عوامل موثر بر مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه گرم

حامد عسگری، محمدرضا طرقینژاد و محمدعلی گلعذار

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیدہ

در این پژوهش، تاثیر برخی از پارامترهای تولید نظیر درصد سرب حمام گالوانیزه، فاصله جت های دمنده هوا از سطح ورق و سرعت خط گالوانیزه در بافت، رفتار خوردگی و ضخامت لایه های آلیاژی پوشش گالوانیزه گرم تولیدی شرکت فولاد مبارکه ارزیابی شد . مقدار سرب حمام گالوانیزه در محدوده ۰۱۰، تا ۱۱، درصد وزنی تغییر داده شد و اثرات آن بر بافت و رفتار خوردگی و اندازه اسپنگل های پوشش بررسی شد. بافت پوشش با استفاده از روش پراش اشعه ایکس و رفتار خوردگی پوشش با استفاده از آزمون های پلاریزاسیون تافل و پاشش نمک تعیین شد . سپس تاثیر افزایش درصد وزنی سرب حمام، تغییر فاصله جت های دمنده هوا از سطح ورق و سرعت خط گالوانیزه بر ضخامت لایه های آلیاژی پوشش ارزیابی شد. نتایج نشان داد که افزایش درصد سرب حمام گالوانیزه، ضریب بافت نسبی صفحه قاعده (2000) پوشش را کاهش داده و در مقابل باعث افزایش ضریب بافت نسبی صفحاتی نظیر (10.0)، (0.13) و (20.1) شده است. همچنین مشخص شد که افزایش درصد وزنی سرب حمام، باعث افزایش ا ندازه سرعت خط گالوانیزه به صورت جداگانه، مشاهده شد که ضریب یافت نسبی صفحه قاعده (2000) پوشش را کاهش داده و در مقابل باعث افزایش ا ندازه سرعت خط گالوانیزه و تعداد اسپنگل های کدر در سطح ورق می گردد. پس از بررسی تاثیر افزایش درصد سرب حمام، افزایش فاصله جت های دمنده هوا و کاهش بافت نسبی صفحاتی نظیر (10.0)، (0.13) و (20.1) مده است. همچنین مشخص شد که افزایش درصد وزنی سرب حمام، باعث افزایش ا ندازه سرعت خط گالوانیزه به صورت جداگانه، مشاهده شد که ضخامت لایه گاما– یاین نام مولفه بافت صفحه زاویه بافت منده مده می می می از برسی افزایش درصد سرب حمام، افزایش فاصله جت های دمنده هوا و کاهش سرعت خط گالوانیزه به صورت جداگانه، مشاهده شد که ضخامت لایه گاما– یافته است. در انتها مشخص شد که در اثر کاهش مولفه بافت صفحه زاویه رخان فرایش

كلمات كليدى: بافت، مقاومت خوردگى، اسپنگل، گالوانيزه گرم، آزمون پاشش نمكم

Effect of production parameters on the structure and corrosion resistance of hot-dip galvanized coating

H. Asgari, M. R. Toroghinejad, M. A. Golozar

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract: In this research, effects of some production parameters such as lead content of the zinc bath, jet wipers distance from sheet surface and galvanizing line speed on corrosion behaviour and structure of hot-dip galvanized coating produced in Mobarakeh Steel Company was investigated. Lead content of the zinc bath was changed in the range of 0.01 to 0.11Wt.% and its effects on the texture and corrosion behaviour and spangle size was studied. Coating texture was determined using X-ray diffraction and Corrosion behaviour of the coating was analyzed employing salt spray and Tafel polarization test. Then, influences of increasing the lead content of the zinc bath, variations of jet wipers distance from the sheet surface and galvanizing line speed on the coating structure were assessed. Results showed that increasing the lead content of the zinc bath, has decreased the relative texture coefficient of basal component and conversely, has increased the relative texture coefficient of basal components. Also, it was discerned that increasing the lead content of the zinc bath would result in the increase of spangle size and number of dull spangles in the surface. After investigation of the effects of increasing the lead content of the zinc bath, increasing the jet wipers distance and decreasing the galvanizing line speed, it was found that gamma layer thickness, the detrimental layer for corrosion resistance and formability, has been increased.

Keywords: Texture; Corrosion resistance; hot-dip galvanizing; Salt spray test; Lead percentage of the zinc bath.

E-mail of corresponding author (s): golozar@cc.iut.ac.ir

علت آن که بر واکنش های نفوذی Zn-Fe و نرخ سرمایش پوشش اثرگذار است، باعث تغییراتی در ضخامت لایه های آلیاژی و در نتیجه خواص پوشش گالوانیزه می شود [۲،۱]

بافت پوشش گالوانیزه گرم – و در واقع بافت لایه اتا که تقریباً روی خالص می باشد – تحت تاثیر عوامل خارجی نظیر گرادیان نرخ سرمایش پوشش، شرایط سطحی فولاد پایه و ترکیب شیمیایی حمام روی است و بافت حاصل به شدت بر رفتار خوردگی پوشش تاثیرگذار است [۸]. در پوشش گالوانیزه گرم به علت آنکه روی دارای ساختار هگزاگونال می باشد، قرارگرفتن صفحات قاعده به موازات سطح و یا به عبارت بهتر ایجاد بافت صفحات قاعده و افزایش شدت آن، منجر به افزایش قابل توجه مقاومت خوردگی می شود [۹].

