-20min, kemi një rritje lineare të trashësisë së veshjes metalike të substratit të çelikut me zink. Për kohën 4min trashësia e shtresës është afër $250\mu\text{m}$ dhe arrin në $350\mu\text{m}$ për kohë të zinkimit prej 20 min. Në ndryshim nga figura 25 ku trashësia e shtresës në temperaturën 442°C dhe kohë nga 4min-20min varion $250\text{-}600\mu\text{m}$, tek ky grafik vërehet se trashësia e shtresimit nuk i kalon $350\mu\text{m}$.

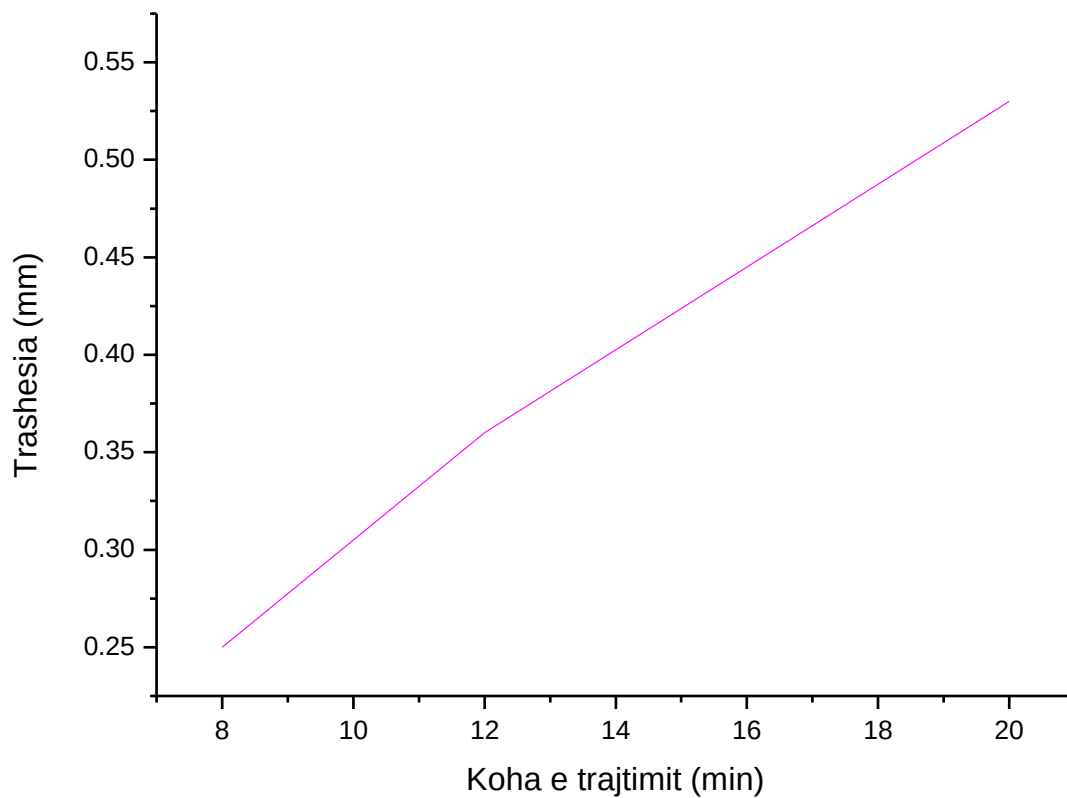


Figura 27: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në temperaturën 448°C , i testuar me anë të metodës Vickers.

Në temperaturën e zinkimit në të nxehtë të kampionëve prej 448°C , dhe kohë nga 4min në 20min, kemi një rritje lineare të trashësisë së veshjes metalike të substratit të çelikut me zink. Për kohën 4min trashësia e shtresës është afër $250\mu\text{m}$ dhe arrin në $530\mu\text{m}$ për kohë të zinkimit prej 20 min. Në këtë grafik shihet qartë varësia e procesit të zinkimit termik të çelikut nga temperatura, pra me rritjen e temperaturës kemi rritje të trashësisë së shtresave me zink mbi substratin e çelikut.

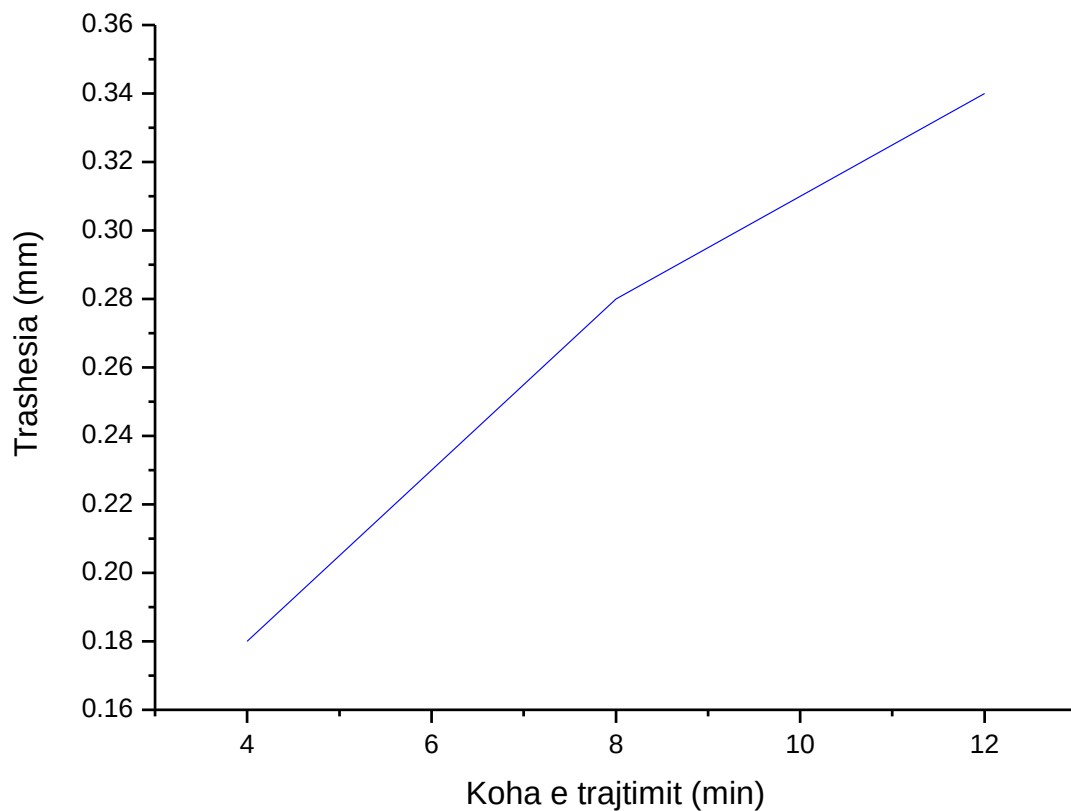


Figura 28: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në temperaturën 450°C , i testuar me anë të metodës Vickers.

Kur temperatura e zinkimit në të nxehtë të kampionëve prej 450°C dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë që varion nga 4min-20min, kemi një rritje lineare të trashësisë së veshjes metalike të substratit të çelikut me zink. Për kohën 4min trashësia e shtresës është afër $170\mu\text{m}$ dhe arrin në $340\mu\text{m}$ për kohë të zinkimit prej 20 min. Në ndryshim nga figura 25 dhe 27, ku trashësia e shtresës në temperaturën 442°C , 448°C dhe kohë nga 4min-20min varion $250\text{-}600\mu\text{m}$, tek ky grafik vërehet se trashësia e shtresimit nuk i kalon $340\mu\text{m}$. Në këtë temperaturë duhet të kishim një trashësi më të madhe të shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut.

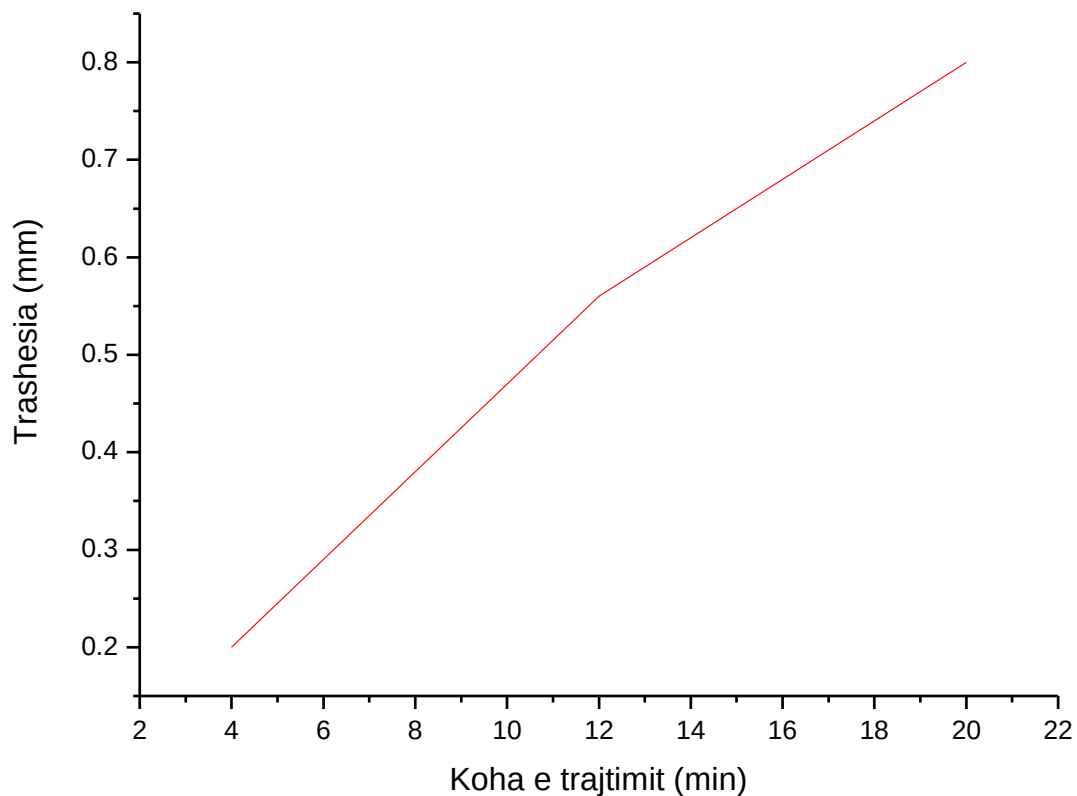


Figura 29: Matja e trashësisë së shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut të zinkuar termikisht në temperaturën 445°C, i testuar me anë të metodës Vickers.

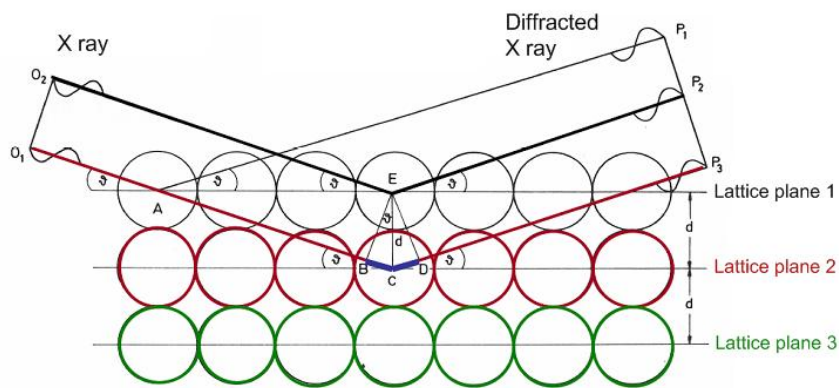
Mikrofortësia e shtresës së zinkut të pastër është më e vogël në sipërfaqe dhe vjen duke u rritur nga shtresa në shtresë në drejtim të substratit të çelikut. Për kampionët e zinkuar në temperaturë të njëjtë por kohë të ndryshme vlerat e matura të mikrofortësisë janë më të vogla për kohën 20 min sesa për kohën 4 min dhe 12 min. Kjo ndodh sepse shtresa e zinkut të pastër është më e vogël për kohën 4 min sesa për kohët 12 min dhe 20 min. Sa më afër sipërfaqes së çelikut vlera e mikrofortësisë rritet, sepse ulet mundësia e penetrimit të piramidës prej diamanti në substratin e çelikut e për rrjedhojë duhet të rrisim Forcën. Në figurë është paraqitur variacioni i mikrofortësisë me temperaturën. Observohet një rritje e fortësisë së shtresës së zinkut nga 50 HV5 në 445 °C në afërsisht 70 HV5 në 450 °C. Të dhënat e profilizimit të fortësisë të përfutuara për të gjithë kampionët tregojnë mesatarisht një rritje të dukshme. Janë llogaritur vlerat mesatare të mikrofortësisë për të gjithë kampionët, vlera më e lartë prej 70 HV5 i kushtohet thellësisë së depozitimit të zinkut në kampion. Ky përmirësim i fortësisë i atribuohet formimit të vetive adezive mbi substrat.

4.4 Difraksioni i Rrezeve X (XRD)

Difraksioni i rrezeve X është një teknikë jo-destruktive që përdoret gjerësisht për identifikimin fazor të materialeve dhe për karakterizimin e teksturës. Baza e kësaj metode është difraksioni i tufës së rrezeve rënëse X prej planeve atomikë në një kristal, të orientuar në mënyrë të përshtatshme. Ligji i Bragg jep konditat në të cilat ndodh ky difraksion dhe ato janë të lidhura nga ekuacioni:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (4.4)$$

ku d është distanca planare, λ është gjatësia e valës së rrezeve X, ϑ është këndi i difraksionit dhe n është rendi i difraksionit.



Paraqitja skematike e XRD

Më tej, rrezatimi i reflektuar matet nga një detektor. Për një kampion polikristalin, difraksioni ndodh gjithnjë për shkak të orientimit të rastësishëm të kristaliteve. Në mënyrë tipike, matjet janë performuar në gjeometrinë $\vartheta/2\vartheta$, ku 2ϑ është këndi i detektorit në lidhje me tufën rënëse. Nga pozicionet e pikeve karakteristike dhe FWHM (*full width at half maximum*) në spektrin e XRD përftohet informacion si për rrjetën kristaline (i.e. përbërja fazore) ashtu edhe për dimensionet e kristaleve.

Në gjeometrinë standard $\vartheta/2\vartheta$ një thellësi penetrimi prej disa mikrometrash nënkupton një ndjeshmëri të ulët për investigimin e shtresave të holla. Për të limituar thellësinë e penetrimit dhe për të përmirësuar kështu ndjeshmërinë aplikohet shpesh konfiguracioni me një kënd komplementar.

4.4.1 Analiza XRD të evoluimit të fazës në shtresën e veshjes Zn-Fe

X'PERT Pro

MPD PW 3040/60 diffractometer (PANalytical Co.)



Pajisja e XRD

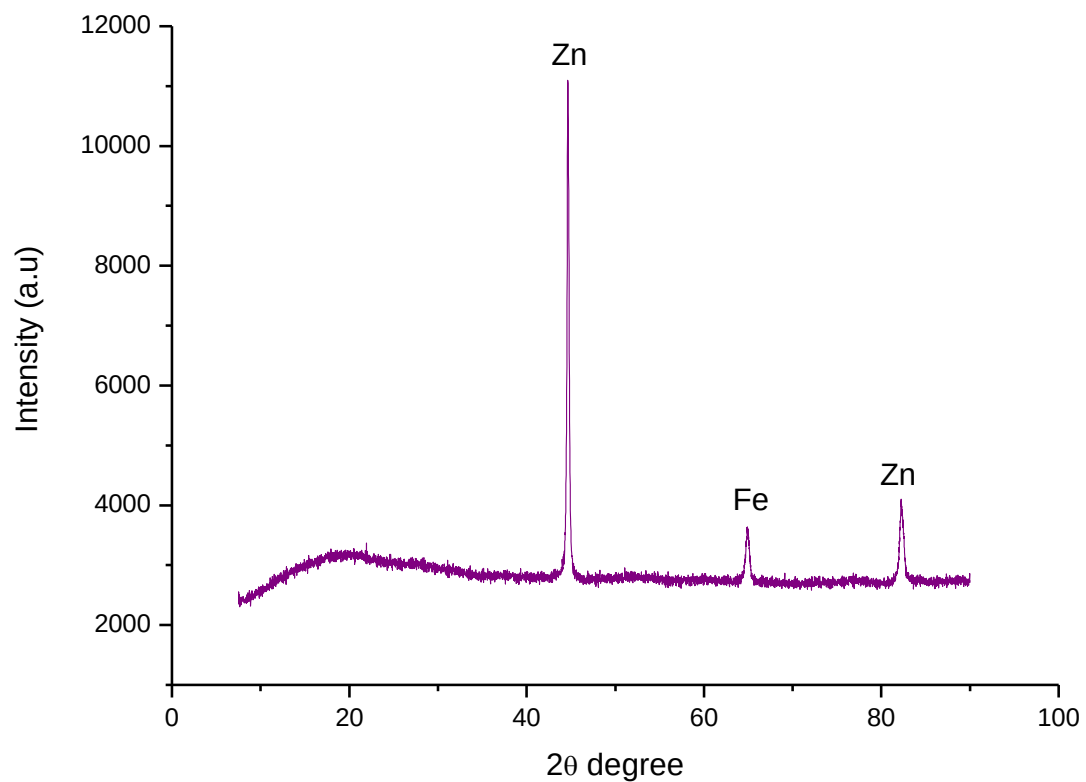


Figura 30: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar, trajtuar në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$, kohë $t=12\text{ min}$.

Në këtë grafik jepet varësia e intensitetit nga këndi 2θ për kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë 12min. Spektri i marrë paraqet një shtresim trefazorë Zn-Fe-Zn, ku përqëndrimi i zinkut është më i madh. Ky përqëndrim i Zn përkon me fazën delta. Pastaj kemi ndërshtresën Fe-Zn që i përket shtresës difuzive mes zinkut dhe substratit të çelikut. Analiza e difraksionit me rreze X (XRD) konfirmon ekzistencën e fazave të përcaktuara me anë të Mikroskopisë Optike (OM), Mikroskopisë Elektronike me Skanim (SEM) si dhe të dhënave mbi mikrofortësinë të marra më anë të metodës Vickers.