مواد و روش تحقیق

تمام آزمون های انجام شده در این پژوه ش با استفاده از ورق فولادی JIS G3302 پوشش داده شده توسط روی (به روش گالوانیزه گرم) انجام گرفت. ترکیب ورق فولادی مورد استفاده، در جدول ۱ نشان داده شده است . شرایط تولید ورق ها، نظیر دمای نهایی نورد، دمای کلاف پیچی، درصد کار سرد و شرایط آنیل برای تمام ورق های مورد استفاده در این پژوهش یکسان میباشد.

جهت کریستالوگرافیکی پوشش ها با استفاده از روش تفرق اشعه ایکس تعیین شد (تابش Cu Kα، اندازه گام °۲۰۰ و زمان شمارش ۱ ثانیه). روبش ۲θ بین °۲۰ تا م۳۰۰ انجام شد و شدت های به دست آمده از پیک صفحات مختلف، Ihkil نامیده شد. لازم به ذکر است که مفحات مختلف، Ihkil نامیده شد. لازم به ذکر است که برای به دست آوردن این شدت ها باید شدت زمینه را از شدت کل پیک تفریق کرد . سپس این شدت ها (Ihkil) با شدت کل پیک تفریق کرد . سپس این شدت ها (I⁰hkil) با تقسیم مقادیر آنها بر شدت یک نمونه تصادفی (I⁰hkil) با نرماله شده و به صورت شدت نسبی Iⁿhkil ارائه شد. مقادیر انمونه تصادفی) به دست آمد. البته در این پژوهش،

در فرآیند گالوانیزه گرم، پوشش محافظی از فلز روی و تركيبات أن بر سطح فولاد ايجاد مي شود. از اين نوع یوشش برای محافظت فولاد در برابر خوردگی استفاده میشود و دلایل عمده استفاده از روی در این فرآیند شامل کم بودن نرخ خوردگی روی نسبت به آهن و محافظت الكتوليتي روى براي آهن مي باشد [١]. پس از شست و شوى سطح فولاد و پوسته زدايي آن در كوره، ورق فولادى وارد حمام گالوانیزه شده و پس از چند ثانیه از آن خارج می شود. در مدت غوطه وری ورق در حمام گالوانیزه، روی با فولاد واکنش داده و پوشش گالوانیزه که معمولاً شامل چهار لایه اتا، زتا، دلتا و گاما می باشد، تشکیل می شود [۱و۲]. ضخامت و ترکیب این لایه ها عمدتاً به ترکیب شيميايي حمام گالوانيزه، سرعت سرمايش پوشش، سرعت خط گالوانیزه و ترکیب شیمیایی ورق فولادی وابسته می باشد [۱و۲]. از آنجا که هر یک از این لایه خصوصیات شیمیایی و مکانیکی خاص خود را دارند، اهمیت خاصی در کاربردهای مختلف پیدا میکنند. در میان عناصر آلیاژی موجود در حمام گالوانیزه، سرب و آلومينيوم نقش مهمتري را نسبت به سايرين ايفا مي كنند [۱و۲]. در بسیاری از خطوط پیوسته گالوانیزه گرم، سرب به حمام روی افزوده می شود. افزودن این عنصر نه تنها باعث افزايش سياليت مذاب و كاهش تنش سطحي أن مي -گردد بلکه در غلظت های کم (۰/۰۴ تا ۰/۲ درصد وزنی) موجب یکنواختی پوشش و بهبود چسبندگی آن به فولاد پایه می گردد [۳]. البته این عنصر باعث رشد زیاد بلور های روی و انجماد دندریتی اسپنگل ها می گردد [۴]. اسپنگل ها، حاصل انجماد دندریتی روی هستند و به صورت ساختارهای شش گوش یا برفدانهای دیده می شوند [۵و۶]. آلومینیوم نیز، در محدوده ۱/۰ تا ۰/۳ درصد وزنی، جهت شفاف کردن سطح پوشش و کاهش اکسیداسیون سطحی آن به حمام مذاب اضافه می 🛛 شود و اثرات شگرفی بر ضخامت لایه های آلیاژی پوشش دارد [۱-۳]. سرعت خط

گالوانیزه و فاصله جت های دمنده هوا از سطح ورق نیز، به

مقدمه

Grade	%C	%Ti	%S	%Mo	%P	%V	%Si	%Al
JIS G3302	•/•٣٨	•/••1	•/••۵	•/••7	•/••V	•/••1	•/••٩	•/• ۴٨

جدول ۱- ترکیب شیمیایی ورق فولادی

جدول ۲- مشخصات نمونههای مورد استفاده در تعیین بافت، رفتار خوردگی و ضخامت لایههای آلیاژی در اثر افزایش درصد سرب حمام

	ترکیب شیمیایی حمام			فاصله جتهای			دمای ورودی	س عت خط
نمونه	%Pb	%Fe	%Al	دمنده هوا از سطح ورق(mm)	ضخامت ورق (mm)	دمای حمام(°C)	ورق به حمام(℃)	کالوانیزہ (m/min)
G_1	•/•1•	•/• ٣	•/1V۵			FCI	400	
G ₂	•/•*•	•/•7٨	•/1V1	\	•/\			\
G ₃	•/•V•	•/•70	•/1VA		.,			1
G_4	•/11•	•/•7٣	•/17				V	

نه پیک (مربوط به نه مولفه بافت) از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها استخراج شد و شدت نسبی مربوط به هر مقادیر $I^0_{\ hkil}$ با استفاده از الگوی تفرق اشعه ایکس پودر روی (نمونه تصادفی) به دست آمد. البته در این پژوهش، نه پیک (مربوط به نه مولفه بافت) از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها استخراج شد و شدت نسبی مربوط به هر کدام محاسبه شد ولی در این مقاله، صرفاً به ارایه شدت نسبی چهار مولفه بسنده می شود. نمونه های مورد استفاده نسبی چهار مولفه بسنده می شود. نمونه های مورد استفاده در این بخش بر اساس درصد وزنی سرب حمام به صورت G_1 تا G_2 کد کذاری شده و مشخصات آنها در جدول ۲ آورده شده است.

جهت بررسی رفتار خوردگی نمونه ها، از آزمون های پلاریزاسیون تافل و پاشش نمک استفاده گردید . آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول نمک طعام ۵٪ و در دمای اتاق و توسط دستگاه پتانسیوستات (EG&G Potentiostat 263A) صورت گرفت. حجم الکترولیت برای هر آزمون EG&G Potentiostat 263A) الکترولیت برای هر آزمون الا ۵۰۰ ، نرخ روبش ۱۳۷ (نسبت به حالت مدار باز) از ۲۵۰ ۲۰ – تا ۵۰۰۳۷ بود. لبه فولادی نمونه ها توسط لاک پلاستیکی و به منظور جلوگیری از خوردگی آنها پوشانده شد. در آزمون پاشش

۸ نمک، لبههای برش یافته نمونه بوسیله چسب ضدنفوذ و پایدار در محیط پاشش نمک پوشانده 🔹 شد و سطح مشخصی از یوشش (۱۵cm*۲۵cm) در معرض مه نمک قرار گرفت. شرایط انجام آزمون و مشخصات آن مطابق با استاندارد ASTM B117 انجام شد. بازرسی نمونهها هر ساعت یک بار انجام شده و مشاهدات ثبت گردید. در این آزمون می توان زمان رسیدن به ۵٪ سطح پوشیده شده از شوره سفید یا شوره قرمز را به عنوان معیاری جهت مقایسه مقاومت خوردگی در نظر گرفت که در این پژوهش، معیار دوم مورد استفاده قرار گرفت . به منظور ارزیابی مورفولوژي و ترکيب شيميايي محصولات خوردگي، دو نمونه پس از ۷۲ ساعت قرار گرفتن در محفظه پاشش نمک، از آن خارج شده و پس از شستشو با آب مقطرو خشک شدن کامل، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس بررسی شدند. سطح مقطع نمونهها نیز، جهت بررسی ضخامت لایه های آلیاژی، با استفاده از روش،های مرسوم متالوگرافی و میکروسکوپ الکترونی روبشي مطالعه شد. به علت حساسيت شديد روى به آب، از الکل مطلق در تمامی مراحل سنباده زنی و پولیش استفاده گردید . ترکیب لایه های آلیاژی یوشش نیز با استفاده از آنالیز EDS تعیین شد . اندازه اسینگل ها با

استفاده از روش تقاطع خط تعیین شد . در این روش با استفاده از رسم خطوط ۱۰ سانتی متری در مناطق مختلف از سطح پوشش و شمردن اسپنگل های قطع شده توسط این خطوط و تقسیم مجموع طول خط بر تعداد اسپنگل -های قطع شده، اندازه میانگین اسپنگل به دست می آید.

نتايج

شدت نسبى مولفه هاى بافت صفحه قاعده (00.2)، صفحه كم زاويه (10.3)، صفحه زاويه زياد (20.1) و صفحه منشوری (10.0) برای نمونههای G₁ تا G₄ محاسبه گردید و شدت نسبی هر یک از این مولفهها در نمونههای فوق در شکل ۱ با یکدیگر مقایسه شده است . با دقت در شکل ۱ ديده مي شودكه در اثر افزايش درصد وزني سرب حمام، شدت نسبى مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) به شدت کاهش یافته ودر مقابل، شدت نسبی مولف ه بافت سایر صفحات به خصوص صفحه زاویه زیاد (20.1) و صفحه منشورى (10.0) افزايش محسوسي يافته است . اين بدان معناست که با افزایش درصد وزنی سرب حمام گالوانیزه، مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) تضعيف شده و ساير مولفه ها، نظير مولفه بافت صفحات (20.1) ، (10.0) و (10.3)، به خرج این مولفه افزایش می یابند. در شکل ۲، چگالی جریان خوردگی (icorr) در آزمون پلاریزاسیون تافل برای نمونه های G₁ تا G₄ نشان داده شده است. افزایش محسوس چگالی جریان خوردگی در اثر افزایش درصد وزنی سرب حمام کاملاً مشهود می باشد به طوری که اختلاف چگالی جریان خوردگی بین نمونههای G₁ و G₄ ، ۳۷ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است. نتایج آزمون پاشش نمک در مورد نمونه های G₁ تا G4 در شکل ۳ آورده شده است . مشخص است که با افزایش درصد وزنی سرب حمام، مقاومت خوردگی پوشش کاهش یافته و سریع تر خورده و مصرف می شود و درنتيجه فولاد زودتر در معرض محيط خورنده قرار گرفته و مشخصه خوردگی آن، یعنی شوره قرمز رنگ، سریع تر آشکار می شود.