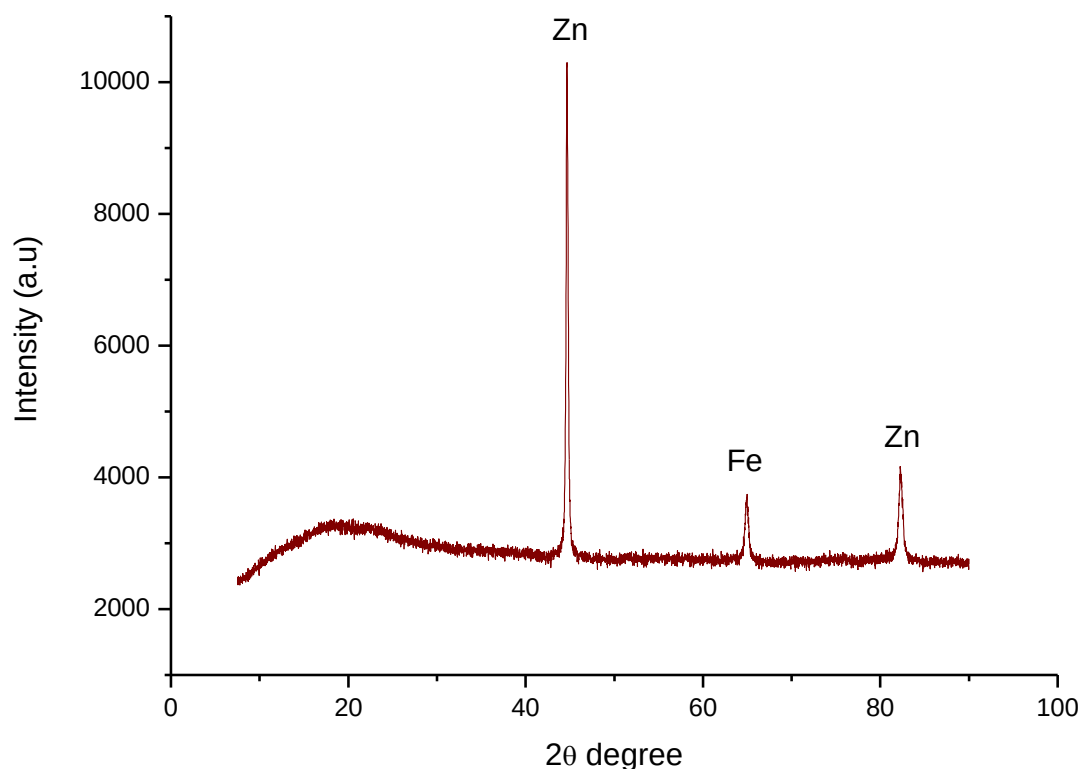


Figura 31: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar, trajtuar në temperaturën $T=445^{\circ}\text{C}$, kohë $t=12$ min.

Grafiku paraqet varësinë e intensitetit nga këndi 2θ për kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën $T=445^{\circ}\text{C}$ dhe kohë 12min. Spektri i marrë paraqet një shtresim trefazorë Zn-Fe-Zn, ku përqëndrimi i zinkut është më i madh. Ky përqëndrim i Zn përkon me fazën delta. Pastaj kemi ndërshtresën Fe-Zn që i përket shtresës difuzive mes zinkut dhe substratit të çelikut. Analiza e difraksionit me rreze X (XRD) konfirmon ekzistencën e fazave të përcaktuara me anë të Mikroskopisë Optike (OM), Mikroskopisë Elektronike me Skanim (SEM) si dhe të dhënave mbi mikrofortësinë të marra më anë të metodës Vickers.

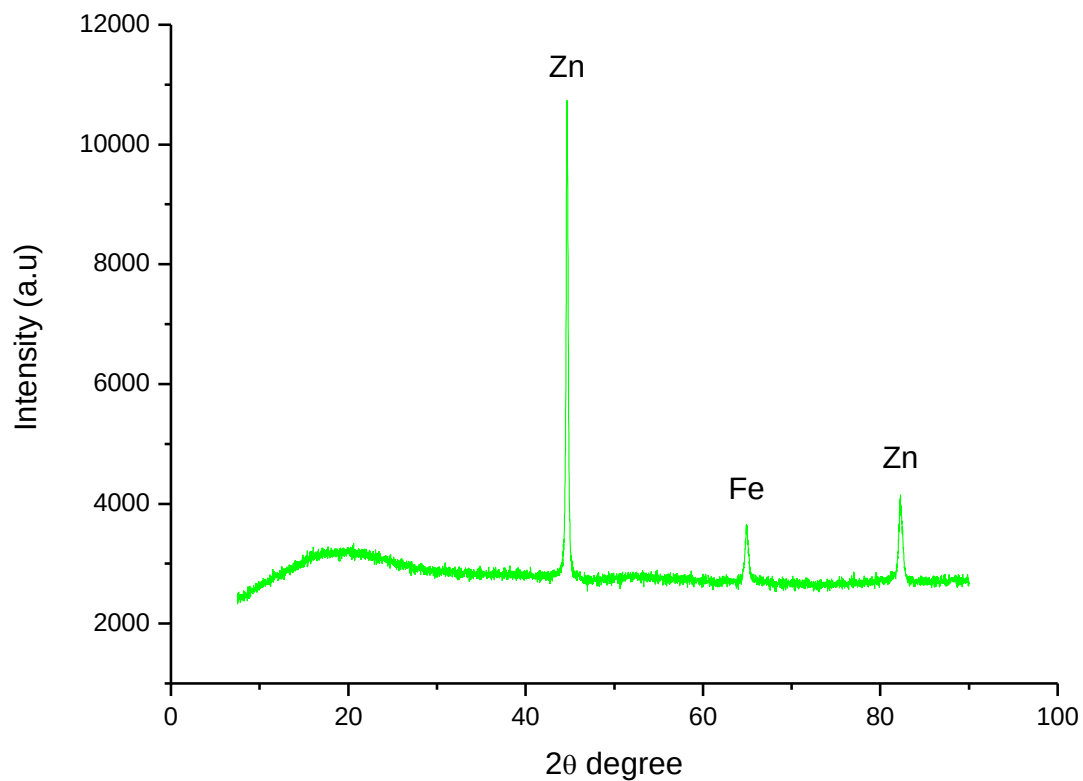


Figura 32: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar, trajtuar në temperaturën $T = 448^{\circ}\text{C}$, kohë $t = 12$ min.

Grafiku i varësisë së Intensitetit nga këndi 2θ për kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën $T = 448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë 12min. Spektri i marrë paraqet një shtresim trefazorë Zn-Fe-Zn, ku përqëndrimi i zinkut është më i madh. Ky përqëndrim i Zn përkon me fazën delta. Pastaj kemi ndërshtresën Fe-Zn që i përket shtresës difuzive mes zinkut dhe substratit të çelikut. Analiza e difraksionit me rreze X(XRD) konfirmon ekzistencën e fazave të përcaktuara me anë të Mikroskopisë Optike (OM), Mikroskopisë Elektronike me Skanim(SEM) si dhe të dhënave mbi mikrofortësinë të marra më anë të metodës Vickers.

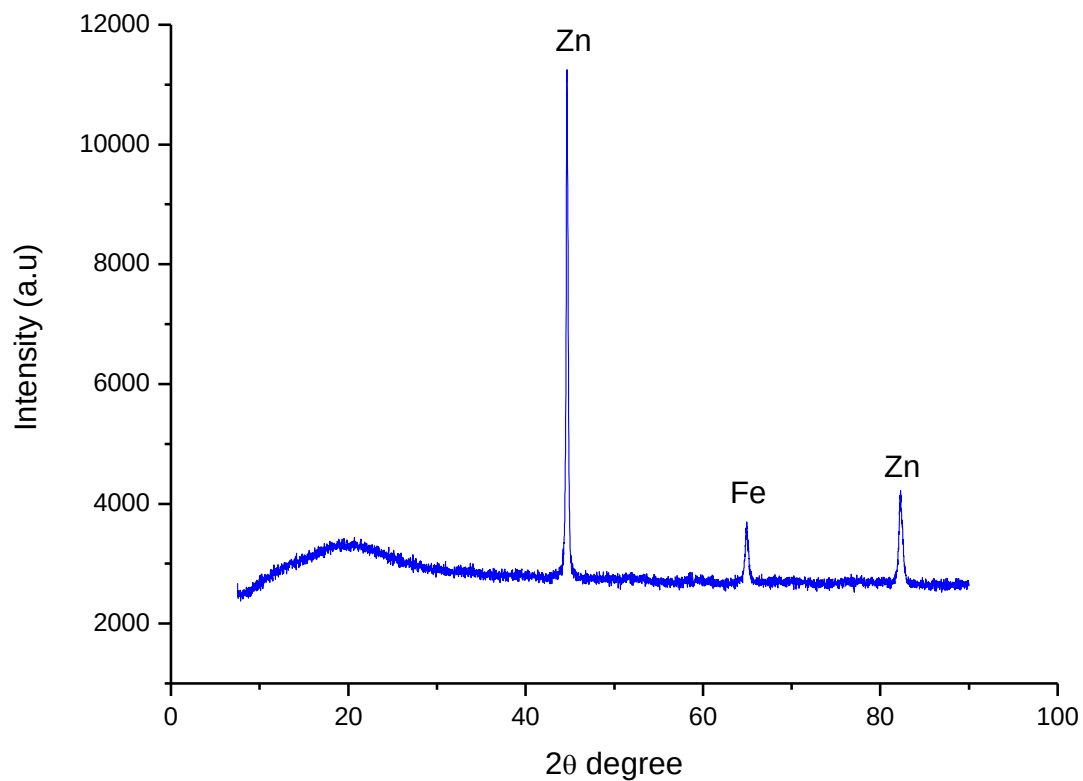


Figura 33: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar termikisht, trajtuar në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$, kohë $t=20$ min.

Në këtë figurë varësia e Intensitetit nga këndi 2θ jepet për kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë 20min. Spektri i marrë paraqet një shtresim trefazorë Zn-Fe-Zn, ku përqëndrimi i zinkut është më i madh. Ky përqëndrim i Zn përkon me fazën delta. Pastaj kemi ndërshtresën Fe-Zn që i përket shtresës difuzive mes zinkut dhe substratit të çelikut.

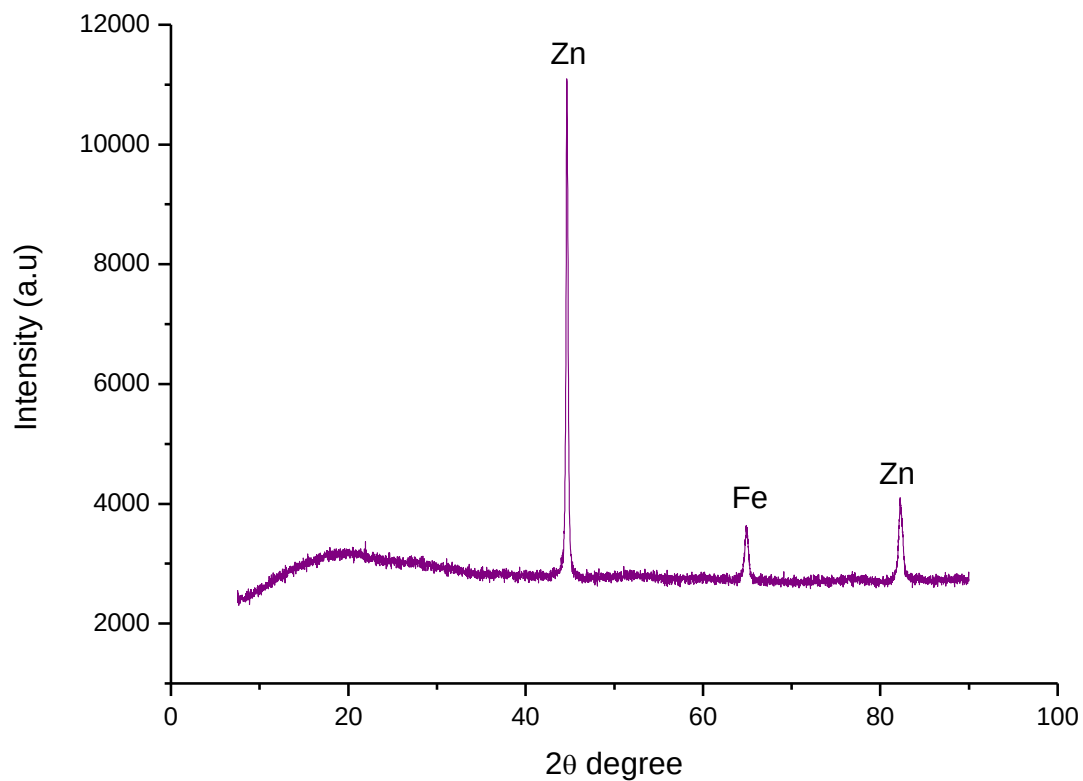


Figura 34: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar termikisht, trajtuar në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$, kohë $t=8$ min.

Në këtë grafik jepet varësia intensitetit nga 2θ për kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë 8min. Piqet e vërejtura paraqesin realisht përqëndrimin e secilit elementë në shtresimin e zinkut. Spektri i marrë paraqet një shtresim trefazorë Zn-Fe-Zn, ku përqëndrimi i zinkut është më i madh. Ky përqëndrim i Zn përkon me fazën delta. Pastaj kemi ndërshtresën Fe-Zn që i përket shtresës difuzive mes zinkut dhe substratit të çelikut. Analiza e difraksionit me rreze X(XRD) konfirmon ekzistencën e fazave të përcaktuara me anë të metodave të përdorura deri tani.

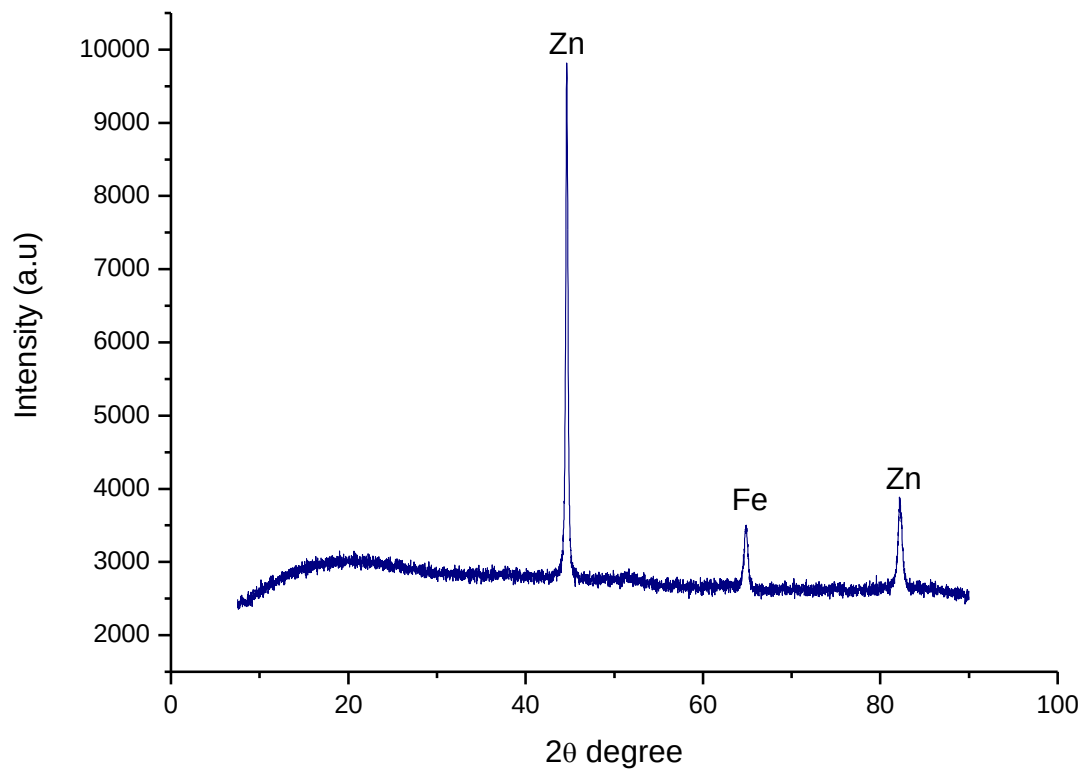


Figura 35: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar termikisht, trajtuar në temperaturën $T=450^{\circ}\text{C}$, kohë $t=12$ min.

Perbërja fazore e vërejtur nga difraktometria e rrezeve X në kampionin e zinkuar termikisht në temperaturën $T=450^{\circ}\text{C}$, kohë $t=12$ min na jep një tablo thuajse të njëjtë ashtu si në Figurat 30, 34 ku ekzistenca e elementëve shoqërues në vaskën me zink të shkrirë dhe në substratin e çelikut nuk vërehet si në grafikët 31, 32, 33. Në këtë grafik shihen ashtu si në të gjithë grafikët e tjerë piket e Zn dhe Fe të dedektuara në shtresën Zn dhe ndërshtresën Fe-Zn. Ekzistenca e këtyre pikeve konfirmon të dhënat e marra me anë të metodave të mësipërme (SEM) dhe (OM).

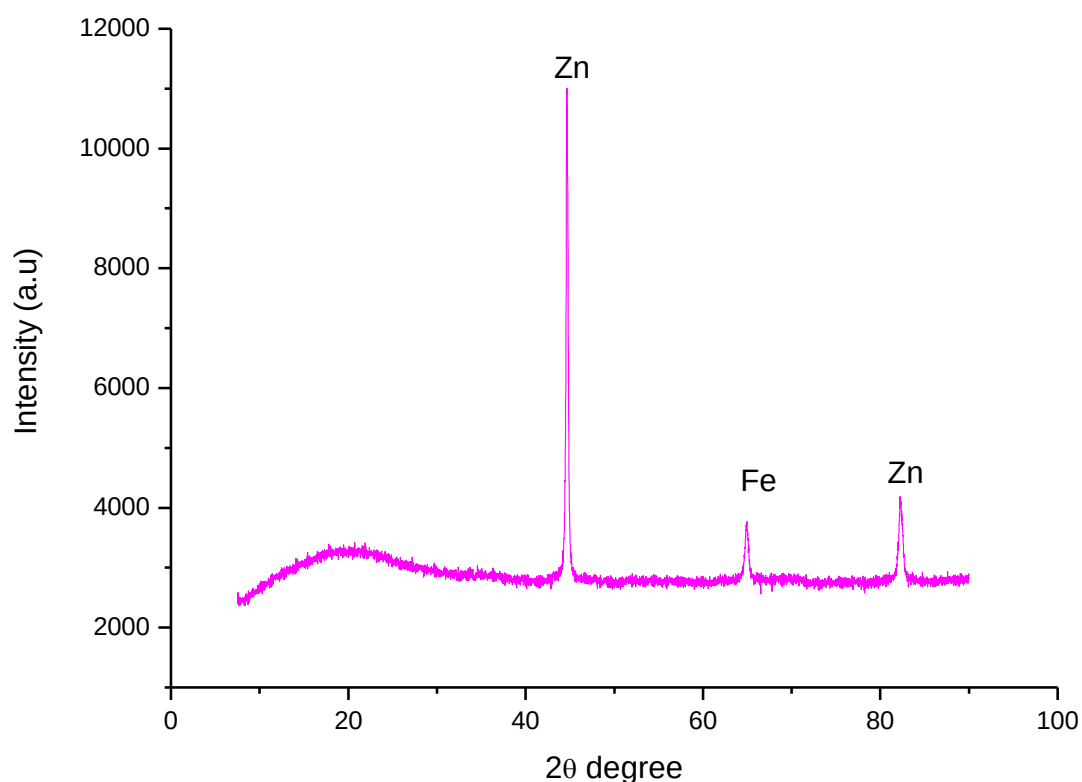


Figura 36: Spektri XRD i kampionit të çelikut të galvanizuar termikisht, trajtuar në temperaturën $T=452^{\circ}\text{C}$, kohë $t=12$ min.

Imazhet e mikroskopisë optike tregojnë prerjet tërthore të dy mikrostrukturave të ndryshme të shtresës së veshjes të kampionëve të marrë në studim. Segmentet e kampionit pa ftohje efektive me anë të ujit shfaqin një mikrostrukturë kristalore të çrregullt. Pavarësisht mikrostrukturës së ngurtësimit lokal e gjithë shtresa e veshjes mund të ndahet në tre nënshtresa, përkatësisht, shtresa e aliazhit Fe-Zn, shtresa e reaksionit dhe shtresa e frenimit (e njohur si ndërfaqe).

Analiza e mëtejshme mikrostrukture vijoi me ekzaminimin me mikroskopi elektronike me skanim (SEM). Fig. 2 paraqet shpërndarjen sasiore të elementëve në shtresën e veshjes së analizuar me EDAX. Është vërejtur zona e tranzicionit nga veshja tek sipërfaqja e kampionit. Analiza sasiore është plotësuar me profile të vijës së elementëve Fe, Zn që përfaqësojnë vlerat integrale të gjithë zonës së analizuar. Ajo tregon se përqindja e Zn-së pakësohet në mënyrë të qëndrueshme dhe arrin minimumin e saj në ndërfaqen me sipërfaqen e çelikut. Përqindja e çelikut bëhet e evidente në shtresën e reaksionit Fe-Zn. Sasia e çelikut prej 2-6% korrespondon me 94-98% Zn. Imazhi i mikrostrukturës reale i paraqitur në Fig. 30-36 tregon përqëndrimin e elementëve në prerjen tërthore të analizuar për kampionin me temperaturë 442°C dhe kohë të zhytjes 8 minuta.

Seria e të dhënave të marra me XRD nga eksperimenti i analizës së veshjes Fe-Zn të formuar në një shufër çeliku është paraqitur në Fig.30, 31, 32, 33, 34, 35, 36. Rezultatet

korresponduese të analizës sasiore të fazës tregojnë se përqëndrimi i elementit Fe vjen duke u rritur kur i largohemi shtresimit të Zn dhe i afrohem substratit të kampionit çelikut. Analiza mikrostrukture e kampioneve të çelikut të veshur me aliazhin Fe-Zn me anë të metodës hot dip galvanizing, zbuloi praninë e dy mikrostrukturave të ngurtësimit:

1) Kristalore

2) Të përzier.

Të vrojtura në kampion. Ky efekt i atribuohet shkallës së çrregullt të ngurtësimit të shkaktuar nga mjedisit ftohës jouniform. Substrati i çelikut u gjet i veshur në mënyrë jouniforme. E gjithë shtresa e veshjes ndahet në tre nënshtresa: shtresa e aliazhit, shtresa e reaksionit dhe shtresa e frenimit (ndërfaqes).

Të tre shtresat u dalluan duke përdorur mikroskopinë elektronike me skanim (SEM) duke shfrytëzuar karakterizimin lokal të përbërjes kimike përmes analizës EDAX. U vu re shtresa e frenimit dhe përqëndrim stabël i elementëve të lidhur që gjenden përgjatë shtresës së aliazhit e ndjekur nga pakësimi i Zn në reaksion. Këto rezultate përputhen mirë me pritshmëritë e studimit. Përbërja e përcaktuar kimike konfirmojnë në nivel të kënaqshëm strukturën e nënshtresës të përshkruar më sipër.

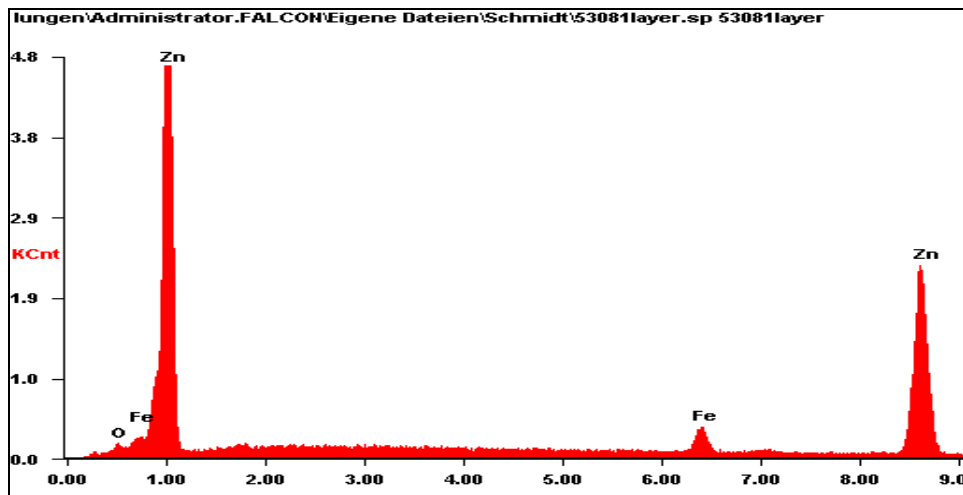
Analiza XRD konfirmoi praninë e tretësirës së ngurtë me bazë Zn në shtresën e veshjes. Rezultatet e analizës sasiore të fazave me XRD nga shtresa e aliazhit paraqesin rënie në sasinë e tretësirës së ngurtë me bazë Zn, e cila është në përputhje me profilin kimik në Fig. 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36.

Ndryshimet kimike të vrojtura shkaktojnë variacion faze në afërsi të ndërfaqes me substratin e çelikut. Në çdo rast, XRD si teknikë ka arritur të verifikojë ekzistencën e shtresave Zn-Fe. Eksperimenti i difraksionit me rreze X i kryer në studimin tonë tregon se në materialin mbështjellës metalik prej zinku ekzistojnë nënshtresat e ndara në faza sipas vrojtimit të marra me anë të mikroskopisë optike (OM), Mikroskopisë Elektronike me Skanim (SEM) dhe EDAX.

4.5 EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) Spektroskopia e shpërndarjes së energjisë së rrezeve X

Spektroskopia e shpërndarjes së energjisë së rrezeve X (EDS, EDX, ose XEDS), shpeshherë e cilësuar si analiza e shpërndarjes së energjisë së rrezeve (EDXA) ose mikroanaliza e shpërndarjes së energjisë së rrezeve X (EDXMA), është një teknikë analitike e përdorur për analiza thelbësore ose karakterizimin kimik të një kampioni. Ajo mbështetet në ndërveprimin e disa burimeve të ngacmimit të rrezeve X dhe kampionit. Veçoritë që e karakterizojnë atë shkaktohen në përgjithësi nga parimi themelor sipas të cilat çdo element ka një strukturë atomike duke lejuar grupin unik të kreshtave ose majave në spektrin e emetimit të rrezeve X. Për të stimuluar emetimin të rrezeve karakteristike X nga një kampion, një rreze drite e ngarkuar me energji si p.sh. elektronet ose protonet (shiko PIXE), ose një tufë rreze X, përqëndrohet në studimin e kampionit. Në gjendje qetësie, një atom i kampionit përmban një strukturë në gjendje jo të eksituar elektronesh në nivele energjie diskrete ose konfigurim

elektronik bazë të bërthamës. Rrezja rënëse mund të ngacmojë një elektron brenda konfigurimit të brendshëm, duke e nxjerrë jashtë nga konfigurimi elektronik duke krijuar një boshllëk elektroni në pozicionin ku gjendej elektroni. Një elektron i jashtëm me energji të lartë konfigurimi zëvendëson boshllëkun dhe kështu diferenca ndërmjet konfigurimeve me energji të lartë dhe atyre të ulët mund të çlirohet në formën e rrezeve X. Numri dhe energjia rrezeve të emetuara nga një kampion mund të matet nga spektrometri me energji shpërndarëse. Si pasojë energjitë e rrezeve X janë karakteristike e diferencës energjitike ndërmjet dy konfigurimeve dhe strukturës atomike të emetimit të elementëve, EDAX lejon kompozimin thelbësor të mostrës për t'u matur.



Spektri EDAX i shtresës Fe-Zn. Paraqet kreshtat Zn, Fe dhe O të shkaktuara nga rrezet X.

5.5.1 Parimet bazë mbi të cilat mbështetet EDAX janë 4:

burimet e ngacmimit (tufa e dritës ose tufa e rrezeve X)

Dedektori i rrezeve X, matësi i pulsit, analizuesi

Ngacmimi i tufës së elektroneve përdoret në mikroskopët elektronike, mikroskopinë elektronike të skanimit (SEM) dhe mikroskopinë elektronike të skanimit dhe transmetimit. (STEM). Eksitimi i rrezeve X përdoret në spektrometrat fluorishentë me rreze X (XRF). Dedektori përdoret për të konvertuar energjinë e rrezeve X në sinjale tensioni: ky informacion dërgohet te matësi i pulsit, i cili mat sinjalet dhe i kalon ato tek analizuesi që shfaq dhe analizon të dhënat. Dedektori më i zakonshëm është ai me bazë Silici të ftohur në temperatura kriogjenike me nitrogjen të lëngshëm: megjithatë sistemet më të reja shpesh pajisen me dedektorë me përmbajtje silikoni (SDD) me sistemet me ftohje Peltier.

4.5.1 Parimet e EDAX

Energjia e tepërt e elektronit që përshpejtohet për të plotësuar vendin bosh të krijuar në një qelizë të brendshme dhe bën më shumë se sa emetimi i rrezeve X. Shpesh, në vend të emetimit të rrezeve X, energjia e tepërt transferohet tek elektroni i tretë nga konfigurimi (qelizë e jashtme) i jashtëm elektronik, duke përshpejtuar nxjerrjen e tij. Ky lloj largimi quhet Auger elektronik, dhe metoëa që analizon këtë fenomen njihet si spektroskopia elektronike Auger (AES). Spektroskopia fotoelektronike e rrezeve X (XPS) është një tjetër metodë e ngjashme

me Edax, referohet te largimi i elektroneve në mënyrë të ngjasme si tek AES. Informacioni i përdorur në lidhje me sasinë dhe energjinë kinetike të largimit të elektroneve përcakton sasinë e energjisë së çliruar nga këto elektrone, i cili është një element specifik dhe lejon karakterizimin e mostrës kimike. EDAX shpesh bie ndesh me homologët e tyre spektroskopikë, WDS (spektroskopia e shpërndarjes së rresë X). WDS dallon nga EDAX sepse ajo përdor difraksionin e rrezeve X në kristale të veçanta që ndajnë rrjeshtin e të dhënave në përbërës spektralë ose gjatësi valësh. WDS ofron një paketë spektralë më të mirë se ajo EDAX. WDS gjithashtu shmang problemet që shoqerohen me artifakte në EDAX (kreshta false, zhurmë nga aplikimet dhe mikrofonitë). Në WDS, mund të analizohet në kohë vetëm një element, ndërsa EDAX analizon njëkohësisht grumbullon një spektër elementësh, pa limit të një mostre. Saktësia e spektrit EDAX ndikohet nga disa faktorë. Disa elementë mund të mbivendosen mbi kreshta ose skajet (p.sh. ZnK_{β} , OK_{α} dhe $Fe K_{\alpha}$). Saktësia e spektrit gjithashtu mund të ndikohet nga natyra e mostrës. Rrezet X mund të gjenerohen nga ndonjë atom në mostër e cila ngacmohet në mënyrë eficiente nga tufa rënëse. Këto rreze X emetohen në disa drejtime, dhe si rezultat ata nuk mund të shpëputen nga mostra. Shkëputje e elektroneve nga mostra, dhe të qenit në dispozicion të dedekteje dhe të masë, varet nga energjia e rrezeve X, sasia dhe densiteti i materialit nëpër të cilin depërton. Ekziston një prirje drejt një dedektori të ri EDAX, të quajtur dedektor me përbërje silici (SDD). SDD konsiston në një rezistencë të lartë ku elektronet grumbullohen në anodë. Kapaciteti ekstremisht i ulët i anodës përbën një disavantazh, për më tepër mënyra e përdorimit të kohës së shkurter të përpunimit dhe lejimit të xhirimit shumë të shpejtë.

a) Norma të larta numërimi dhe përpunimi, rezultat me të mirë krahasuar me dedektorët tradicionalë me përbërje silikon (Si, Li), b) Lower dead time-Kohë vdekjeje më e shkurtër (koha e nevojshme për të procesuar rrezet X), c) Aftësi të shpejta analitike dhe të kardiograma të sakta të rrezeve X të dhëna të pjeshme të grumbulluara për sekond dhe d) Aftësi ruajtëse dhe operuese dhe temperaturë relativisht të larta, eliminim e nevojës për likuide të pastra.

Kapaciteti i paketës SDD është i pavarur nga sipërfaqja aktive e dedektorit, kështu që mund të përdoren çipe më të mëdha SSD (40mm^2 ose më shumë). Kjo lejon një normë të lartë grumbullimi. Për më tepër përfitimet që jep sipërfaqja madhe përfshin:

- Minimizimi i rrezeve të rrymës SEM të ngarkuara lejon maksimizimin e imazhit në kushte analitike.
- Dëmtim i reduktuar i kampionit

Rrezet e vogla bashkëveprojnë dhe përmirësojnë zgjidhjen hapësinore për harta me shpejtësi të lartë.

Kur energjitë e rrezeve X janë me më të larta se 30 keV, teknologjitë tradicionale me bazë silikonin vuajnë nga efienca e ulët kuantike për shkak të reduktimit në detektorët që ndalojnë rrymën. Detektorët e prodhuar nga gjysëmpërçues me densitet të lartë si teluridi i kadmiumit (CdTe) dhe teluridi i zink kadmiumit (CdZnTe) e kanë përmirësuar efiençën në energjitë e larta të rrezeve X dhe janë në gjendje të operojnë në temperaturë dhome. Sistemet

me një element dhe së fundmi detektorët i imazherisë në piksel si p.sh. sistemi HEXITEC janë në gjendje të arrijnë çlirime energjie të rendit të 1% në 100keV. Gjatë viteve të fundit, një lloj tjetër detektor EDAX, bazuar në një kalorimetër superkonduktor, është i disponueshëm në treg. Kjo teknologji e re kombinon aftësitë e detektimit të njëkohshëm të EDAX me rezolucioni e lartë spektral të WDS. Mikrokalorimetri EDAX konsiston në dy komponentë: një absorbues dhe një termometër superkonduktues TES. I pari absorbon rrezet X të emetuara nga kampioni dhe e konverton këtë energji në nxehtësi. EDAX vuan nga një numër pengesash, përfshirë normat e ulëta të numërimit dhe zonat e vogla të detektorit. Norma e numërimit pengohet nga varësia e saj ndaj konstantes së kohës dhe qarkut elektrik të kalorimetrit. Zona e detektorit duhet të jetë e vogël me qëllim që të mbajë kapacitetin e nxehtësisë të vogël dhe të maksimizojë ndjeshmërinë termike (rezolucionin). Megjithatë, norma e numërimit dhe detektorit janë përmirësuar duke implementuar grupe prej qindra mikrokalorimetërve superkonduktues EDAX dhe rëndësia e kësaj teknologjie po rritet.

Analizë EDAX e kampioneve të zinkuar termikisht në temperaturën 442°C – 452°C dhe kohë e zhytjes në vaskën me zink 4min-20min.

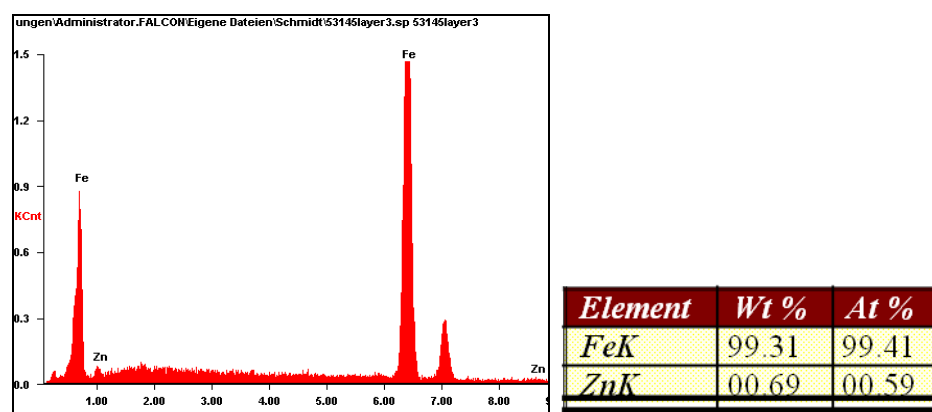
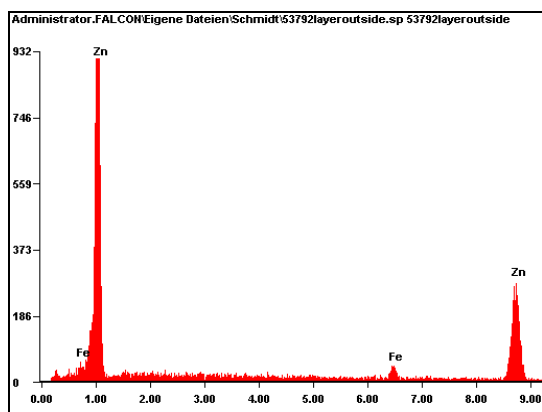
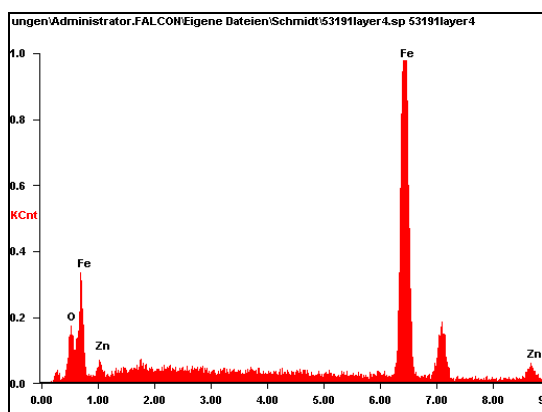


Figura 36. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T = 442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t = 4\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut. Nga të dhënat marrim një përbërje të Fe-Zn, ku përqëndrimi i çelikut shkon deri në 100% Fe. Kjo mund të ketë ardhur sepse me EDAX kemi analizuar shtresën afër substratit të çelikut. Ashtu si dhe më anë të difraktometrisë së rrezeve X (XRD), me EDAX janë kapur pike të cilat për shkak të përqëndrimeve të vogla nuk janë identifikuar.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>FeK</i>	04.01	04.66
<i>ZnK</i>	95.99	95.34

Figura 37. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t=12$ min marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut. Siç shihet thuhet e gjithë shtresa është e përbërë nga 96% Zn dhe 4% Fe. Përqëndrimi kaq i vogël i Fe i dedikohet vlerësimit me EDAX i gjithë shtresës së jashtme të zinkut. Vlerat e marra konfirmojnë të njëjtat të dhëna që na jep jo vetëm mikroskopia optike ku dallohen qartë fazat e shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut, por dhe të dhënat e difraktometrisë si dhe të mikrofortësisë së matur me metodën Vickers.