جهت بررسی محصولات خوردگی واقع برسطح نمونه ها، دو نمونه G2 و G4 ، پس از ۷۲ ساعت قرار گرفتن در محفظه پاشش نمک از آن خارج شده و پس از شستشو و خشک کرد ن، توسط XRD و SEM بررسی شدند . بررسی XRD محصولات خوردگی نشان داد که فازهای عمده موجود در آنها شامل

و ^rZn₅(Co₃)₂(OH)₆, ^rZnO, ^vZn₅(OH).8Cl₂.H₂o اکسید آلومینیوم می باشد و در نتیجه این گونه می توان استنباط کرد که افزایش درصد وزنی سرب حمام تاثیری بر فازهای موجود در محصولات خوردگی ندارد . همچنین تصاویر SEM این نمونه ها نشان می دهد که سطح نمونه G4 توسط یک لایه به هم پیوسته و ضخیم از محصولات خوردگی پوشیده شده (شکل ۴- الف) و این در حالی است که سطح نمونه G1 توسط لایهای نازک و غیر پیوسته از محصولات خوردگی پوشیده می باشد و برخی از نقاط موجود بر سطح این نمونه هنوز خورده نشده اند (شکل ۴- ب). همچنین در برخی از مناطق موجودبر سطح نمونه B ، مي توان بلورهاي روي (صفحات شش ضلعي قاعده) را مشاهده کرد که هنوز خورده نشده اند و به صورت یک سری ریسه در کنار هم قرار دارند (شکل ۵). نتایج آزمایشات نشان می دهد که با افزایش درصد وزنی سرب حمام گالوانیزه، اندازه اسپنگل ها افزایش یافته است (شکل ۶). همچنین با افزایش درصد سرب حمام، مشاهده شد که تعداد اسپنگل های کدر در سطح ورق بیشتر شده و از شفافیت ورق گالوانیزه کاسته می شود. شکل ۷، تصویر سطح مقطع نم ونه G2 را نشان می دهد . آنالیز EDS لایه ها نشان داد که هر چهار لایه آلیاژی اتا، زتا، دلتا و گاما تشکیل شده و ترکیب این چهار لایه آلیاژی مطابق با سایر پژوهش های انجام شده می باشد. همچنین نتایج آنالیز EDSمربوط به لایههای آلیاژی سایر نمونههای به کار رفته در این پژوهش نیز تقریباً شبیه به نتایج فرآیند

- 2 Zincite
- 3 Hydrozincite

^{1 -} Simonkolleite



 G_4 (ما مقایسه شدت نسبی مولفه های بافت مختلف نمونه های الف) G_1 ب) G_3 د) G_4 د)



شکل ۲- تاثیر درصد سرب حمام بر چگالی جریان خوردگی نمونهها



شکل ۳- تاثیر درصد سرب حمام بر مقاومت خوردگی نمونه ها



شکل ۴- تصویر SEM از محصولات خوردگی واقع بر سطح نمونههای الف) G₂ ب) یس از ۷۲ ساعت قرارگرفتن در محفظه یاشش نمک



Wt.% of Pb in zinc bath

شکل ۶- تاثیر درصد سرب حمام بر اندازه اسپنگل ها

نظیر سرعت خط گالوانیزه، فاصله جت های هوا از سطح ورق پس از خط گالوانیزه، فاصله جت های هوا از سطح ورق پس از خروج از حمام و ضخامت ورق فولادی برای نمونههای مورد مطالعه در این بخش (جدول ۲)، افزایش درصد وزنی سرب حمام باعث افزایش محسوس لایه گاما و کاهش ضخامت لایه های دلتا و زتا شده است . ضخامت لایه اتا و ضخامت کل پوشش نیز تقریباً در همه حالات ثابت باقی مانده است. شکل ۹ تاثیر کاهش فاصله جت های هوا از سطح ورق گالوانیزه پس از خروج از حمام را نشان می دهد. در این جا نیز، با توجه به ثابت بودن سایر پارامتر ها برای

نمونههای این بخش (جدول ۳)، مشاهده می شود که ضخامت کلیه لایه ها و در نتیجه ضخامت کل پوشش، با کاهش فاصله جت های هوا از سطح ورق گالوانیزه، کاهش می یابد.

در شکل ۱۰ دیده می شود که در اثر کاهش سرعت خط گالوانیزه (یعنی افزایش زمان ماندگاری ورق در حمام) و ثابت بودن سایر پارامترها برای نمونه های مورد مطالعه در این بخش(جدول ۴)، لایههای پوشش به علت داشتن زمان بیشتر برای رشد، ضخیم تر شده اند. مشخص است که در این بین ضخامت لایه گاما به مقدار بیشتری نسبت به بقیه لایهها رشد کرده است و نشان از وابستگی رشد این لایه به زمان ماندگاری ورق در حمام گالوانیزه دارد.

در شکل ۱ دیده شد که با افزایش درصد وزنی سرب حمام، شدت نسبى مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) كاهش يافته و در مقابل، شدت نسبي ساير مولفه ها، شامل (20.1)، (10.0) و (10.3) افزایش یافته است . علت آن است که سرب نه تنها موجب کاهش کل مکان های جوانەزنى مى گردد، بلكە از اين تعداد باقى ماندە نيز سهم صفحات قاعده را نسبت به صفحات کم زاویه، زاویه زیاد و منشوری کاهش می دهد [۱۰]. در پوشش گالوانیزه، جهت ایجاد مولفه های مختلف بافت، ابتدا جوانه هر صفحه (مولفه) تشکیل شده و سپس با رشد این جوانه ها، مولفه بافت صفحه مورد نظر در منطقه ای خاص تشکیل می گردد [۱۱]. در نتیجه، به علت کاهش جوانه های صفحه قاعده (00.2)، مناطق كمترى از پوشش تشكيل اين مولفه بافت را خواهند داد و در مقابل، به علت افزایش جوانه های صفحات زاویه زیاد، کم زاویه و منشوری، در مناطق بیشتری از پوشش بافت این صفحات ایجاد خواهد شد [۱۰]. در مورد پوشش های الکترودپوزیت روی، در صورت وجود مکان های جوانه زنی کافی از هر مولفه، صفحات به صورت منظم روی هم قرار گرفته و به صورت یکسری بلوک در کنار یکدیگر ظاهر می شوند [۱۱]. در صورت کم