<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>At %</i>
<i>OK</i>	15.55	39.40
<i>FeK</i>	77.97	56.58
<i>ZnK</i>	06.48	04.02

Figura 38. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T= 442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t=15\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut.

Nga të dhënat marrim një përbërje të Fe-Zn, ku përqëndrimi i çelikut në shtresimin e zinkut shkon deri në 77.97% Fe. Në këtë grafik me anë të EDAX janë dedektuar piket të elementëve të pavërejtur më sipër siç janë oksigjeni dhe të disa elementëve të tjerë. Tek ky grafik shikohet se piket e oksigjenit dhe hekurit janë shumë afër, pra kemi mbetje të oksigjenit në sipërfaqen e çelikut që mund të kenë ardhur nga pastrimi me ujë i sipërfaqes së çelikut gjatë procesit të përgatitjes para zinkimit. Sipër pikut të vërejtur me Fe ekzistojnë dhe tre pike të zinkut. Këta pike përkojnë me fazat marra me anë të mikroskopisë optike (OM), mikroskopisë elektronike me skanim(SEM), mikrofortësisë Vickers dhe difraksionit të rrezeve X(XRD).

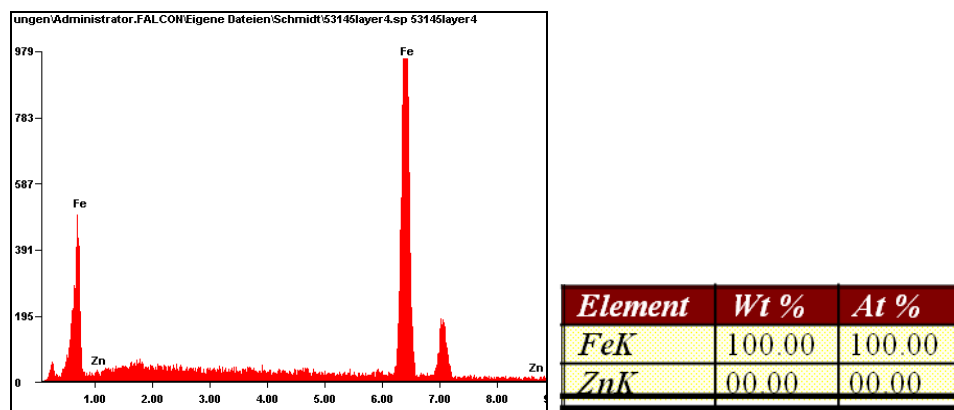


Figura 39. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T=445^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t=4\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prje zinku të çelikut.

Marrim një përbërje të Fe-Zn, ku përqëndrimi i çelikut shkon deri në 100% Fe dhe vlera të papërfillshme të zinkut. Gjithashtu ashtu si edhe tek difraktometria e rrezeve X(XRD) janë kapur pike të paidentifikuara të cilat mund të jenë elementë si Silici, Fosfori, Sulfuri si dhe papastërti të tjera të cilat shoqërojnë procesin e pastrimit dhe të zinkimit të çelikut. Vlera e marra me EDAX tregojnë analizën e ndërshtresës Fe-Zn. Koha qëndrimit të kampionit në vaskë është e shkurtër dhe temperatura procesit të zinkimit është më të vogël. Grafiku paraqet përqëndrimet atomike të elementëve të integruar përgjatë gjithë zonës së marrë në analizë. Mikrostruktura është mbivendosur me anë të përqëndrimit të elementëve të analizuar.

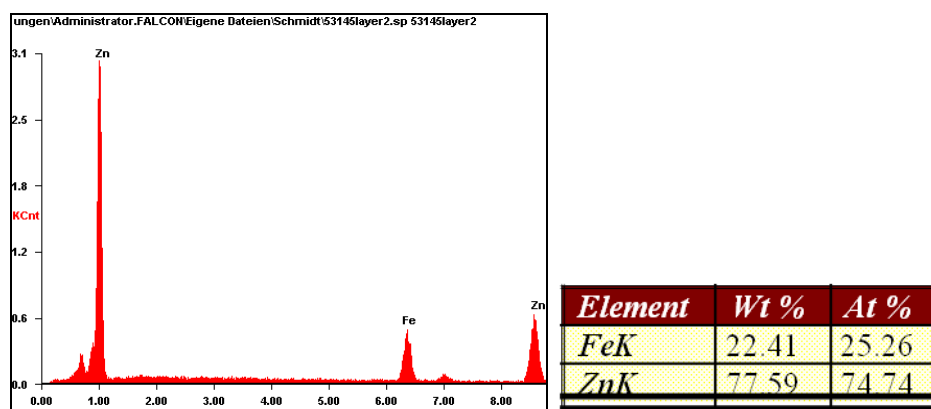


Figura 40. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t=12\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prje zinku të çelikut. Siç shihet thuhet e gjithë shtresa është e përbërë nga 78% Zn dhe 22% Fe. Gjithashtu ashtu si edhe tek difraktometria e rrezeve X(XRD) janë kapur pike të paidentifikuara të cilat mund të jenë papastërti të ndryshme. Këto vlera janë marrë sepse me EDAX kemi analizuar ndërshtresa e Fe-Zn. Koha qëndrimit të kampionit në vaskë është më e shkurtër dhe në një temperaturë më të vogël të procesit të zinkimit të marrë në studim. Grafiku paraqet përqëndrimet atomike të elementëve të integruar përgjatë gjithë zonës së marrë në analizë. Mikrostruktura është mbivendosur me anë të përqëndrimit të elementëve të analizuar.

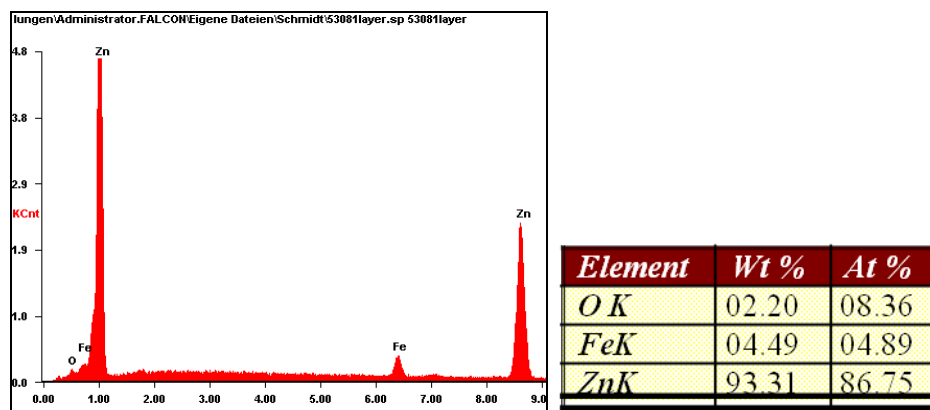


Figura 41. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T = 450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t = 12\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut.

Siç shihet thuajse e gjithë shtresa është e përbërë nga 93% Zn dhe 5% Fe dhe 2% O. Në këtë grafik me anë të EDAX janë dedektuar piket të elementëve në përbërje të konsiderueshme dhe të dëmshme për shtesën mbrojtëse prej zinku, të pavërejtur më sipër siç janë oksigjeni dhe të disa elementëve të tjerë. Tek ky grafik shikohet se piket e oksigjenit dhe hekurit janë shumë afër, pra kemi mbetje të oksigjenit në sipërfaqen e çelikut që mund të ketë ardhur nga pastrimi me ujë i sipërfaqes së çelikut gjatë procesit të përgatitjes para zinkimit. Sipër pikut të vërejtur me Fe ekzistojnë dhe tre pike të zinkut. Këta pike përkojnë me fazat marra me anë të mikroskopisë optike(OM), mikroskopisë elektronike me skanim(SEM), mikrofortësisë Vickers dhe difraksionit të rezeve X(XRD).

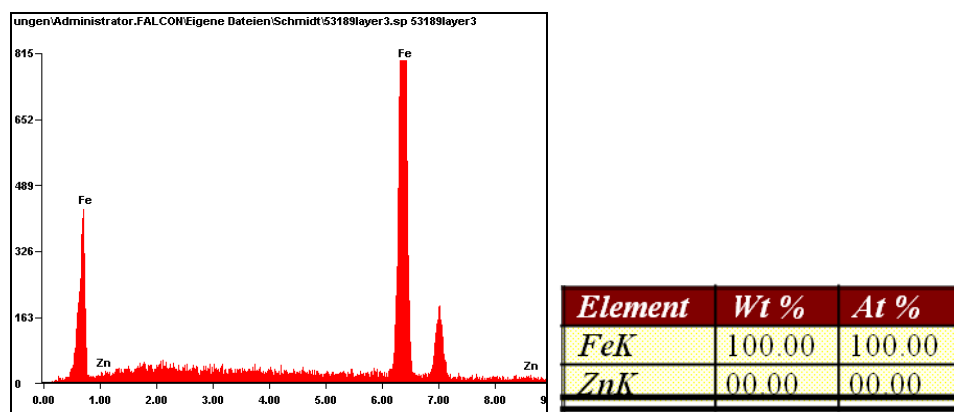


Figura 42. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T = 450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t = 15\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut.

Nga të dhënat marrim një përbërje të Fe-Zn, ku përqëndrimi i çelikut shkon deri në 100% Fe përbërja e masës së Fe është $\text{wt}\% = 100\%$. Kjo me EDAX kemi analizuar shtresën parë mbrojtëse të çelikut. Pra siç vërehet dhe me EDAX mbi subtratin e çelikut është shumë e vogël ose e papërfillshme. Dhe në këtë grafik vërehet një pik i paidentifikuar ashtu si dhe tek difraktometria e rezeve X(XRD).

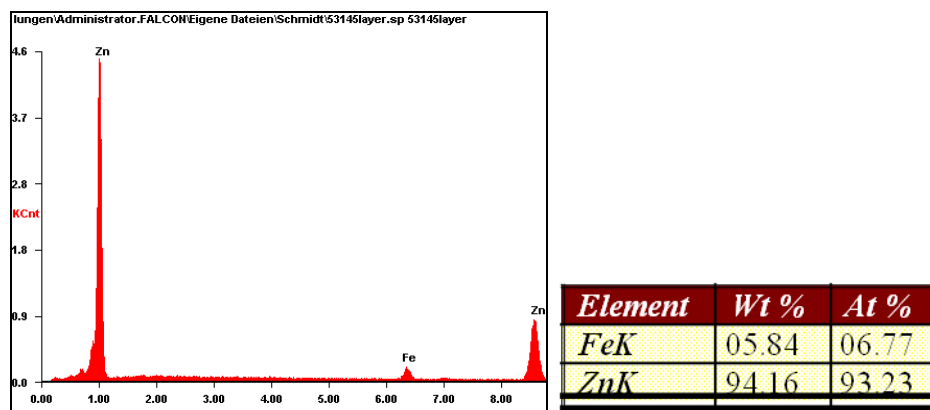


Figura 43. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T = 450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t = 15$ min marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut. Siç shihet thuajse e gjithë shtresa është e përbërë nga 94,16% Zn dhe 5,84% Fe dhe përbërje atomike 93,23%Zn dhe 6,77%Fe. Gjithashtu shihen disa pike të papërfillshme të cilat ashtu si edhe tek difraktometria e rrezeve X(XRD) janë të pidentifikuara të cilat mund të jenë papastërti të ndryshme. Këto vlera janë marrë sepse me EDAX kemi analizuar ndërshtresa e Fe-Zn. Grafiku paraqet përqëndrimet atomike të elementëve të integruar përgjatë gjithë zonës së marrë në analizë. Verifikohet ekzistenca e fazave të vërejtura dhe me metodat e tjera.

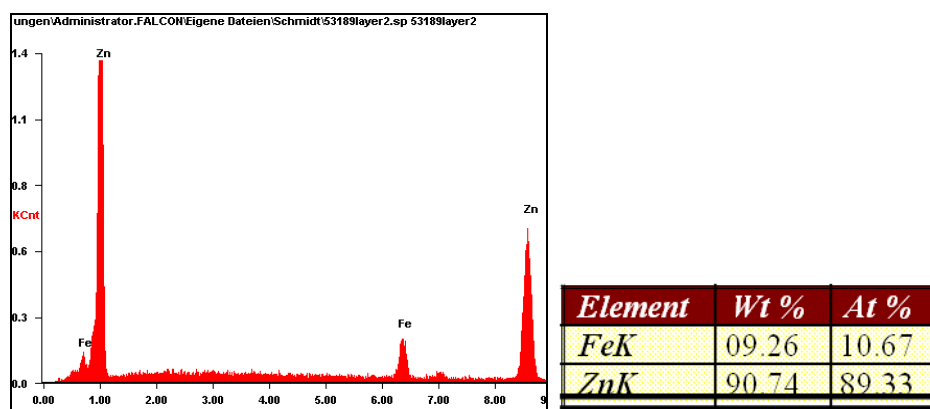


Figura 44. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T = 452^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t = 12$ min marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prej zinku të çelikut.

Thuajse e gjithë shtresa ka një përbërje në peshë wt% nga 90,74% Zn dhe 9,26% Fe dhe përbërje atomike at% 89,33 Zn dhe 10,67 Fe. Marrim një pasqyrë të qartë të analizës me anë të EDAX ku qartësohet ekzistenca e fazave të zbuluara me anë të Mikroskopisë Optike dhe XRD.

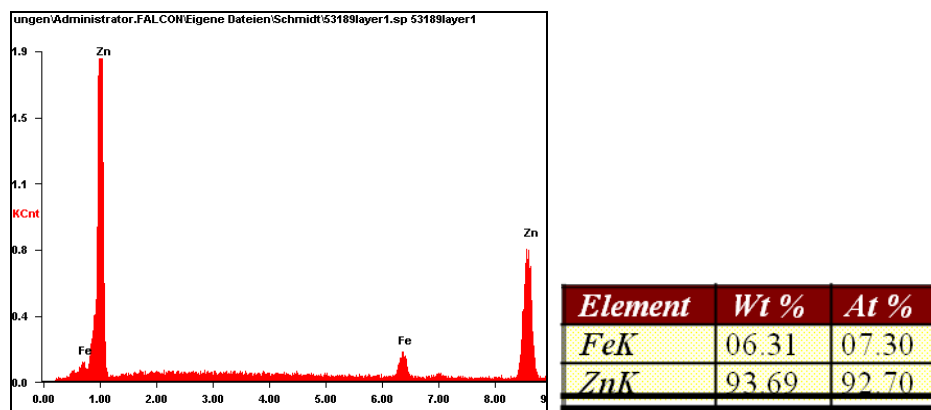


Figura 45. Analizë me EDAX për kampioni i zinkuar termikisht në temperaturën $T=452^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes $t=20\text{min}$ marrim një pasqyrë të përbërjes së shtresës mbrojtëse prje zinku të çelikut.

Shtresa ka një përbërje në peshë wt% nga 93.69% Zn dhe 6.31% Fe dhe përbërje atomike at% të zinkut 92.70% dhe përbërje atomike at% të hekurit 7.30%. Analiza me EDAX e zonës interdifuzive Fe-Zn trajtuar në temperaturat 442°C - 452°C për kohë nga 4min deri në 20 min. Në temperaturën 442°C dhe kohë 4 min ekzistojnë një fazë e vetme Fe solide dhe një fazë intermetalike Fe-Zn. Faza intermetalike që pason fazën solide të Fe është zona e difuzionit Fe-Zn. Përqëndrimi Zn në analizën e marrë me EDAX tregon një zbritje graduale nga sipërfaqja e kampionit në drejtim të substratit të çelikut. Në përputhje me ekuilibrin Fe-Zn spektrat e marrë nga analiza me Edax japin një performancë të saktë të përqëndrimit të elementëve përbërës të shtresimit mbrojtës ndaj korrozionit. Megjithatë nga profili i marrë nga figura 36, ku përqëndrimi i Fe shkon deri në 99% dhe përqëndrimi i Zn është afërsisht 1%. Kjo tregon se kemi një fazë të mbingopur me Fe sepse jemi në fazën interdifuzive mes Fe-Zn. Kjo veti ndodh sepse gjatë kalimit mbi pikën e shkrirjes së Zinkut. Faza interdifuzive në këtë temperaturë është ende e paformuar gjë që sjell mbingopje me Fe. Në figurën 37 kemi një përqëndrim mesatar 95.99%Zn dhe 4.01%Fe e cila tregon që faza është mbingopur me Zn. Pas kalimit nga temperatura 442°C në temperaturën 448°C përqëndrimi i elementëve ndryshon përsëri duke arritur në rreth 77%Zn dhe 23%Fe. Kur kalojme në temperaturën 452°C dhe kohë zhytje në vaskën me zink $t=20\text{min}$, marrim një panoramë shumë të qartë rreth përqëndrimit të elementëve ku përqëndrimi i zinkut ka luhate nga 73%-97% dhe prani të elementëve të tjerë siç është oksigjeni.

4.6 Spektroskopia fotometrike

VARIAN CARY 50 UV-VIS SPEKTROPHOTOMETER



Spektrofotometria është një metodë që mat nivelet e absorbimit të dritës nga një substancë kimike me anë të matjes së intensitetit të dritës si rezultat i kalimit të një tufe dritë nëpër mostër. Principi bazë i kësaj metode është që çdo përbërje absorbon (përthith) ose transmeton dritë sipër një niveli gjatësie vale të përcaktuar. Kjo metodë mund të përdoret gjithashtu për të matur sasinë e një substance kimike të njohur. Spektrofotometria është një nga metodat më të përdorura të analizës sasiore në fusha të ndryshme si Fizika, Kimia, inxhinieria si dhe aplikimet klinike. Çdo përbërje kimike përthith, transmeton ose reflekton (rrezatimin elektromagnetik) dritën përtej një gjatësie vale të përcaktuar. Spektrofotometria është një mekanizëm që përcakton shkallën e absorbimit dhe transmetimit të një substance kimike. Spektrofotometria gjen përdorim gjerësisht për analizat sasiore në fusha të ndryshme si Fizika, Kimia, Biologjia, materialet inxhinierike dhe kimike, aplikimet klinike si dhe aplikimet në industri etj. Ne mund ta përdorim këtë teknikë në disa aplikime që lidhen ngushtë me substancat kimike ose materialet. Ekzistojnë gjithashtu variante të ngjashme të spektrofotometrisë siç është spektrofotometria e absorbimit atomik. Spektrofotometria është një instrument që mat sasinë e fotonëve (intensitetin e dritës) të absorbuar pasi ato kalojnë nëpër mostër. Me anë të spektrofotometrit ne përcaktojnë gjithashtu matjen e intensitetit të dritës së dedektuar. Në varësi nga burimi i nivelit të gjatësisë së valës së dritës, ato mund të klasifikohen në dy tipe të ndryshme: Spektrofotometër i dukshëm UV: përdor dritën me gjatësi vale mbi atë ultraviolet (185- 400 nm dhe brezin e dukshëm (400 – 700 nm)

Spektrofotometri IR: përdor dritën mbi nivelin infra (700 -15000nm) të spektrit të rrezatimit elektromagnetik. Në spektrometrinë e dukshme, absorbimi ose transmetimi i një substance mund të përcaktohet nga ngjyra e observuar. Për shembull, një mostër që absorbon dritën sipër gjithë brezave të dukshëm (mostransmetimi i gjatësisë së valëve të dukshme) shfaqet në teorinë e zezë. Nga ana tjetër, nëq gjithë gjatësitë e valëve të tejdukshme transmetohen (p.sh nuk absorbohet asgjë), mostra shfaqet e bardhë, . nëq mostra absorbon dritën e kuqe (700 nm), ajo shfaqet jeshile sepse jeshilja është ngjyrë përplotësuese e të kuqes. Spektrofotometrat e dukshëm, praktikisht përdorin një prizëm për të kufizuar një gjatësi të sigurtë valësh (të filtrojë gjësi valësh) kështu tufa e veçantë e dritës kalon përmes kampionit. Përgjithësisht një spektrometër përbëhet nga dy pajisje: një spektrometër dhe një fotometër. Spektrometri është

një pajisje që prodhon dritë të shpërndarë dhe të matshme. Fotometri tregon dedektorin fotoelektrik që mat intensitetin e dritës.