بالا بود ن شدت نسبی مولفه بافت صفحه زاویه زیاد (20.1) است [۹]. بالا بودن انرژی سطحی صفحات زاویه زیاد، منشوری و کم زاویه نیز دلیل دیگری بر فعال تر بودن سطح آنها و در نتیجه شدید تر بودن واکنش های خوردگی در سطح آنهاست [۴]. برای مثال، مشخص شده است که انرژی سطحی متناسب با عکس فاصله بین صفحه ای(b) میباشد و در ساختار روی، نسبت انرژی سطحی برای صفحه قاعده (20.1) و صفحه زاویه زیاد (20.1) به صفحه قاعده (20.1) و صفحه زاویه زیاد (20.1) به ترتیب برابر با ۲۰/۱ = ۱/۱ و ۲۸/۰ = ۱/۵ محاسبه شده است [۴].

در شکل ۶ دیده شد که با افزایش درصد وزنی سرب حمام، اندازه اسپنگل ها افزایش می یابد. علت آن است که سرب باعث کاهش تنش سطحی روی مذاب در سطح ورق فولادی می گردد و در نتیجه با افزایش درصد سرب و کاهش بیشتر این تنش سطحی، اسپنگل های درشت تری در سطح ایجاد می گردد [۴و۱۴]. به بیان دیگر، این عنصر آلیاژی (سرب) باعث کاهش حلالیت جامد و تنش سطحی موجود بين مذاب / جامد (ورق) مي گردد [١]. همچنين از آن جا که ایجاد اسپنگل، نتیجه انجماد دندریتی روی می -باشد [۵]، بر اثر جدایش سرب در راس دندریت، شعاع راس دندریت کاهش یافته و بنابراین سرعت رشد دندریت افزایش می یابد که این افزایش سرعت رشد منجر به افزایش اندازه اسپنگل ها می گردد [۱۴و1۵]. کاهش کل مکان های جوانه زنی اسپنگل با افزایش درصد سرب حمام نیز دلیل دیگری بر افزایش اندازه اسپنگل هاست [۱۰]. علاوه بر بافت، عامل موثر دیگر بر خوردگی پوشش گللوانیزه گرم، رسوب سرب در اسپنگل هاست [۴]. در این یژوهش، همانگونه که ذکر شد، با افزایش درصد وزنی سرب حمام، اندازه اسپنگل ها بزرگتر شد و تعداد اسپنگل -های کدر نیز افزایش یافت . علت آنست که عنصر سرب به صورت ذراتی گلبول مانند در برخی از اسپنگل رسوب میکند و موجب تیره تر شدن رنگ آن ها میگردد و بنابراین با افزایش درصد سرب حمام، رسوب سرب در اسینگل ها بیشتر شده و لذا از تعداد اسینگل های شفاف

بودن مکان های جوانه زنی مولفه ها، تعداد کمی از صفحات می توانند روی هم قرار بگیرند و پس از آن، در صورت الحاق صفحات بيشتر به اين بلو كها، صفحات موجود در بلوکهای مجاور به یکدیگر برخورد کرده و نهایتاً با لغزش بر سطح يكديگر، به صورت صفحات دومينو قرار مي گيرند [۱۱]. در بررسی مورفولوژی سطح نمونه های این پژوهش، هر دو نوع حالت ذکر شده مشاهده شد که نشان از تشابه میان طریقه قرار گرفتن صفحات بر روی یکدیگر در پوششهای الکترودپوزیت و گالوانیزه گرم روی دارد [۱۳و۲۱]. از شکل های ۱۱ و ۱۲ می توان نتیجه گرفت که با كاهش شدت نسبى مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) و افزایش شدت نسبی مولفه صفحه زاویه زیاد (20.1)، مقاومت خوردگی پوشش کاهش یافته و زمان کمتری صرف خو رده شدن پوشش و رسیدن محیط خورنده به فولاد شده (شکل ۱۱) و چگالی جریان خوردگی نیز افزایش می یابد (شکل ۱۲). هنگامی که شدت نسبی مولفه صفحه قاعده (00.2) زياد باشد، سطح عمدتاً توسط صفحات قاعده (00.2) موازى با زمينه فولادى پوشيده شده است [۱۰]. صفحات قاعده (00.2) دارای بیشترین انرژی پیوندی مربوط به اتم های سطحی خود می باشند و انرژی لازم جهت شکستن پیوندها و در نتیجه انحلال اتمها براى اين صفحات بيشترين مقدار لازم را دارا مى -باشد [۹]. از سوی دیگر، می توان گفت به علت آن که انرژى سطحى صفحات قاعده (00.2) پايين ترين مقدار را در میان صفحات ساختار شش ضلعی فشرده روی دارد، از نظر الكتروشيميايي - نسبت به ساير صفحات - فعاليت کمتری از خود نشان می دهد و در نتیجه نرخ خوردگی آن در میان سایر صفحات این ساختار، کمترین مقدار است [۴]. در مقابل، سایر صفحات این ساختار مانند صفحه زاویه زیاد (20.1)، دارای انرژی پیوندی کمتری – نسبت به صفحه قاعده – در میان اتم های سطحی خود می باشند و در نتیجه انحلال اتم ها در این صفحات بسیار آسان تر و سريع تر از انحلال اتم ها در صفحه قاعده صورت مي گيرد و نتیجه امر، کاهش مقاومت خوردگی پوشش در صورت