Spektrometri: Ai prodhon shkallën e dëshiruar të gjatësisë së valës së dritës. Fillimisht lentja e parë ose kolimetri transmeton një rreze drite të drejtë (fotonet) të cilat kalon përmes një monokrometri në formë prizmi për të ndarë atë brenda komponentit të gjatësisë së valëve ose spektrit të valëve.. Më pas një selektues gjatësi valësh transmeton vetëm gjatësitë e valëve të dëshiruara.

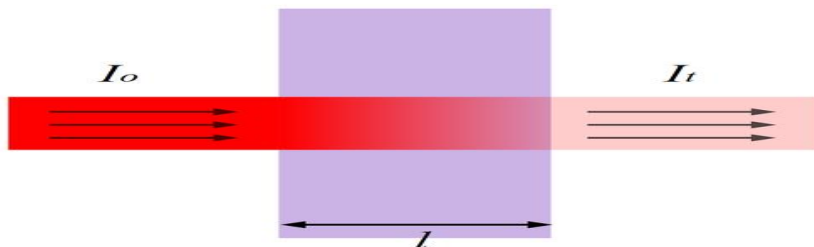
Fotometri: Pasi gjatësitë e valëve të dëshiruara të dritës kalojnë nëpër kampion që ndodhet në një mbajtëse, fotometri dedekton sasinë e fotoneve që absorbohen dhe pastaj dërgon një sinjal në galvanometër ose në një matës dixhital. Pasi njiheni me intensitetin e dritës që kalon përmes mostrës ne mund ta lidhim atë me transmetimin (T)

$$\text{Transmetimi}(T) = I_t/I_0$$

Ku I_t është intensiteti i dritës pasi një tufë drite kalon përmes mostrës dhe I_0 është intensiteti i dritës përpara se tufa e dritës të kalojë përmes mostrës. Transmetimi lidhet me absorbimin sipas shprehjes:

$$\text{Absorbimi}(A) = -\log(T) = -\log(I_t/I_0)$$

Absorbimi është i barabartë me sasinë e fotoneve të absorbuara. Duke ditur sasinë e fotoneve nga ekuacioni i mësipërm, mund të përcaktosh përqëndrimin e panjohur të kampionit duke përdorur ligjin e Beer- Lambert përshkruar si më poshtë.



Ligji i Lambert

Ligji i Beer-Lambert ose ndryshe si ligji i Beer, konstaton që ekziston një lidhje lineare ndërmjet absorbimit dhe përqëndrimit të mostrës. Për këtë arsye, Ligji i Beer mund të aplikohet vetëm kur kemi një lidhje lineare. Ligji i Beer shkruhet si:

$$A = \epsilon lc = \epsilon c$$

Ku, A - është masa e absorbimit (pa njësi), ϵ - është koeficienti i absorbimit, c - është përqëndrimi. Koeficienti i absorbimit jepet si konstante dhe ndryshon për çdo molekulë. Meqenëse absorbimi nuk ka njësi, njësitë për matjen, mund të thjeshtojnë njësitë e gjatësisë dhe përqëndrimit. Gjatësia e rrugës matet në centimetra sepse spektrometri standart përdor një mbajtëse me gjerësi 1 cm, që zakonisht merret e barabartë me 1 cm. Meqenëse ne dimë absorbimin dhe gjatësinë e rrugës, ne mund të llogarisim përqëndrimin c të mostrës.

Metoda	Fe-Zn			Përqëndrimi i elementit				
Koment			Cilësia					
Prova								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.190	0.154	0.570	0.0130	0.0093	0.0269	0.00003	0.0201
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Ë	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0022	0.0027	0.0309	0.00027	0.00097	0.00073	0.00020	0.00020
	Sn	As	Bi	Ca	Sb	B	Zn	N
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0024	0.0022	0.00032	0.0019	0.00040	0.00023	0.0043	0.0079
	Fe							
	%							
	98.9							

Përbërja kimike e kampionit zinkuar temikisht në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=20\text{min}$, marrë me anë të spektroskopisë fotometrike.

Metoda	Fe-Zn			Përqëndrimi i elementit				
Koment			Cilësia					
Prova								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.195	0.157	0.574	0.0133	0.0094	0.0270	0.00003	0.0203
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Ë	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0034	0.0025	0.0312	0.00021	0.00097	0.00068	0.00020	0.00020
	Sn	As	Bi	Ca	Sb	B	Zn	N
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0026	0.0021	0.00043	0.0019	0.00040	0.00025	0.0042	0.0062
	Fe							
	%							
<x> (2)	99.0							

Përbërja kimike e kampionit zinkuar temikisht në temperaturën $T=445^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=8\text{min}$, marrë me anë të spektroskopisë fotometrike.

Metoda	Fe-Zn			Përqëndrimi i elementit				
Koment			Cilësia					
Prova								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.190	0.154	0.570	0.0130	0.0093	0.0269	0.00003	0.0201
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Ë	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0022	0.0027	0.0309	0.00027	0.00097	0.00073	0.00020	0.00020
	Sn	As	Bi	Ca	Sb	B	Zn	N
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0024	0.0022	0.00032	0.0019	0.00040	0.00023	0.0043	0.0079
	Fe							
	%							
<x> (2)	99.0							

Përbërja kimike e kampionit zinkuar temikisht në temperaturën $T=448^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=12\text{min}$, marrë me anë të spektroskopisë fotometrike.

Metoda	Fe-Zn			Përqëndrimi i elementit				
Koment			Cilësia					
Prova								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.198	0.157	0.570	0.0140	0.0101	0.0280	0.00003	0.0204
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Ë	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0027	0.0027	0.0317	0.00028	0.0011	0.00077	0.00020	0.00020
	Sn	As	Bi	Ca	Sb	B	Zn	N
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0026	0.0022	0.00048	0.0023	0.00040	0.00024	0.0041	0.0079
	Fe							
	%							
<x> (2)	98.9							

Përbërja kimike e kampionit zinkuar temikisht në temperaturën $T=450^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=8\text{min}$, marrë me anë të spektroskopisë fotometrike.

Metoda	Fe-Zn			Përqëndrimi i elementit				
Koment			Cilësia					
Prova								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.145	0.154	0.562	0.0119	0.008	0.0268	0.00003	0.0197
	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Ë	Pb
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0022	0.0025	0.0303	0.00026	0.00096	0.00066	0.00020	0.00020
	Sn	As	Bi	Ca	Sb	B	Zn	N
	%	%	%	%	%	%	%	%
<x> (2)	0.0025	0.0024	0.00049	0.0020	0.00040	0.00022	0.0062	0.0064
	Fe							
	%							
<x> (2)	99.0							

Përbërja kimike e kampionit zinkuar temikisht në temperaturën $T=452^{\circ}\text{C}$ dhe kohë të zhytjes në vaskën me zink të shkrirë $t=20\text{min}$, marrë me anë të spektroskopisë fotometrike.

Nga tabelat e të dhënave të spektroskopisë fotometrike përbërja ndërfazore e studiuar nxjerr në dukje problemet e përbërjes kimike të shtresës Fe-Zn. Përbërja kimike e kësaj shtrese ka vlera të larta jashtë standarteve më të mira ndërkombëtare që kërkohen për ndërtim. Përqindja e silicit thuajse në të gjithë kampionët e analizuar shkon deri në 0.154%, dmth larg vlerave optimale prej 0.04%. Përqëndrime të tilla të Silicit pengojnë difuzionin Fe-Zn. Po ashtu dhe përqëndrimi i karbonit është mbi standartin e kërkuar nga 0.04% që kërkohet vlera e përqëndrimit shkon mesatarisht 0.154%. Vlerat e fosforit janë të pranueshme brenda standarteve dhe variojnë përkatësisht për fosforin 0.011% -0.014%. Shqetësues është edhe përqëndrimi i bakrit prej afër 0.03% sepse bakri duke qenë një ndër elementët më të gatshëm për t'u oksiduar, hyn në reaksion me elementë përbërës të cilët ndodhen në sipërfaqen e çelikut dhe dëmtojnë mbështjelljen metalike prej zinku.

Mekanizmi i shpërndarjes është mbizotërues gjatë procesit të zinkimit në të nxehtë (hot-dip galvanizing). Një numër fazash të ndryshme janë formuar gjatë difuzionit të materialit shtresë të hekurit. Reagimi mes Fe dhe Zn gjatë hot-dip galvanizing, i cili ndodh nga interdifuzioni në gjendje të ngurta-solide, është i vështirë për tu kontrolluar dhe mekanizmi për ndërveprimet mes Fe dhe Zn nuk kuptohet mirë. Meqë procesi i galvanizimit është industrial, ai përmban edhe disa papastërti të cilat ndikojnë në përhapjen e elementëve të cilet çojnë në shpërndarjen jo të barabartë të shtresimeve - fazave. Papastërtitë e zakonshme janë Al, Pd, Sn, P, Mg, Ca, Cd, S, Si, Mn, Cu dhe shumica e tyre janë zbuluar nga sprektotofotometria. Përbërja kimike e nxjerrë nga spektroskopia fotometrike konfirmon porozitetin e zbuluar nga

Mikroskopia Elektronike me Skanim (SEM). Analiza me anë SEM zbuluan dallime si në pamjen e shtresë së sipërfaqes dhe në trashësinë e saj. Rezultatet e analizës me anë të spektrofotometrisë janë paraqitur në Tabelat e mësipërme. Vlerat e shkruara janë vlerat mesatare të 5 matjeve të ndryshme në zona të ndryshme në të njëjtën mostër ose mostra të ndryshme. Papastërtitë me një përqindje më pak se 0,0001 % janë lënë jashtë. Gjetjet kryesore janë prania e squfurit, karbonit dhe oksigjenit në pika të veçanta në sipërfaqen e mostrave. Rritja e konsiderueshme e përmbajtjes së squfurit në disa zona është shoqëruar me rritjen e njëkohshme të oksigjenit dhe karbonit. Veshja ka gjithashtu nivel të ulët afërsisht 1% të papastërtive.

.

Kapitulli 5 Diskutimi i rezultateve

5.1 Analizë e veshjes dhe sipërfaqes së çelikut të galvanizuar në të nxehtë

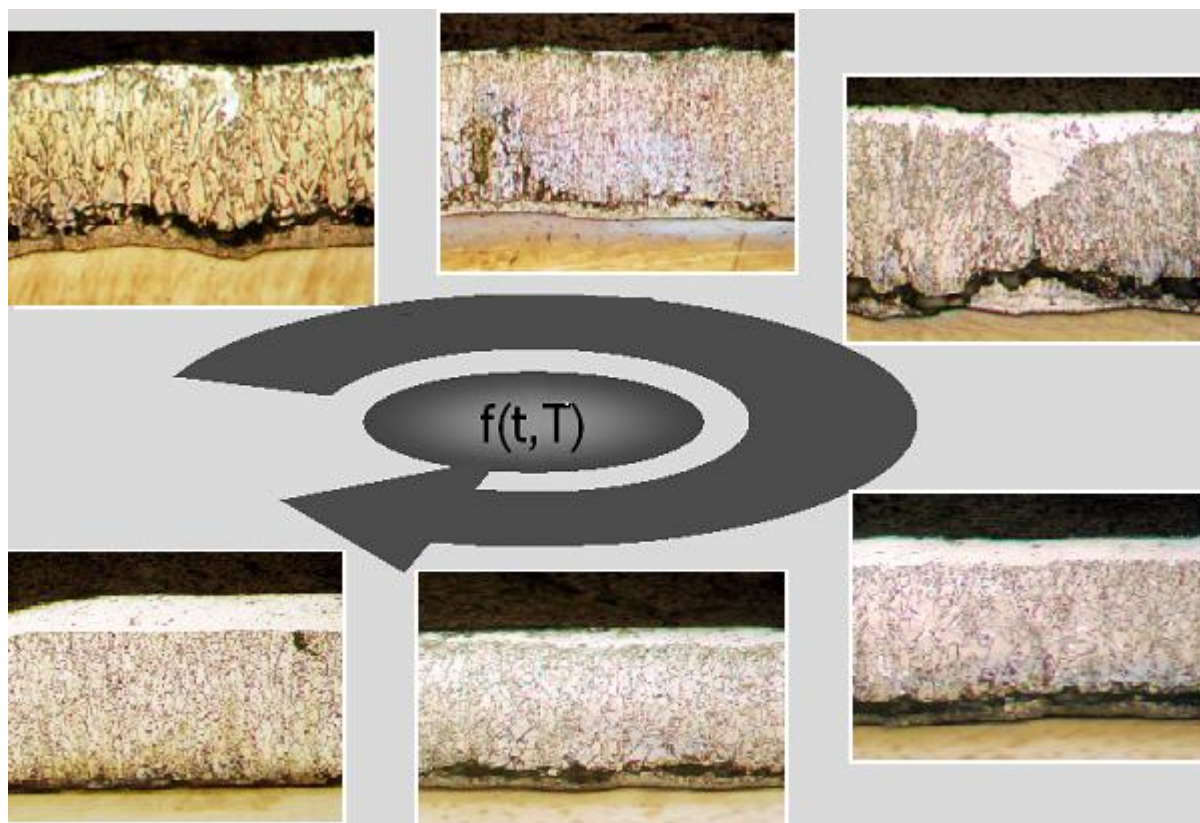


Figura 1.d Funksioni i varësisë së shtresimit Fe-Zn nga t-koha dhe T-temperatura e zinkimit në të nxehtë të substratit të çelikut.

Në procesin e zinkimit termik çeliku është pastruar, trajtuar me një tretësirë acide, tharë dhe pastaj zhytur në vaskë zinku të shkrirë. Vaska e zinkut të shkrirë është mbajtur në temperatura midis 442°C dhe 452°C dhe koha në rangun e 4 min deri në 20 min. Koha e zhytjes është përdorur për të kontrolluar trashësinë e veshjes që konsiston në fazat e përlidhjeve hekur-zink në ndërfaqen përgjatë saj, me një veshje zinku të pastër mbi të. Kontrolli i mirë i ftohjes është i nevojshëm për zinkun që të vazhdojë të reagojë me substratin për të prodhuar përlidhje të metejshme dhe të ndikojë ndjeshëm cilësitë e veshjes të tilla si madhësia e kokrrizës. Në përpunimin e vazhdueshëm me solucion të nxehtë, mbështjelljet e ngjitura të çelikut janë veshur me shpejtësi. Linja e vazhduar e përpunimit në të nxehtë është më komplekse aty ku mostra e çelikut është pastruar më parë në temperaturën e një mjedisi reduktues, kalitur mbi temperaturën e rikristalizimit rreth 430°C dhe pastaj të zhytur në vaskën e shkrirë. Derisa si veshje shërben vaska, trashësia e filmit metalik të shkrirë është

kontrolluar nga gazi fshirës që fshin veshjen metalike të tepërt. Pas veshjes, mostra është ftohur me ajër në mënyrë të detyruar.

5.2 Mikrostruktura e veshjeve

Në përgjithësi, mikrostruktura e veshjes konsiston në substratin, mikrostrukturën e veshjeve, shtresa e përlidhjes interfaciale dhe struktura e sipërme. Siç pritej, substrati luan një rol të madh në tipin e veshjes së fituar dhe përbërja e substratit mund të ndikojë në rritjen e kinetikës së fazave të formuara. Psh, nëse substrati përmban silic, efekti difuziv mund të ndikojë reaksionin e fazës hekur - zink dhe si pasojë trashësinë e shtresës. Në mënyrë të ngjashme, shtimet e përlidhjeve në çelik për të përmirësuar jetëgjatësinë dhe performancën e tij janë shumë të nevojshme. Madhësia e grimcës së substratit po ashtu ka ndikim të madh në bërthanëzimin e fazave hekur - zink. Në vaskat me përbërje Silici, faza e formuar fillimisht është një shtresë frenuese që varet nga përbërja e vaskës dhe parandalon përlidhje të tjera për një kohë të shkurtër përpara se shtresa frenuese të bëhet jo stabile. Kur vaska galvanizuese e zinkut përmban vetëm gjurmë silici, depërtimi i zinkut në substrat është uniform dhe fazat që formohen drejtohen nga diagrama fazore binare e hekur - zinkut. Në vaskat e zinkut që përmbajnë silic dhe hidrogjen stabiliteti i shtresës frenuese kontrollon sasinë e fazave hekur – zink të formuara. Sapo shtresa frenuese bëhet jostabël, shfaqet një rritje e shpejtë e fazave hekur – zinkut gjatë zhytjes në te nxehtë. Gjatë ciklit termik të procesit të galvanizimit shtresa frenuese shpërbëhet dhe shtimi i fazës hekur – zink të shtresës shfaqet në mënyrë të kontrolluar derisa veshja përbëhet nga fazat hekur – zink dhe zink pastër.

Formimi i fazave të përlidhjeve të galvanizuara përcaktohet nga difuzioni Fe-Zn ndërsa mikrostruktura e veshjes së derdhur varet shumë nga përbërja e vaskës së zinkut.

5.3 Fundi i sipërfaqes

Veshjet e galvanizuara janë zakonisht të karakterizuara nga zbukurime sipërfaqësore. Në seksionin e prerjes tërthore, një shtresë frenuese Fe(Zn) zhvillohet e para duke parandaluar formimin e ndonjë faze hekur-zink ndërmetalike. Shtresa sipërfaqësore është e përbërë nga faza dentrite të zinkut të pastër dhe shfaqet si një strukturë polikristaline. Në fillim ekziston vetëm një shtresë zinku në substratin e çelikut. Kur fillon trajtimi në te nxehtë, hekuri difuzohet në shtresën e zinkun dhe anasjelltas.