۵۵

کاسته و بر تعداد اسپنگل های کدر افزوده می گردد [۴و ۱۶]. همچنین از آنجا که اسپنگل های کدر عمدتاً دارای شدت نسبی ضعیفی از مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) بوده و در مقابل، شدت نسبي مولفه بافت صفحه زاويه زياد (20.1) در آن ها بالاست، در نتیجه مطابق آنچه که در بالا ذکر شد، دارای بافت نامطلوبی برای مقاومت خوردگی بوده و باعث کاهش مقاومت خوردگی پوشش می گردند [۴]. حتی می توان کدرتر شدن سطح و اسپنگل های کدر را به بافت آن ها نیز نسبت داد زیرا در اسپنگل های کدر، صفحاتي با تعداد اتم كمتر (در سطح خود) به موازات سطح ورق قرار گرفته اند و در نتیجه به هنگام تابش نور بر سطوح أنها، قابليت انعكاس نور به صورت منظم و كامل را ندارند و به همین جهت سطح آن ها کدر دیده می شود [۴و ۱۶].گلبول های رسوب کرده سرب در اسپنگل های کدر، موجب خوردگی موضعی نیز شده و در کل باعث تشدید نرخ خوردگی پوشش می گردند [۱۷]. سطح زبر تر اسپنگلهای کدر و در نتیجه فعالیت شدیدتر سطح آن ها در واکنش های خوردگی هم در کاهش مقاومت خوردگی این ىيششھا موثر است [۴].

با توجه به شکل ۸، به نظر می رسد که با افزایش درصد سرب حمام و ثابت نگاه داشتن سایر پارامتر ها، به علت افزایش نرخ نفوذ آهن در لایه روی در اثر افزایش حضور سرب در حمام، ضخامت لایه گاما به ضرر لایه های دلتا و زتا افزایش یافته است و تاثیری بر ضخامت کلی پوشش ندارد [17]. علاوه بر این، از آنجا که لایه گاما، اولین لایه در تماس با ورق فولادی می باشد، پس فاصله نفوذ اتم های آهن نیز جهت نفوذ در این لایه – نسبت به سایر لایه ها-میار کمتر می باشد و در مدت زمان غوطه وری ورق در جمام، اتم های آهن با نرخ نفوذ بیشتر و فاصله نفوذ کمتر به راحتی در این لایه نفوذ کرده و ضخامت آن را افزایش می دهد [۲۱و۳۱]. در مقابل، لایه های زتا و دلتا، به علت دورتر بودن فاصله نفوذ اتم های آهن، به نفع لایه گاما، کاهش ضخامت می دهند. این اثرات، به علت محدود بودن زمان غوطه وری و فاص له زیاد زمینه فولادی – به عنوان

منبع تامین آهن – با لایه اتا، تاثیری بر ضخامت این لایه ندارد [۱۲و۱۲].

ضخامت لايه آلياژي گاما نيز در تعيين مقاومت خوردگي پوشش گالوانیزه موثر است . با توجه به شکل های ۱۳ و ۱۴، دیده می شود که با افزایش ضخامت لایه گاما، مقاومت خوردگی پوشش کاهش می یابد. علت این امر، پایین بودن مقاومت خوردگی لایه گاما – در مقایسه با سایر لایه های پوشش – بر اثر محتوى آهن بيشتر آن مي باشد [١٨]. حتى به هنگام خراش برداشتن سطح پوشش نیز، ضخامت های زیاد لایه گاما مطلوب نبوده و حفاظت کاتدی پوشش از ورق فولادي را کاهش ميدهد [۱۸]. همانگونه که در شکل ۹ دیده شد ، با کاهش فاصله جت های هوایی از سطح ورق خارج شده از حمام مذاب و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، کل ضخامت پوشش و ضخامت هر یک از لایه های آلیاژی و کاهش یافته است . علت این امر را می توان سریع تر سرد شدن پوشش و زمان کم تر جهت نفوذ آهن در لایه روی و واکنش های مربوط به آن ها دانست [۱و۲و۳] . همچنین در اثر نزدیک -تر كردن جت هاي هوايي، فشار هوا جهت شستن پوشش مذاب روی از سطح ورق نیز بیشتر شده و ضخامت کاهش پیدا کردہ است [۱۳].

در شکل ۱۲ دیده شد که با کاهش سرعت خط گالوانیزه و ثابت نگاه داشتن بقیه پارامترها، ضخامت لایه های آلیاژی افزایش می یابد که علت این امر نیز آنست که ورق مدت زمان بیشتری را در حمام مذاب سپری خواهد کرد و علاوه بر آنکه در هنگام غوطه وری در حمام ، فرصت بیشتری جهت وقوع پدیده نفوذ و انجام واکنش شیمیایی میان روی و آهن برای تشکیل ترکیبات آلیاژی و ضخیم تر شدن لایه-ها وجود دارد، پس از خروج از حمام نیز به دلیل اقامت بیشتر ورق در حمام، دمای ورق و مذاب تا مدت زمان بیشتری (نسبت به حالتی که سرعت خط بیشتر است) جهت انجام نفوذ و واکنش بین آهن و لایه روی و ضخیم -تر شدن لایه ها کفایت می کند [۱و۲]. پس از تماس روی با آهن، در فاصله زمانی بسیار کمی فاز گاما و پس از آن