Diagrama fazore Fe-Zn

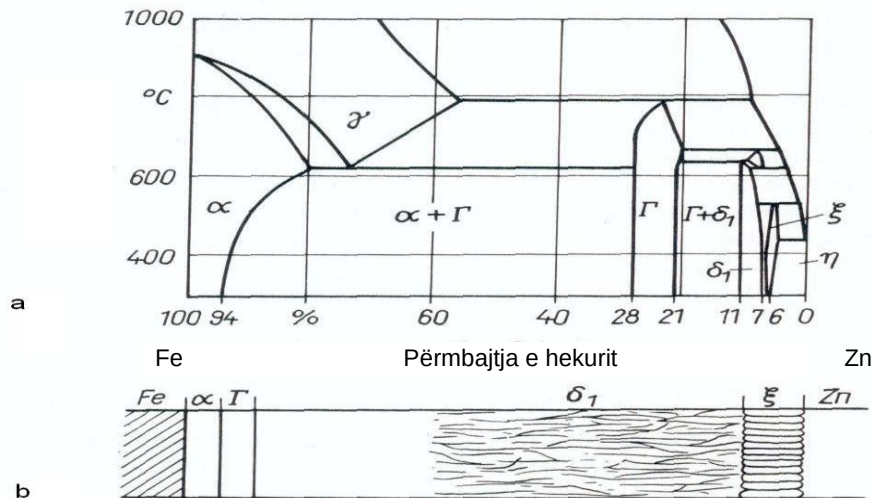


Figura 1.1.d. (a) Diagrami i gjendjes hekur-zink, (b) Ndërtimi i shtresave.

Në fillim multishtresa konsiston në një sasi të madhe materiali Zeta- dhe Delta-fazë. Përveç kësaj, një shtresë Gamma shumë e hollë është e dukshme në ndërfaqe. Gjatë trajtimit në të nxehtë, trashësia e Zeta-fazës reduktohet dhe trashësia e Gamma-fazës rritet. Veshja multishtresë në sipërfaqe transformohet sërish në një sistem dopjoshtresë, e cila konsiston vetëm në Delta dhe Gamma-fazë. Produkti në fund të trajtimit në të nxehtë është i përbërë dhe fillon të vërehet një shtresë e trashë Gamma-fazë (afërsisht $245\mu\text{m}$) në ndërfaqen çelik-zink. Gjatë procesit të formimit përdorimi i këtij materiali mund të çojë në krijimin e një shtresë zinku jo të pastër.

Transformimi i zinkut dhe hekurit në lidhjen Zn/Fe mund të vërehet shumë lehtë. Gjatë kësaj kohe prania e zinkut reduktohet. Përpara transformimit të plotë të shtresës së zinkut, vërehet një Zeta-fazë. Duke kaluar nga koha 4min në kohën 20min formohet edhe Delta-faza. Pas përfundimit të procesit të zinkimit, trashësia e Zeta-fazës arrin maksimumin dhe pas këtij momenti nis të reduktohet. Gjatë reduktimit të trashësia së Zeta-fazës, trashësia Delta-fazë rritet. Kur kampioni arrin ngurtësimin e plotë, krijohet edhe Gamma-faza.

5.4 Studimi i trashësisë në lidhjen Zink-Hekur

Të përcaktosh trashësinë e secilës shtresë në sipërfaqen e çelikut të galvanizuar (sistemi multishtresë), duhet marrë në konsideratë përthitja e shtresave të sipërme. Të dhënat e marra nga studimi me mikroskop elektronik me skanim (SEM) dhe ato me anë të difraksionit me rreze X kombinohen për të dhënat e kampioneve të marra në studim. Gjithashtu, duhet marrë në shqyrtim vetëpërthitja e shtresës së përcaktuar. Është e nevojshme që të bëhet një përafrim i trashësisë së shtresave përmes krahasimit të intensitetit “I” dhe trashësisë së shtresës “d” të kampioneve të marra në studim.

Në studimet e mëtejshme, ky përafrim duhet të përmirësohet sa i përket vrazhdësisë së sipërfaqës së zinkut, orientimit kristalor, etj. Me ndihmën e të dhënave empirike të marra nga studimi me anë të mikroskopit elektronik me skanim (SEM) i grupit të kampionëve të çelikut të zinkuar termikisht, përllogaritja e shtresimeve të fazave do t'u përkasë angazhimeve në vazhdim. Transformimi Zink-Hekur mund të vërehet lehtë gjatë trajtimit në të nxehtë, duke përdorur mikroskopinë elektronike me skanim (SEM) të kombinuar me të dhënat e marra nga mikroskopia optike (OM). Rezultati i studimit konvergjon me të dhënat e pritura nga procesi i galvanizimit. Parametrat e procesit, si temperatura e galvanizimit, përmbajtja e elementëve të vaskës me zink dhe koha e zinkimit ndikojnë në formimin e fazave.

5.5 Formimi i Fazës Ndërmetalike Gjatë Trajtimit Termik

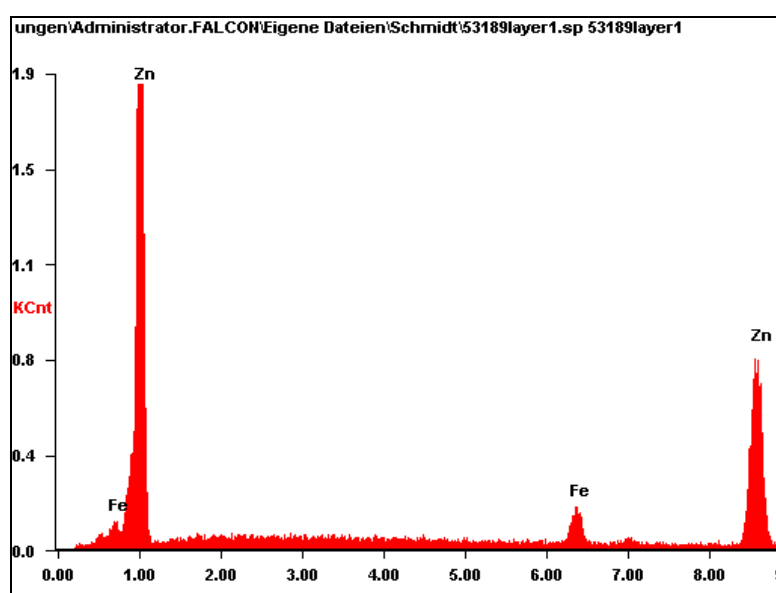


Figura 2.d. Ilustron ndryshimet në mikrostrukturën e veshjes gjatë trajtimit termik.

Përqëndrimi i elementit u mat me metodën EDAX ndërsa përbërja kimike u analizua me spektroskopi fotometrike dhe XRD.

Matjet e kryera me anë të Mikroskopisë elektronike me skanim (SEM) dhe Mikroskopisë optike (OM) tregojnë formimin e nuancave të ndryshme të grisë për faza metalike të ndryshme. Fazat e pasura në zink paraqiten më të ndritshme se fazat e pasura në hekur për shkak të faktit se elementët më të rëndë kanë reflektim më të mirë elektronik se elementët më të lehtë. Formimi i përbërësve ndërmetalikë në shufrat e çelikut të galvanizuar gjatë nxehjes nis pas zhytjes së kampionëve në vaskën me zink. Veshja e lëngshme prej zinku e ngacmon sipërfaqen e çelikut dhe reaksioni zink-hekur nis duke filluar nga sipërfaqja e çelikut, duke formuar disa faza Fe-Zn.

Përbërja e parë, e formuar në ndërfaqen zink-hekur me një përmbajtje hekuri prej 10wt% u identifikua në kampionin e trajtuar në tretësirë me zink në temperaturën 442°C. Në veshje gjendet akoma pak hekur që përmban zink të shkrirë, për pasojë shndërrimi i veshjes nuk përmbushet plotësisht në këtë temperaturë. Trajtimi i mëtejshëm deri në 452°C rezulton në

transformimin e plotë në një veshje me një përmbajtje hekuri prej 11wt%, që korrespondon me fazën δ -Zn-Fe. Matjet XRD vërtetojnë këtë transformim nga faza Zn në fazën δ -Zn-Fe ndërmjet pikës së shkrirjes Zn-442°C dhe 452°C.

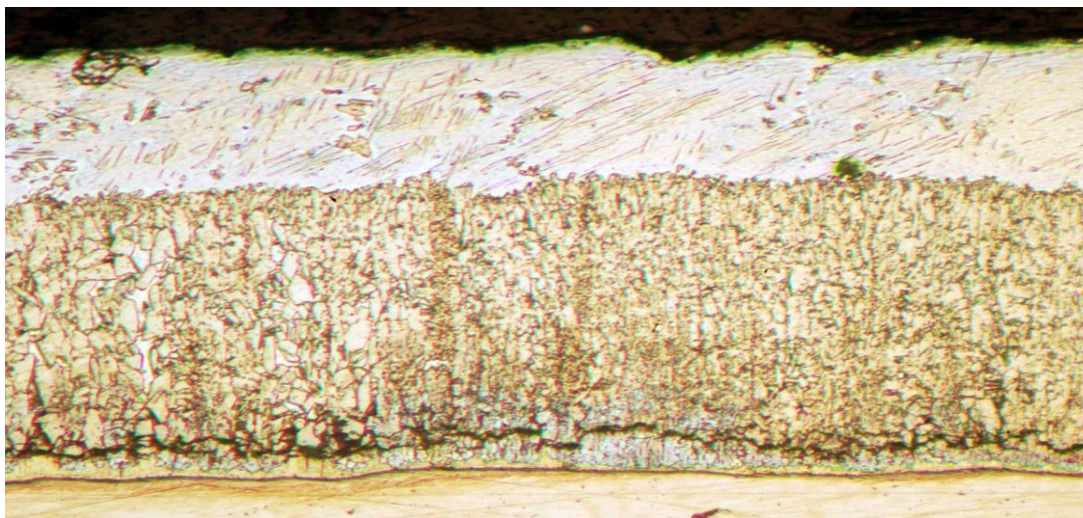


Fig. 3.d. Prerja tërthore analizuar me mikroskopi optik e kampionëve të galvanizuar termikisht pas trajtimit në temperaturat e përcaktuara: përqëndrimi i elementit në wt%

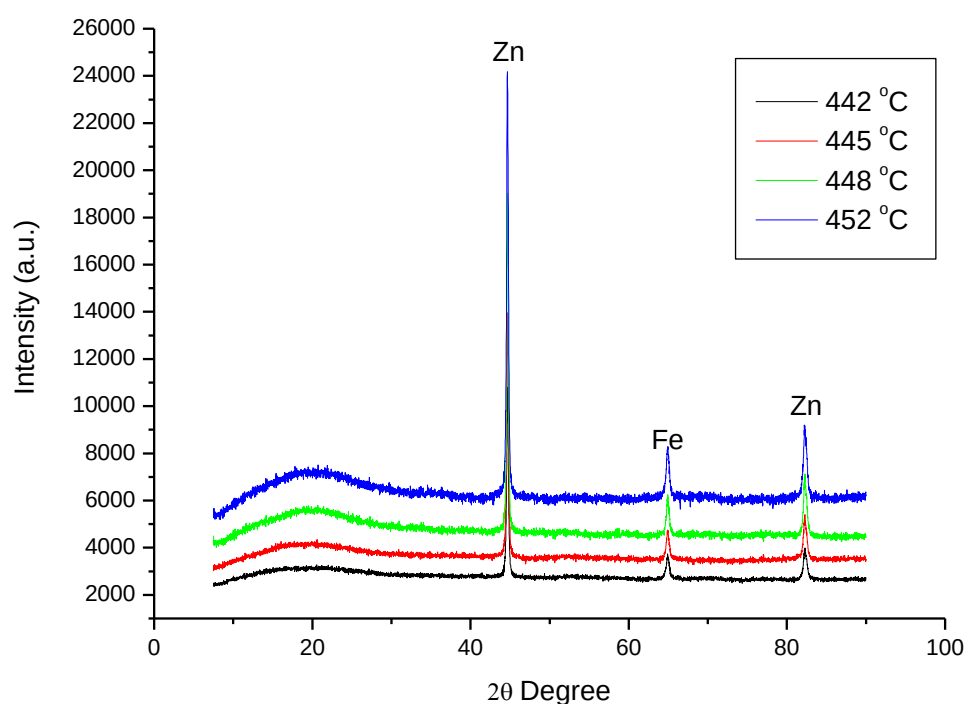


Fig. 4.d. Spektrat XRD të kampionëve të çelikut të galvanizuar, trajtuar në kohën 12 min për temperatura të ndryshme.

Analiza sasiore e profileve XRD të kampionëve për temperaturat 442⁰C, 445⁰C, 448⁰C, 452⁰C na jep një pasqyrë të qartë të ekzistenës së fazave dhe ndërfazave të zbuluara nga mikroskopia optike (OM) dhe mikrofortësia. Përqindja e Zn mbetet thuajse konstante në shtresën e jashtme të mbeshjelljes metalike dhe pakësohet në mënyrë të qëndrueshme dhe arrin minimumin e saj në ndërfaqen me sipërfaqen e çelikut. Përqindja e çelikut bëhet e evidente në shtresën e reaksionit Fe-Zn. Sasia e çelikut prej 2-6% korrespondon me 94-98% Zn. Imazhi i mikrostrukturës reale i paraqitur në Fig. 4.d tregon përqëndrimin e elementëve në prerjen tërthore të analizuar për kampionin me temperaturë 442⁰C, 445⁰C, 448⁰C, 452⁰C dhe kohë të zhytjes 8 minuta. Për temperaturat 448⁰C, 452⁰C dallohen ngritje të vijave spektrale afër pikeve të zinkut, por që nuk janë identifikuar të cilat mund ti përkasin papastërtive të ndryshme.

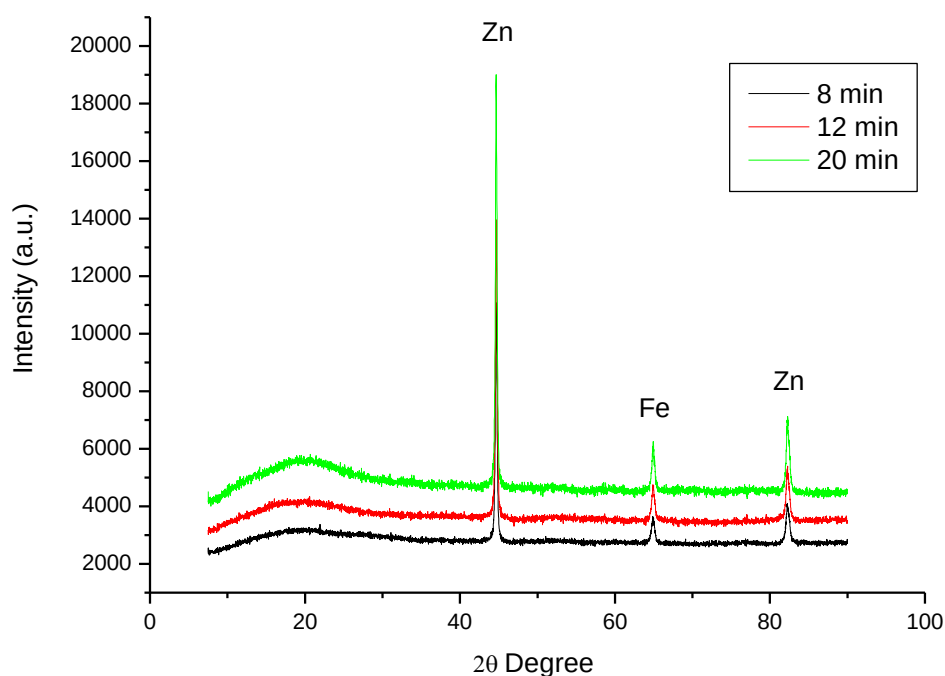


Fig. 4.d'. Spektrat XRD të kampionëve të çelikut të galvanizuar, trajtuar në temperaturën 448⁰C për kohë të ndryshme

Analiza XRD konfirmoi praninë e elementëve të cilët ndikojnë në cilësitë mbrojtëse dhe kompakte të shtresës së veshjes. Rezultatet e analizës sasiore të fazave me XRD nga shtresa e aliazhit paraqesin ngritje në sasinë e elementëve në afërsi të shtresimit të Zn (Fig. 4d'), për temperaturë të njëjtë e kohë të ndryshme që varjon nga 4min, 8min dhe 12min. Kjo dukuri i përbërjes së elementëve përputhet me profilin kimik në Fig. 4.d.

Ndryshimet kimike të vërejtura sjellin diferenca faze në të gjithë shtresimin Fe-Zn. Në këtë rast, XRD ka mundur të verifikojë ekzistencën e shtresave Fe-Zn. Analiza e marrë me anë të difraksionit me rreze X tregon se në materialin mbështjellës metalik prej zinku ekzistojnë

nënshtresat e ndara në faza sipas vërtetimit të marra me anë të mikroskopisë optike(OM), Mikroskopisë Elektronike me Skanim (SEM), Mikrofortësisë dhe EDAX.

Në temperaturën 452°C ndodh një shndërrim i vazhdueshëm nga faza δ -Zn-Fe në fazën Gamma-Zn-Fe, duke filluar përsëri nga ndërfaqja çelik-veshje. Matjet XRD tregojnë se transformimi në fazën Gamma-Zn-Fe realizohet pothuajse plotësisht në temperaturën 452°C. Trajtimet e mëparshme çojnë në një rritje të përqendrimit të hekurit në veshje si rezultat i difuzionit të vazhdueshëm të hekurit. Këto rezultate pothuajse përkojnë me rezultatet e marra nga analiza me EDAX. Është vënë re se në temperaturën 452°C shtresa e fazës δ -Zn-Fe nuk është më e qëndrueshme dhe kështu ndodh formimi i fazës Gamma-Zn-Fe. Në temperaturën 452°C përqëndrimi i hekurit është rreth 28%, që i korrespondon diagramës së fazës së ekuilibrit Zn-Fe në përqëndrimin maksimal të hekurit për fazën Gamma-Zn-Fe. Në ndërfaqen çelik-veshje formohet një zonë e errët me një përqëndrim hekuri prej 72% që korrespondon me Zn-Fe të ngopur me zink. Këto rrethana tregojnë se transformimi i fazës tjetër nga Gamma-Zn-Fe në përbërjen Hekur- Zink ndodh duke nisur nga temperatura 445°C. Trajtimi i mëtejshëm deri në një temperaturë procesi prej afro 452°C rezulton me më shumë transformim të përbërjes Zn-Fe. Ekzaminimet e matjeve me XRD tregojnë sinjalet e para të fazës Zn-Fe në temperaturën 450°C, duke u intensifikuar më tej në temperaturë më të lartë, që korrespondon me analizat e seksionit tërthor të kampionit të zinkuar termikisht.

Në ekuilibrin Zn-Fe disa faza u kapën mbi zonën e tyre të stabilitetit. Faza δ -Zn-Fe duhet të jetë e qëndrueshme deri në temperaturën 450°C dhe faza (Gamma) Γ -Zn-Fe deri në temperaturën 452°C. Siç përshkruhet më sipër, faza δ -Zn-Fe është gjetur deri në temperaturën 452°C dhe faza Γ -Zn-Fe po ashtu është vërejtur deri në temperaturën 452°C edhe kur mbahet në vaskë për një kohë deri në 20 minuta. Arsyeja e kësaj dukurie është transformimi i paplotë i fazës i shkaktuar nga shkallë nxehjeje shumë të shpejta, që nuk lejojnë arritjen e ekuilibrit termodinamik.

Rritja e temperaturës si dhe zgjatja e kohës së zhytjes në vaskën me zink të shkrirë e kampionëve të çelikut shkakton një ndryshim domethënës në formimin e veshjes. Veshja prej zinku që më herët kishte një trashësi 105 μ m ndryshon gjatë trajtimit termik duke kaluar disa faza Zn-Fe deri në një trashësi 465 μ m, e përbërë nga shtresa fazore δ -Zn-Fe dhe Γ -Zn-Fe të ngopura me zink. Matjet galvanometrike dhe analiza e seksioneve tërthore vërtetojnë se kjo veshje e përfutur shfaq mbrojtje nga korrozioni 5 herë më të madhe për sipërfaqen e çelikut sipas efektit të mbrojtjes katodike. Veshjet më të trasha dhe cilësore të cilat nuk kanë probleme në formimin e shtresave dhe nënshtresave sjellin rezistencë më të lartë ndaj korrozionit. Ndryshimet në sipërfaqe të shkaktuara nga formimi i fazave ndërmetalike shkakton një fragmentim të shtresës mbrojtëse të çelikut të galvanizuar termikisht me zink, që çon në oksidimin e sipërfaqes. Pas ekspozimit në mjedis, sipërfaqja mbulohet me një shtresë okside ZnO, që përmban edhe elementë të tjerë të oksiduar më tej në lidhje aliazhi me çelikut.

5.6 Efekti i temperaturës së vaskave të zinkut dhe kohës së zhytjes në morfologjinë, teksturën dhe sjelljen korrozive të veshjeve të prodhuara me HDG.

Në këtë interval temperaturash (442-445°C) temperatura e banjës së zinkut nuk ka ndonjë efekt në numrin e shtresave ndërmetalike. Rezultatet e mikrografeve dhe analizave EDAX të veshjeve tregojnë se kur temperaturat janë në intervalin 442-448°C, morfologjia e veshjeve është relativisht kompakte dhe përcaktohet nga fazat ζ dhe η mbi fazën δ . Mbi 448°C, morfologjia e fazave δ dhe ζ ndryshon në mënyrë të ndjeshme me ndryshimin e temperaturës së banjës së zinkut. Në intervalin ndërmjet 448-452°C, struktura kompakte shndërrohet në një strukturë fragmentale dhe vërehet se struktura ka karakter poroz me faza ζ dhe δ të papërcaktuara. Trashësia e veshjes arrin një maksimum prej 452°C për kohë të njëjtë zhytjeje. Marrëdhënia ndërmjet trashësisë së shtresave ndërmetalike dhe temperaturës së banjës së zinkut paraqitet në Fig 5.d

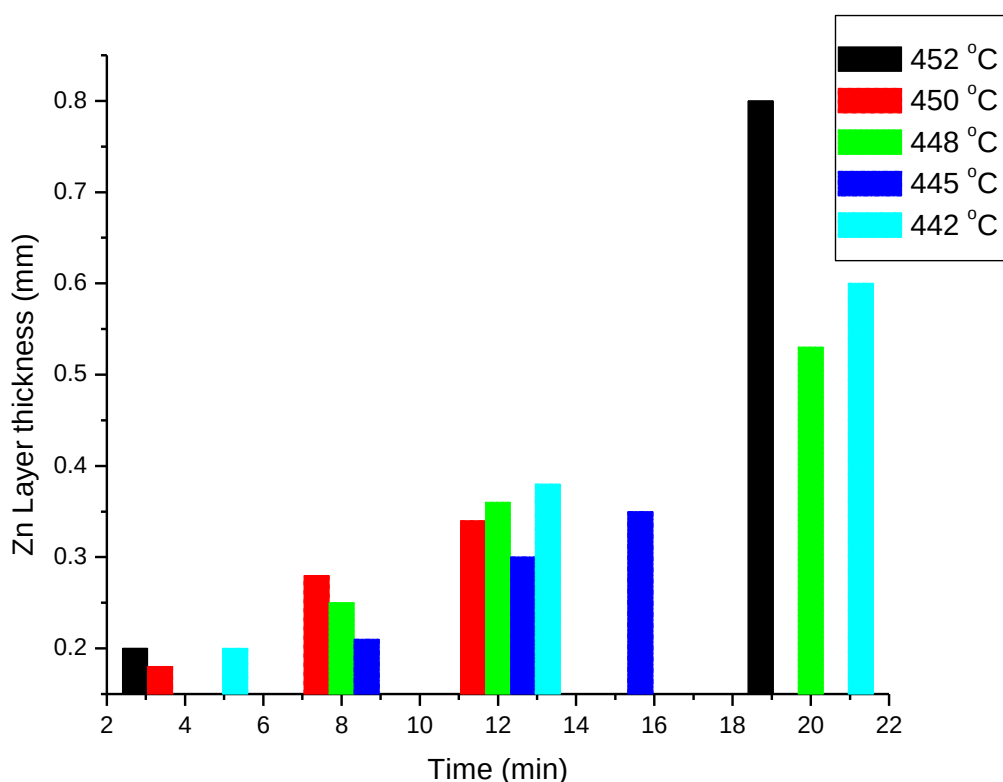


Fig.5.d. Marrëdhënia ndërmjet temperaturës së banjës së zinkut dhe trashësisë së shtresave të veshjes

Siç shihet, trashësia e shtresës Γ është rritur me rritjen e temperaturës së banjës së zinkut. Mund të shihet nga Figura 1 dhe 15 se rritja e temperaturës së banjës së zinkut sjell reduktimin e koeficientit të teksturës së komponentit të planit bazë dhe të shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut dhe anasjelltas.

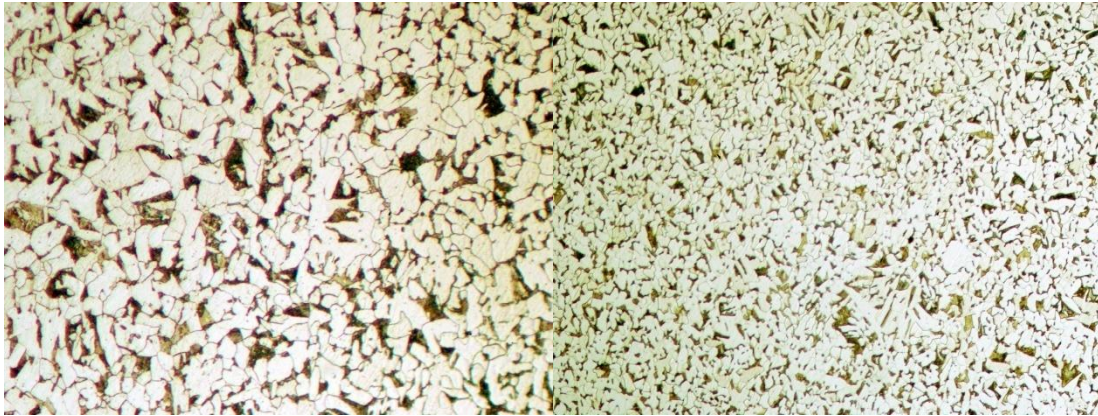


Figura.6.d Krahasim i madhësisë së granulave të marra nga mikroskopia optike për temperatura të ndryshme e kohë të njëjtë (kampion i zinkuar termikisht në temperaturat $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe $T=452^{\circ}\text{C}$ dhe kohë $t=4\text{min}$).

Në Fig.15 shihet që madhësia e granulës ulet për shkak të rritjes së temperaturës në banjën e zinkut dhe kohës së zhytjes. Është evidente se kampioni i zinkuar në temperaturën 442°C ka madhësi granule shumë më të madhe se kampioni i zinkuar në temperaturën 452°C .

Nga Figura 3.d mund të shihet se struktura e veshjes ndryshon nga kompakte në fragmentale dhe poroziteti në fazat δ and ζ bëhet më i dukshëm me rritjen e ndjeshme të temperaturës së banjës së zinkut. Ndarja e elementëve të lidhur në lidhje e fazës ζ rezultojnë në formimin e rrugëve likuide, që parandalojnë formimin e fazës koherente dhe kompakte ζ . Si rrjedhojë, zinku i lëngshëm kontakton me fazën zeta në mënyrë të drejtpërdrejtë dhe gërryen fazën δ -delta.

5.7 Çlirimi i hekurit dhe elementëve të tjerë të lidhur rritet me rritjen e fluksit difuzues

Me rritjen e temperaturës, përqëndrimi i elementëve të lidhur në fazën ζ zvogëlohet, kështu që elementët e lidhur do të ndahen në kufijtë e granulës të fazës ζ kur ajo formohet, siç është ndarja e zinkut në ndërfaqen prej çeliku të veshjes së galvanizuar. Tretësira e lëngshme do të formohet në kufirin e granulës së fazës ζ . Tretësira e lëngshme e formuar në kufirin e fazës ζ parandalon formimin e shtresës koherente dhe kompakte ζ , e cila çon në formimin e rrugëve likuide. Si rezultat, zinku në gjendje të lëngët mund të kontaktojë drejtpërdrejt me fazën δ .

Për shkak se është e pamundur të arrihet ekuilibri ndërmjet fazës δ dhe zinkut në gjendje të lëngët nën temperaturën 452°C [20, 23, 32], faza δ do të gërryhet nga zinku në gjendje të lëngët dhe faza ζ do të formohet sipas një reaksioni izotermik të kthyeshëm në të cilin faza likuide hyn në reaksion me fazën solide gjatë ftohjes për të krijuar një fazë të dytë solide ndërmjet fazës δ dhe zinkut në gjendje të lëngët. Reaksioni i shpejtë i ndërfaqes përshpejton formimin e fazës ζ dhe bën që trashësia e veshjes të rritet shpejt në temperaturën 452°C . Ekzistenca e njëkohshme e fazës ζ dhe xhepit të lëngët të zinkut mund të zbusë presionin brenda fazës δ , çka e bën fragmentale fazën δ dhe do të formohen krisje të shumta brenda fazës δ .

Në Fig.3.d. mund të shihet se temperatura në rritje e banjës së zinkut rezulton në rritjen e trashësisë së shtresës Γ -gamma. Siç edhe është demonstruar mjaft mirë, këto variacione mund t'i atribuohen ndikimit të temperaturës së banjës së zinkut ndaj normës së difuzionit të hekurit përmes shtresave të zinkut, duke i dhënë mundësi shtresës Γ për t'u bërë më e trashë. Siç paraqitet në Figurën 4 rritja e temperaturës së banjës së zinkut ndikon në komponentët e teksturës. Duhet thënë se në veshjet e galvanizuara në të nxehtë, është tekstura e shtresës η e cila konsiderohet si tekstura e veshjes, sepse kjo shtresë konsiston në rreth 98% zink dhe vetëm 2% hekur. Ky tip tekture ka një rol të rëndësishëm në matjen e teksturës së veshjeve të galvanizuara në të nxehtë. Ndryshimet në teksturën e veshjeve mund t'i atribuohen një rritjeje në përqindjen e hekurit në shtresën η duke rritur temperaturën e banjës së zinkut. Në intervalin 3% deri në 4% hekur, tekstura transformohet nga teksturë me përbërje bazike në përbërës të tjerë të teksturës. Mund të përfytyrohet se rritja e sasisë së hekurit në shtresën η redukton pikat e përqëndrimit të planit bazal dhe rrit pikat e përqëndrimit të planeve të tjerë. Kështu që, kur temperatura e banjës së zinkut rritet, formohen më pak bërthama dhe për pasojë, do të formohen më pak plane bazale dhe planet paralele me sipërfaqen do të mbulonin zonat e poshtme të sipërfaqes.

Granulat janë faktikisht kristale zinku të ashpra të dukshme me mikroskop optik dhe të formuara nga elementët e aliazhit të ndara nga segmentet me papastërti. Këto granula janë të dëmshme për cilësitë mekanike dhe rezistencën ndaj korrozionit. Madhësia e granulës lidhet me tensionin në sipërfaqe të elementëve përbërës të aliazhit Fe-Zn. Madhësia e granulës zvogëlohet me rritjen e tensionit në sipërfaqe të avullit të shkrirjes elementëve të lidhura në aliazh. Përveç kësaj granula formohet në formë kristalore nga një bërthamë në shkrirje. Elementët e lidhura në aliazh me energji të ulëta në ndërfaqe dhe me aftësi shumë të kufizuar për t'u tretur kanë përqëndrim të lartë sa më shumë i afrohen tipit kristalor. Kjo zvogëlon rrezet e tipit dhe rrit shpejtësinë e kristalizimit, duke prodhuar granula më të mëdha. Për më tepër, këto elementë ndahen përpara kristalizimit në rritje, duke ulur tensionin në sipërfaqe dhe duke lejuar që shpejtësia e rritjes së kristalit të zinkut të rritet, e për pasojë duke prodhuar granula më të mëdha. Për shkak të diferencave më të vogla ndërmjet madhësive të granulës, duket se për ndryshime të vogla të temperaturës së banjës së zinkut nuk ka ndonjë efekt të fortë në madhësinë e granulës. Siç përmendet më sipër, rezistenca ndaj korrozionit e veshjeve të galvanizuara në të nxehtë varet nga disa faktorë. Një prej këtyre faktorëve është struktura e veshjes. Në sistemet kompakte dhe koherente, energjia më e ulët e lirë dhe e tepërt është e krahasueshme me sistemet e tjera. Rritja e temperaturës së banjës së zinkut do ta shndërronte sistemin në sisteme gjysmëkoherente ose inkoherente. Në sistemet inkoherente, energjia totale për të thyer barrierën e energjisë së lirë të aktivizimit është më e lartë se në sistemet koherente. Kësisoj, shkalla e korrodimit është më e lartë në sistemet inkoherente se sa në sistemet koherente.

Një tjetër detaj i rëndësishëm, që do të ndikonte mikrostrukturën e veshjes pas rritjes së temperaturës në banjën e zinkut, është shfaqja e njëfarë poroziteti. Poroziteti ka një rol të rëndësishëm në dukurinë e korrozionit dhe duhet konsideruar si shkak kryesor i rezistencës së reduktuar të veshjeve ndaj korrozionit. Duke qenë se në plasaritje ka energji më të lartë të sipërfaqes, kjo influencon shkallën e korrozionit dhe redukton rezistencën ndaj korrozionit, si

dhe bashkë me defektet si plasaritjet nxisin difuzionin e mjedisit korroziv përmes shtresave të veshjeve. Këto plasaritje shkatërrojnë uniformitetin e fazave të veshjeve dhe në këtë mënyrë mjedisi korroziv mund të arrijë lehtësisht substratin. Në këtë mënyrë, mund të prodhohet hidrogjen që mund të depërtojë plasaritjet e formuara brenda fazave ndërmetalike, duke arritur sipërfaqen e çelikut. Është e qartë se tekstura e veshjeve është në mënyrë të drejtpërdrejtë përgjegjëse për rezistencën e veshjeve ndaj korrozionit. Është evidente se komponenti i teksturës bazike ka një rol kyç në përcaktimin e rezistencës së shtresës ndaj korrozionit.

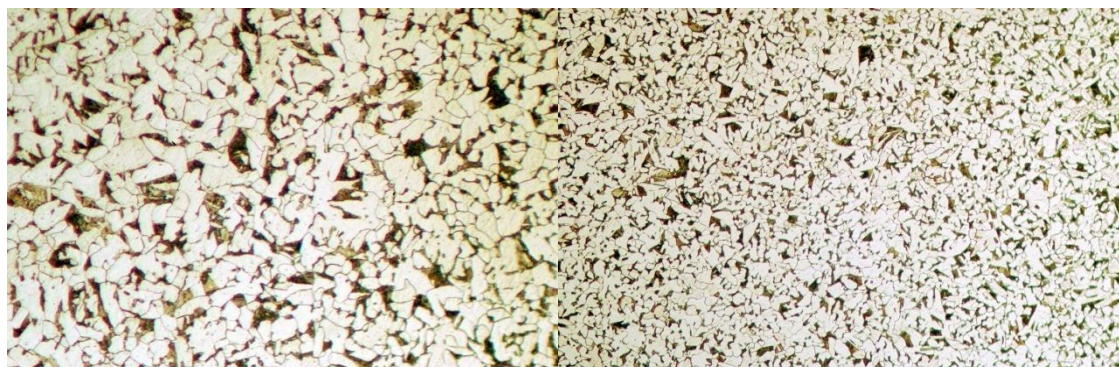


Fig.7.d. Marrëdhënia ndërmjet temperaturës së banjës së zinkut, teksturës së kampionëve të zinkuar termikisht.(madhësia dhe orientimi i kristaleve të shtresimit prej zinku në temperaturën $T=442^{\circ}\text{C}$ dhe $T=452^{\circ}\text{C}$).

Planet bazike kanë energjinë më të lartë të lidhjes së atomeve të sipërfaqes dhe kështu energjia totale e përfshirë në thyerjen e lidhjeve dhe shpërbërjen përkatëse të atomeve është më e larta për këto plane. Me fjalë të tjera, sipërfaqja bëhet më pak aktive elektrokimikisht sepse energjia e sipërfaqes, vlera e të cilës është invers-proporcionale me distancën ndërmjet atomeve (d), është më e ulët për planin bazik krahasuar me planet e tjerë në strukturën e lidhjes Fe-Zn. Për shkak të kësaj rezistence të shkëlqyer ndaj shpërbërjes, veshja me intensitet relativ më të lartë e komponentit të teksturës së planit bazik do të korrodohet shumë më ngadalë se ato me intensitet relativ më të ulët të komponentit të teksturës bazike. Megjithatë, kur intensiteti relativ i komponentit të teksturës së planit bazik zvogëlohet, arrihet në përfundimit se planet bazikë të sipërfaqes zëvendësohen me plane të tjerë si p.sh. planet e prizmeve ose piramidave të këndit të lartë. Për shkak të energjisë më të lartë në sipërfaqe dhe energjisë më të ulët të lidhjes ndëratomike, rezistenca e këtyre planeve ndaj korrozionit është e ulët dhe për pasojë veshja bëhet më e dobët përballë sulmeve të korrozionit. Siç përmendet më lart, rritja e temperaturës në banjën e zinkut nxist difuzionin e hekurit në shtresat ndërmetalike Fe-Zn, meqë hekuri është më fisnik se zinku, rritja e përmbajtjes së hekurit në shtresat ndërmetalike shkakton rritjen e potencialit për korrozion. Rritja e potencialit për korrozion mund të zvogëlojë aftësinë e veshjeve të galvanizuara në të nxehtë për mbrojtje katodike.