برای واکنش Al-Fe فراهم میکند [۲۳]. تفاوت زیاد دمای ورودی ورق به حمام و دمای حمام نیز موجب مشارکت هر چه بیشتر آلومینیوم در واکنش Al-Fe و سرعت بیشتر این واکنش می گردد [۲۰و۲۱]. در این پژوهش، اگر چه ۰/۱۷ درصد وزنی آلومینیوم در حمام گالوانیزه وجود داشت، اما به علت بالا بودن و مناسب بودن دمای حمام (۴۶۲ درجه سانتیگراد) [۲] و اختلاف ناچیز میان دمای ورودی ورق به حمام و دمای حمام (حدود ۵ درجه سانتیگراد) ، جوانه زنی و رشد لایه Fe₂Al₅ با مشکل جدی مواجه شده است [۲۴]. از طرف دیگر، به علت آنکه بخشی از آلومینیوم حمام به صورت سرباره و یا ذرات بین فلزى در مذاب در آمده است (در اثر تركيب با آهن حمام)، در واقع مقدار ألومينيوم موثر جهت تركيب با أهن ورق و تشکیل لایه Fe₂Al₅ به شدت کاهش یافته است، چرا که تنها آلومیزیوم حل شده در روی مذاب قادر به تولید لایه Fe₂Al₅ میباشد [۲۵]. همچنین، به نظر می رسد که حضور و افزایش درصد سرب حمام نیز باعث افزایش نرخ نفوذ آهن در لایه روی شده و کلاً سرعت واکنش های Zn-Fe و در نتیجه ضخامت لایه گاما را افزایش داده است (شکل۵) [۱۲و۱۳]. بنابراین، حتی آلومینیوم در مقادیر بالاتراز ۱۰/۰ درصد وزنی نیز، تحت شرایطی که ذکر شد، دامنه عمل خود را از دست داده و اثری بر چیدمان لایه -هاى آلياژى پوشش گالوانيزه نخواهد داشت . البته توجيه دقیق تر این پدیده و در نظر گرفتن پارامتر های دیگری نظیر ضخامت ورق و ترکیب شیمیایی آن، نیاز به مطالعات و بررسی های بیشتری دارد.

نتيجه گيرى

 ۱. افزایش درصد سرب حمام گالوانیزه باعث کاهش ضریب بافت نسبی صفحه قاعده (00.2) و افزایش ضریب بافت نسبی صفحات کم زاویه (10.3)، زاویه زیاد (20.1) و منشوری (10.0) شده است.
۲. افزایش درصد سرب حمام گالوا نیزه، افزایش فاصله جتهای هوا از سطح ورق و کاهش سرعت خط

فاز دلتا تشکیل می گردد اما فازهای زتا و اتا به زمان بیشتری برای تشکیل نیاز دارند و چنانچه زمان غوطه وری كمتر از حد لازم باشد لايه زتا تشكيل نخواهد شد كه دليل آن انرژی تشکیل کمتر فازهای گاما و دلتا نسبت به زتا و اتا است و دو فاز زتا و اتا به شرایط خاصی جهت تشکیل نیاز دارند [۱۹]. البته افزایش ضخامت لایه گاما در این مورد قابل توجه است و در سایر پژوهش ها نیز عمدتاً زمان غوطهوری در حمام مذاب به عنوان عاملی موثر در تعیین ضخامت لايه گاما به حساب آمده است [1-٣]. نکته قابل توجه، خنثی شدن اثر آلومینیوم حمام در ایجاد لایه آلیاژی Fe₂Al₅ و ممانعت از تشکیل لایه های دلتا و گاما مى باشد. آلومىنيوم تمايل شديدترى به تركيب با آهن دارد و در صورتیکه در مقادیر بیشتر از ۲۰۰ درصد وزنی در حمام حضور داشته باشد، مانع از انجام واکنش های Zn-Fe شده و یا اینکه این واکنش ها را به تاخیر می اندازد و در مقابل، با آهن ورق فولادی واکنش داده و ایجاد لایه -ای با ترکیب Fe₂Al₅ میکند [۱و۲]. در نتیجه، معمولاً تحت چنین شرایطی پوشش گالوانیزه از لایه،ای اتا، زتا و Fe₂Al₅ تشکیل شده و لایه های دلتا و گامای آن به شدت نازک شده و یا کاملاً محو می شوند [۱و۲]. در این پژوهش نیز، با توجه به مقدار آلومینیوم حمام (۰/۱۷ درصد وزنی) انتظار می رفت که لایه های دلتا و گاما حذف شده و به جای آن ها لایه ای از Fe₂Als تشکیل شود، اما در عمل و پس از مطالعات انجام شده توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی، هر چهار لایه آلیاژی اتا، زتا، دلتا و گاما مشاهده شده و در آنالیز EDS لایهها نیز اثری از ألومينيوم و در نتيجه لايه Fe₂Al₅ مشاهده نشد. برای توجیه این امر می توان به چند نکته کلیدی اشاره کرد. جهت تشکیل لایه Fe₂Al₅ ، علاوه بر میزان بالای حضور آلومینیوم در حمام مذاب [۱و۲۰]، پایین بودن دمای حمام [۲۱] و اختلاف زیاد بین دمای ورودی ورق به حمام و دمای حمام مذاب نیز لازم است [۲۲]. پایین بودن دمای حمام (در محدوده ۴۴۰ تا ۴۵۵ درجه سانتیگراد) باعث کند شدن واکنش های Zn-Fe می گردد و در مقابل فرصت را

- 1. Marder AR. *The metallurgy of zinc coated steel*, Progress in Materials Science, 45, 2000, 191-271.
- DeAbreu y., DaSilva A., Ruiz A., Requiz R. and Angula N. "Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques, Surface and Coating Technology, 1999, Vol: 120-121, PP: 682-686.
- 3. Cameron D.I., Harvey G.J., Ormay M.K. Aust. *Inst. Metals*, 1965, Vol. 10, , 225.
- Sere P.R., Culcasi J.D. Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets, Surface and Coatings Technology, 1999, Vol: 122, 143-149.
- 5. Helwing LE, Proc. *Galvanizers Comm.* Zinc Inst. Inc,1981, 22-51.
- 6. Fasoyinu F.A & Weinberg, F. *Metallurg*. *Trans*, 1990,21B, ,548-549.
- Singh A.K., Jha G., Chakrabarti S., Spangle formation on hot-dip galvanized steel sheet and its effects on corrosion resistant properties, Corrosion Engineering, 2003, Vol: 59, No.2, 189-196.
- Chang, S & Shin, JC., Corros. Sci. 1994, 36 (8), 1425.
- 9. Scully JC. *The Fundamentals of Corrosion*. Pergamon Press,1990.
- Rangarajan V., Natalie C.A., Matlock D.K., Krauss G., Deformation behavior of hot-dip galvanized coatings in complex sheet metal forming, J.Mater. Shaping Technol., 1990, Vol: 8, 101-105.
- Ohtsubo H., Matsumoto T., Nakai K., Ohmori Y., "Effects of electrolyte on morphology of η-Zinc crystals electrodeposited on steel substrate", ISIJ International., Vol: 34, PP: 1002-1007, 1994.
- 12. Asgari H., Toroghinejad M.R., Golozar M.A., Ashrafizadeh F., Raeissi K., *The* role of (00.2) basal texture component and morphology in modifying the corrosion behaviour of hot - dip zinc

گالوانیزه، منجر به افزایش ضخامت لایه گاما - لایه مضر برای خواص خوردگی و شکل پذیری پوشش - میگردد. ۳. افزایش درصد سرب حمام گالوانیزه، منجر به افزایش اندازه اسپنگل ها و تعداد اسپنگل های کدر شده و تاثیری بر نوع محصولات خوردگی پوشش ندارد. ۴. در اثر کاهش ضریب بافت نسبی صفحه قاعده (00.2) ، افزایش ضریب بافت نسبی صفحه زاویه زیاد (20.1) ، افزایش ضخامت لایه گاما و رسوب سرب در اسپنگل ها، مقاومت خوردگی پوشش کاهش مییابد. ۵. حضور بیش از ۲/۱ درصد وزنی آلومینیوم در حمام اسپنگل ها، مقاومت خوردگی پوشش کاهش می یابد. دلتا و گاما نمی گردد و تحت شرایط خاصی نظیر بالا بودن دمای حمام، ناچیز بودن اختلاف دمای ورق ورودی و دمای حمام و همچنین کاهش مقدار آلومینیوم حل شده (موثر) در روی مذاب، اثر آن خنثی می گردد.

تشکر و قدردانی

این پروژ ، تحقیقاتی با همکاری و حمایت مالی مجتمع فولاد مبارکه انجام گرفته است . بدینوسیله از همکاری مدیریت مجتمع و کارشناسان آزمایشگاههای خط گالوانیزه و رنگی مجتمع فولاد مبارکه و همچنین کارشناسان آزمایشگاههای SEM، CRD و متالوگرافی دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان تشکر می گردد.

مراجع coatings,Com2006symposium, Montreal, Canada,, Accepted for presentation,2006. ۱۳. عسگری حامد.، تاثیر پارامترهای تولید بر بافت ۱۳. و رفتار خوردگی ورق گالوانیزه گرم ، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۵.

 Strutzenberger J., Faderl J., Solidification and spangle formation of hot-dip galvanized zinc coatings, Met Mater Trans., Vol: 29A, 1998, 631.

- 15. Zapponi M., Quiroga A., Perez T., segregation of alloying elements during the hot-dip coating solidification process, Surface and Coating Technology, Vol: 122,1999,18-20.
- Singh A.K., Jha G., Chkrabarti S., Spangle formation on hot-dip galvanized steel sheet and its effects on corrosion-resistance properties, Journal of corrosion engineering, Vol.59,No: 2, 2003.
- 17. Chang S., Shin. C. Proc. Int. Comf. Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech: 783, 1995.
- Vourlias G., Pistofidis N., Stergioudis G., Tsipas D., The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings, Journal of Cryst. Res. Technol, 2004.

۱۹. یزدی پور ن.، موسوی خویی س.م.، *"اثر غلظت*

فلاکس و زمان غوطه وری در گالوانیزه گرم بر

ضخامت يوشش مجموعه مقالات ينجمين

همایش ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی،

- 20. Kanamaru T, Nakayama M, Alloying reaction control in production of galvannelaed steel. Mater Sci Res Int, 1995, Vol:1, 150.
- 21. Mackowiak J, Short N.R. *Metallurgy* of galvanized coatings, Int Met Reviews, 1979.Vol:1.345.
- Faderl J, Pimminger M, Schonberger L. Influence of steel grade and surface topography on the galvannealing reaction", Galvatech 92,Amsterdam,1992,194.
- 23. Isobe M.Initial *alloying behaviour in galvannealing* process Camp . ISIJ, 1992,1629.
- 24. Tang N-Y. Modelling of enrichment on galvanized coatings, Met Mater Trans, 1995,26A, 1669.
- 25. Tang N-Y, Adams GR, Kolisnyk PS On determining effective aluminum in continous galvanizing bath, Galvatech,95. Chicago, 1995,777.