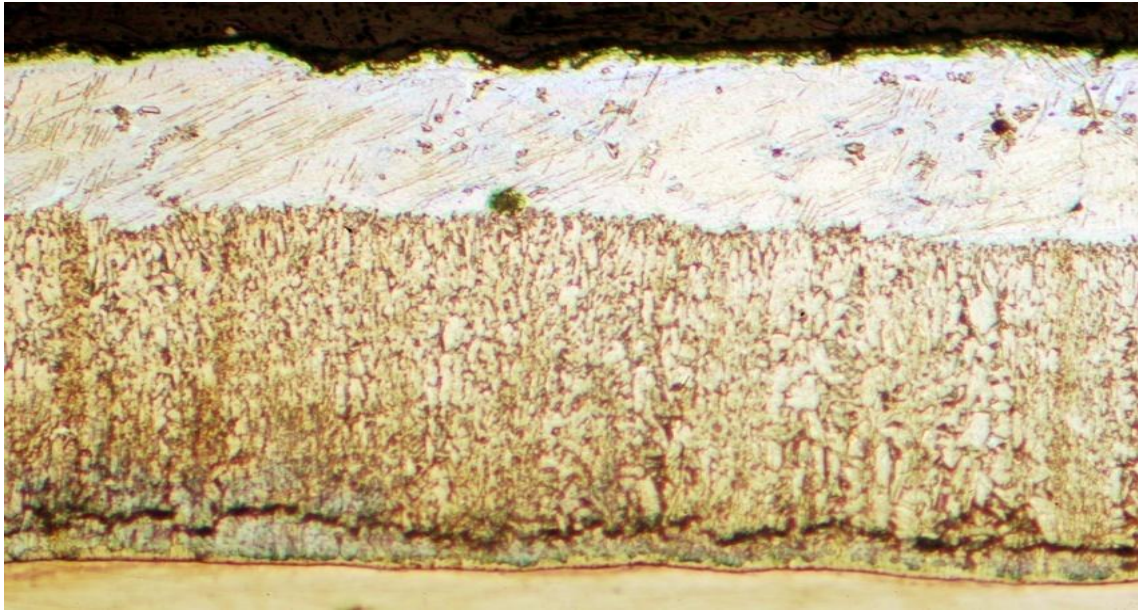


Fig.8.d.. Marrëdhënia ndërmjet temperaturës në banjën e zinkut dhe fazave të formuara gjatë procesit të zinkimit të kampionëve.

Demonstrohet se tekstura, morfologjia, përbërja e lidhjes dhe përbërja e fazës së veshjeve me bazë zinku ndikon fuqishëm në rezistencën ndaj korrozionit. Rritja e temperaturës në banjën e zinkut ka ndikimet e mëposhtme:

parandalon formimin e fazave intermetalike koherente dhe kompakte, shton formimin e plasaritjeve në fazat e veshjeve, nuk ka ndonjë ndikim të rëndësishëm në madhësinë e granulës për ndryshime të vogla të temperaturave të zinkimit. Madhësia e granulës ndikohet nga tensioni në sipërfaqe të elementëve të lidhur në aliazh. Rezulton në zvogëlimin e koeficientit të teksturës së planit bazik dhe rritjen e koeficientit të teksturës së planeve piramidale me kënd të lartë dhe planeve piramidale e prizmale. Komponenti i teksturës bazike ka një rol të rëndësishëm në rastin e rezistencës ndaj korrozionit të veshjeve të galvanizuara në të nxehtë. Intensiteti i reduktuar i teksturës së saj do të reduktojë rezistencën ndaj korrozionit të veshjeve të galvanizuara në të nxehtë. Rezistenca e veshjeve të galvanizuara në të nxehtë ndaj korrozionit zvogëlohet me rritjen e temperaturës në banjën e zinkut. Potenciali për korrozion për të gjitha veshjet e galvanizuara në të nxehtë të testuara mbeti negativ krahasuar sa i përket sipërfaqes së çelikut dhe të gjitha veshjet e marra në studim janë në gjendje të ofrojnë mbrojtje për sipërfaqen. Rritja e vlerave të potencialit për korrozion mund të zvogëlojë aftësinë mbrojtëse galvanike të veshjeve të galvanizuara termikisht. Formimi i shtresave të zinkut mbi çelik varet nga përbërja kimike e zinkut, vaskës me zink të shkrirë, morfologjia e sipërfaqes, cilësisë së procesit hot dip galvanizing. Nga rezultatet eksperimentale vërehet se rritja e temperaturës provokon shfaqjen e të çarave në strukturën e veshjes prej zinku, të cilat pengojnë formimin strukturave kompakte. Në procesin e vërejtur me anë të Mikroskopisë Optike dhe Mikroskopisë Elektronike me Skanim(SEM) në aliazhin Fe-Zn konstatohen katër faza: gamma-faza, delta-faza, zeta-faza dhe eta-faza. Nga krahasimi i të dhënave të marra nga eksperimenti shikojmë se rezistenca nga korrozioni me metodën hot dip galvanizing varet nga parametrat e procesit të sipërpërmendur. Këto të dhëna

dalin më së miri nga krahasimi i metodave të përmendura më sipër (SEM-EDAX-XRD-OM) dhe Spektroskopi fotometrike mbi efektin e përbërjes së banjës me zink, orientimit kristalografik të kokrrizave dhe ndryshimin e morfologjisë së sipërfaqes dhe të shtresimit të fazave Fe-Zn. Veshjet galvane janë veshje difuzioni që ekspozojnë çelikun e galvanizuar me zink ndaj një temperaturë kalitje rreth 450⁰C për të prodhuar një veshje të plotë përlidhje që përmban faza ndërmetalike hekur-zink. Kjo është përmbushur duke futur kapacitetin e nxehjes dhe ftohjes n vaskën e zinkut të lëngshëm në mënyrë që procesi i galvanizimit të jetë i vazhdueshëm. Kontrolli i mirë i procesit kërkon që efektet e shpejtësisë së nxehjes, temperatura e mbajtjes, koha dhe shpejtësia e ftohjes në kinetikën e reaksionit të kuptohen shumë mirë.

Përfundime dhe Rekomandime

Kampionët e çelikut të zinkuar termikisht u përgatitën në firmën “Selmani shpk” në Tiranë. U prodhuan gjithsej 25 kampionë në temperaturën 442⁰C, 445⁰C, 448⁰C, 450⁰C, 452⁰C dhe me kohë zhytje në enën me zink të shkrirë 4min, 8min, 12min, 15min, 20min. Gjatësia e shufrave të zinkuara 25cm dhe seksioni tërthor 16mm, marka e çelikut “Sidenor”, i cili përdoret gjerësisht në sektorin e ndërtimit dhe kryesisht për konstruksione të ndryshme. Në bazë të çertifikatës së prodhuesit përmbajtja e çelikut është 98% Fe dhe 2% elemente të tjerë shoqërues si C, Si, Mn, Cr, etj. Kampionët e prodhuar në temperatura 442-452⁰ C, gjithsej 25 kampionë të cilët janë zinkuar termikisht në kushte të njëjta të përbërjes së elementëve kimikë të vaskës, në temperatura dhe kohë të ndryshme. Seksionet tërthore të veshjeve janë studiuar duke përdorur mikroskopi elektronike skanim (SEM) dhe mikroskopi optik (OM). Përbërja e shtresa mbuluese është përcaktuar duke përdorur analizën e energjisë spectroscopy shpërndarjes (EDAX). Orientimi kristalografik e veshjeve është përcaktuar duke përdorur mikroskopinë optike (OM). Veshja e galvanizuar identifikohet në fotot e marra me anë të mikroskopisë optike e cila tregon se veshja përbëhet nga katër shtresa: gama, delta, zeta dhe Eta. Gjatë hot-dip galvanizing në shkrihet zink (442 -452°C), një veshje Fe - Zn rritet në pjesët galvanizuar si si rezultat i procesit të komplikuar të difuzionit ndër-atomik të dy metaleve me formimin e fazave ndërmetalike fillestare. Këto procese do të kalojnë në shtresën sipërfaqësore të metalit të galvanizuar, pastaj në ndërfaqen e sipërfaqes metalike të zinkut të shkrirë dhe më në fund në shtresën e ngushtë përfundimtare të kampionit të galvanizuar. Në varësi të përbërjes së çelikut, të temperaturës së vaskës me zink të shkrirë, përbërjes kimike të vaskës, trashësisë së shtresës së galvanizuar, kohëzgjatjes së qëndrimit të kampionit në vaskë, gjendjes së sipërfaqes dhe metodës së shpejtësisë së ftohjes varet formimi fazave të ndryshme të komponimit intermetalik Fe - Zn. Shtresat e përbëra prej këtyre komponimeve kanë ndryshime në përbërje dhe trashësi. Shtresimet-Fazat janë shënuar zakonisht me shkronja gamma (Γ), delta (δ), zeta (ζ) dhe eta (η). Fazat Individuale ndryshojnë në mënyrë të konsiderueshme jo vetëm nga përbërja dhe morfologjia e substratit të çelikut, por edhe nga karakteristikat mekanike të tij. Formimi i fazave të veçanta në shtresë është e sunduar nga diagrami binar i fazës Fe - Zn. Formimi i fazave të veçanta është i bazuar vetëm në proceseve të difuzionit dhe nganjëherë fazat individuale janë të dukshme vetëm pas përpunimit tashmë termik çelikut (hot dip galvanizing).

Nga eksperimenti vërehet se trashësia dhe morfologjia e shtresave mbrojtëse të zinkut varen nga Orientimi kristalografik i preferuar i cili është një parametër i cili ndikon fuqishëm në vetitë krijimit të veshjeve mbrojtëse. Orientimi i preferuar kristalografik varet nga faktorë të jashtëm të si: norma e gradientit të ftohjes, gjendja e substratit në sipërfaqen e çelikut gjatë procesit të ngurtësimit.

U vërtetua se me rritjen e temperaturës dhe kohës së zhytjes së kampionit në vaskën me zink të shkrirë, rritet dhe shtresa e zinkut mbi substratin e çelikut.

Nga vërtetimi me Mikroskop Optik(OM) u zbulua ekzistenca e fazave gamma, zeta, delta dhe eta ku shtresa e jashtme eta është më e hollë.

Poshtë shtresës eta ndodhet shtresa zeta e cila nuk ka trashësi të njëjtë për të gjithë kampionët. Poshtë shtresës zeta ndodhet shtresa delta e cila është po ashtu me trashësi të ndryshme dhe përbëhet nga kristale të mëdha me maja të mprehtë e të orientuara në mënyrë të çrregullt dhe me vakanca mes tyre.

Shtresa e sipërme e zinkut eta është e pastër e papërzier nga elementët e tjerë si në shtresat e tjera ku element si silici, hekuri dhe oksidet të ndryshme të vrojtuar me anë të spektroskopise EDAX. Kjo shtresë vjen duke u zvogluar me rritjen e temperaturës së vaskës së zinkut dhe kohës së zhytjes së kampionit.

Në ndërshtresat delta dhe gamma ekzistojnë çarje dhe plasaritje të madhësive të ndryshme si dhe papastërti që mund të dëmtojë mbrojtjen ndaj korrozionit të substratit të çelikut.

Mikrofortësia e shtresimit të zinkut mbi substratin e çelikut vjen duke u ulur për matje që fillojnë nga sipërfaqja e çelikut nga shtresimi Zn-Fe dhe anasjelltas vjen duke u rritur nga zhtresa eta në drejtim të shtresës gamma.

Nga të dhënat e marra me anë të difraktometrisë me rreze X kemi një reduktim të përbërjes së zinkut në shtresat afër substratit të çelikut dhe ndosh zvoglim i Fe në drejtim të shtresimit të zinkut.

Nga vrojtimi me mikroskop elektronik me skanim SEM vrojtohet se në shtresën e zinkut mbi substratin e çelikut ka papastërti të cilat ndikojnë në uniformitetin e shtresimit të çelikut, problem ky që sjell një dobësi ndaj veprimit të korrozionit.

Nga bashkëveprimi ii papastërtive që ka vaska me zink të shkrirë si dhe nga reaksioni Fe-Zn, krijohen çarje hidrogjenore të cilat rrisin mundësinë e korrozionit të çelikut.

Nga çertifikimi i prodhimit vërehet një përqëndrim i lartë i bakrit në çelik. Ky përqëndrim rrezikon jetëgjatësinë e konstruksionit të çelikut dhe ul mundësinë mbrojtjes ndaj korrozionit sepse bakri është i prirur të hyjë në lidhje me oksigjenin.

Shtresimi i zinkut për temperaturë të lartë dhe kohë gjatë të zhytjes në vaskën me zink është rreth 465µm gjë që e bën këtë shtresë jo kompakte sepse nga standartet ndërkombëtare shtresa ideale është afërsisht 100µm.

Të dhënat e marra nga kampionët me anë të studimit me SEM dhe OM, modeli i zhvilluar intensiteti të zinkimit si funksion i trashësisë “d” duhet përmirësuar sa i përket ashpërsisë së sipërfaqes, orientimit kristalor, etj. Përcaktimi i trashësisë së lidhjes zink-hekur është baza për zhvillimin e një sistemi dixhital gjurmimi në fabrikën e prodhimit.

Kapitulli 7 Literatura

- [1] *American Association of Galvanizers*. (a.d.). Gjetur 03 2015, nga Galvanizeit:
<http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/what-is-zinc>
- [2] *American Association of Galvanizers*. (a.d.). Gjetur 03 2015, nga Galvanizeit:
<http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/how-much-does-hdg-cost>
- [3] *American Association of Galvanizers*. (a.d.). Gjetur 03 2015, nga American Association of Galvanizers <http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/what-is-hot-dip-galvanizing-hdg/hdg-process>
- [4] *American Association of Galvanizers*. (a.d.). Gjetur 03 2015, nga
<http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/why-specify-galvanizing>
- [5] *American Association of Galvanizers* . (a.d.). Gjetur 03 2015, nga Galvanizeit:
<http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/how-long-does-hdg-last>
- [6] *American Association of Galvanizers* . (a.d.). Gjetur 03 2015, nga Galvanizeit:
<http://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-protection>
- [7] *American Association of Galvanizers* . (a.d.). Gjetur 03 2015, nga
<http://www.galvanizeit.org/design-and-fabrication/design-considerations/steel-selection>
- [8] *American Association of Galvanizers* . (a.d.). Gjetur 03 2015, nga Galvanizeit :
<http://www.galvanizeit.org/specification-and-inspection/inspection-of-hdg/types-of-inspection/coating-thickness>
- [9] *American Association of Galvanizers* . (a.d.). Gjetur 03 2015, nga
<http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/why-specify-galvanizing/durability>
- [10] *American Association of Galvanizers* . (a.d.). Gjetur 03 2015, nga
<http://www.galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/what-is-hot-dip-galvanizing-hdg>
- [11] Ashby, M. F. (1992). *Engineering Materials 2*. Oxford: Pergamon Press.
- [12] Consultants, M. (2006, 06 28). *Metallurgical Consultants* . Gjetur 04 2016, nga
<http://materialsengineer.com/E-Alloying-Steels.htm>
- [13] Douglas, H. (2000). *Online Etymology Dictionary*. Gjetur 05 03, 2016, nga Online Etymology Dictionary: www.etymonline.com
- [14] Elert, G. (2009, 04 23). *Hypertext Book* . Gjetur 04 2016, nga
<http://hypertextbook.com/facts/2004/KarenSutherland.shtml>
- [15] (2007). *Encyclopaedia Britannica*.
- [16] Paul Dergamo, J. T. (2003). *Materials and Processes in Manufacturing*. Wiley.

- [17] William F. Smith, H. J. (2006). *Foundations of Materials Science and Engineering (4th ed.)*. McGraw-Hill.
- [18] V. Kuklík, J. Kudláček, *Žárové zinkování*, 1th AČSZ, Praha 2014.
- [19] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th Pearson Education, Fairford 2012.
- [20] A. R. Marder, *The metallurgy of zinc – coated steel*, Progress in Materials Science 45 (2000), 191-271
- [21] P. J. Brown, *The structure of the ζ - phase in the transition metal – zinc alloy systems*, Acta Crystallographica 15 (1962), 608.
- [22] Gellings P. J., de Bree E.W., Gierman G., *Synthesis and Characterization of Homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds*, Part 2., International Journal of Materials Research 70 (1979), 5, 315-317.
- [23] Belin R., Tillard M., Monconduit L., *Redetermination of the iron-zinc phase FeZn₁₃*, Acta Crystallographica (Section C) 56 (2000), 267-268.
- [24] N. L. Okamoto, M. Inomoto, H. Adachi, H. Takebayashi, H. Inui, *Micropillar compression deformation of single crystals of the intermetallic compound ζ – FeZn₁₃*, Acta Materialia 65 (2014), 229-239.
- [25] N. L. Okamoto, D. Kashioka, M. Inomoto, *Compression deformability of Γ and ζ Fe – Zn intermetallics to mitigate detachment of brittle intermetallic coating of galvanized steels*, Scripta Materialia 69 (2013), 307-310.
- [26] N. L. Okamoto, A. Yasuhara, H. Inui, *Order-disorder structure of the δ 1k phase in the Fe – Zn system determined by scanning transmission electron microscopy*, Acta Materialia 81 (2014), 345-357.
- [27] G. F. Bastin, F. J. J. van Loo, G. D. Rieck, *On The δ -Phase in The Fe-Zn System*, Metallkunde 68 (1977), 359-361.
- [28] N.L. Okamoto, K. Tanaka, *Structure refinement of the δ 1p phase in the Fe-Zn system by single-crystal X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy*, Acta Crystallographica B70 (2014), 275-282.
- [29] C. H. E. Belin, R. C. H. Belin, *Synthesis and Crystal Structure Determinations in the Γ and δ Phase Domains of the Iron-Zinc System: Electronic and Bonding Analysis of Fe₁₃Zn₃₉ and FeZn₁₀, a Subtle Deviation from the Hume- Rothery Standard?*, Journal of Solid State Chemistry 151 (2000), 85-95.
- [30] V. Rangarajan, C. C. Cheng, L. L. Franks, *Texture in the δ -(FeZn₁₀) phase formed in galvanized coatings*, Surface and Coatings Technology 56 (1993), 209-214.

- [31] X. Hu, T. Watanabe, *Relationship between the Crystallographic Structure of Electrodeposited Fe-Zn Alloy Film and Its Thermal Equilibrium Diagram*, Materials Transactions 42 (2001), 1969-1976.
- [32] J. Yu, J. Liu, W. Zhou, J. Zhang, J. Wu, *Cross-sectional TEM observation of iron – zinc intermetallic Γ and Γ_1 phases in commercial galvanized IF steel sheets*, Materials & Design 28 (2007), 249-253.
- [33] A. S. Koster, J. C. Schoone, *Structure of the Cubic Iron-Zinc Phase Fe₂₂Zn₇₈*, Acta Crystallographica B37 (1981), 1905-1907.
- [34] X. Hu, X. Zhou, *Effects on Steel Coatings Microstructure on Weldability in Resistance Spot Welding of Galvanized Steel Sheets*, Advanced Materials Research 139 (2010), 610-613.