

## عوامل موثر بر مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه گرم

حامد عسگری، محمدرضا طرقي نژاد و محمدعلی گل‌عذار

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

### چکیده

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 بر بافت، رفتار خوردگی و ضخامت لایه های آلیاژی پوشش گالوانیزه گرم تولیدی شرکت فولاد مبارکه ارزیابی شد. مقدار سرب حمام گالوانیزه در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۱۱ 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 (00.2) پوشش را کاهش داده و در مقابل باعث افزایش ضریب بافت نسبی صفحاتی نظیر (10.0)، (10.3) و (20.1) شده است. همچنین مشخص شد که افزایش درصد وزنی سرب حمام، باعث افزایش اندازه اسپنگل ها 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 سرعت خط گالوانیزه به صورت جداگانه، مشاهده شد که ضخامت لایه گاما- لایه نامطلوب برای خواص خوردگی و شکل پذیری پوشش- افزایش یافته است. در انتها مشخص شد که در اثر کاهش مولفه بافت صفحه قاعده (00.2)، افزایش مولفه بافت صفحه زاویه زیاد (20.1) و افزایش ضخامت لایه گاما، مقاومت خوردگی پوشش کاهش یافته است.

کلمات کلیدی: بافت، مقاومت خوردگی، اسپنگل، گالوانیزه گرم، آزمون پاشش نمک

## 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 0.11 Wt.% 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 high angle pyramids, low angle pyramids and prism plane 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

## مقدمه

علت آن که بر واکنش های نفوذی Zn-Fe و نرخ سرمایه‌ش پوشش اثرگذار است، باعث تغییراتی در ضخامت لایه های آلیاژی و در نتیجه خواص پوشش گالوانیزه می شود [۷،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 سرمایه‌ش 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 پژوهش 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 می باشد.

جهت کریستالوگرافی پوشش ها با استفاده از روش تفرق اشعه ایکس تعیین شد (تابش  $Cu K\alpha$ ، اندازه گام  $0.03^\circ$  و زمان شمارش ۱ ثانیه). روبش  $2\theta$  بین  $20^\circ$  تا  $140^\circ$  انجام شد و شدت های به دست آمده از پیک صفحات مختلف،  $I_{hkil}$  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 ( $I_{hkil}$ ) با تقسیم مقادیر آنها بر شدت یک نمونه تصادفی ( $I_{hkil}^0$ ) نرماله شده و به صورت شدت نسبی  $I_{hkil}^n$  ارائه شد. مقادیر  $I_{hkil}^0$  با استفاده از الگوی تفرق اشعه ایکس پودر روی (نمونه تصادفی) به دست آمد. البته در این پژوهش،

در فرآیند گالوانیزه گرم، پوشش محافظی از فلز روی و ترکیبات آن بر سطح فولاد ایجاد می شود. از این نوع پوشش برای محافظت فولاد در برابر خوردگی استفاده می شود و دلایل عمده استفاده از روی در این فرآیند شامل کم بودن نرخ خوردگی روی نسبت به آهن و محافظت الکتولیتی روی برای آهن می باشد [۱]. پس از شست و شوی سطح فولاد و پوسته زدایی آن در کوره، ورق فولادی 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 [۲ و ۱]. ضخامت و ترکیب این لایه ها عمدتاً به ترکیب شیمیایی حمام گالوانیزه، سرعت سرمایه‌ش پوشش، سرعت خط گالوانیزه و ترکیب شیمیایی ورق فولادی وابسته می باشد [۲ و ۱]. از آنجا که هر یک از این لایه ها خصوصیات شیمیایی و مکانیکی خاص خود را دارند، اهمیت خاصی در کاربردهای مختلف پیدا می کنند. در میان عناصر آلیاژی موجود در حمام گالوانیزه، سرب و آلومینیوم نقش مهمتری را نسبت به سایرین ایفا می کنند [۲ و ۱]. در بسیاری از خطوط پیوسته گالوانیزه گرم، سرب به حمام روی افزوده می شود. افزودن این عنصر نه تنها باعث افزایش سیالیت مذاب و کاهش تنش سطحی آن می گردد بلکه در غلظت های کم ( $0.04$  تا  $0.2$  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 برف دانه ای دیده می شوند [۵ و ۶]. آلومینیوم نیز، در محدوده  $0.1$  تا  $0.3$  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

جدول ۱- ترکیب شیمیایی ورق فولادی

Grade	%C	%Ti	%S	%Mo	%P	%V	%Si	%Al
JIS G3302	۰/۰۳۸	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۴۸

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

نمونه	ترکیب شیمیایی حمام			فاصله جت‌های دمنده هوا از سطح ورق (mm)	ضخامت ورق (mm)	دمای حمام (°C)	دمای ورودی ورق به حمام (°C)	سرعت خط گالوانیزه (m/min)
	%Pb	%Fe	%Al					
G <sub>1</sub>	۰/۰۱۰	۰/۰۲۳	۰/۱۷۵	۱۰۰	۰/۵	۴۶۱	۴۶۶	۱۰۰
G <sub>2</sub>	۰/۰۴۰	۰/۰۲۸	۰/۱۷۱					
G <sub>3</sub>	۰/۰۷۰	۰/۰۲۵	۰/۱۷۸					
G <sub>4</sub>	۰/۱۱۰	۰/۰۲۳	۰/۱۷۳					

۸ نمک، لبه‌های برش یافته نمونه بوسیله چسب ضدنفوذ و پایدار در محیط پاشش نمک پوشانده شد و سطح مشخصی از پوشش (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 می‌توان زمان رسیدن به ۰.۵٪ سطح پوشیده شده از شوره سرفید 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 مورفولوژی و ترکیب شیمیایی محصولات خوردگی، دو نمونه پس از ۷۲ ساعت قرار گرفتن در محفظه پاشش نمک، از آن خارج شده و پس از شستشو با آب مقطر و 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 روش‌های مرسوم متالوگرافی و میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شد. به علت حساسیت شدید روی به آب، از الکل مطلق در تمامی مراحل سنباده زنی و پولیش استفاده گردید. ترکیب لایه های آلیاژی پوشش نیز با استفاده از آنالیز EDS تعیین شد. اندازه اسپنگل ها با

نه پیک (مربوط به نه مولفه بافت) از الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها استخراج شد و شدت نسبی مربوط به هر مقادیر  $I_{hkil}^0$  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 نمونه‌ها استخراج شد و شدت نسبی مربوط به هر کدام محاسبه شد ولی در این مقاله، صرفاً به ارایه شدت نسبی چهار مولفه بسنده می‌شود. نمونه‌های مورد استفاده در این بخش بر اساس درصد وزنی سرب حمام به صورت G<sub>1</sub> تا G<sub>4</sub> کد گذاری 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 ۰.۵٪ و در دمای اتاق و توسط دستگاه پتانسیوستات (EG&G Potentiostat 263A) صورت گرفت. حجم الکترولیت برای هر آزمون ۵۰۰ ml، نرخ روبش 1mv/sec، الکترود مرجع کالومل و محدوده پتانسیل (نسبت به حالت مدار باز) از ۲۵۰ mv- تا ۵۰۰mv بود. لبه فولادی نمونه ها توسط لاک پلاستیکی و به منظور جلوگیری از خوردگی آنها پوشانده شد. در آزمون پاشش

جهت بررسی محصولات خوردگی واقع بر سطح نمونه ها، دو نمونه  $G_2$  و  $G_4$ ، پس از ۷۲ ساعت قرار گرفتن در محفظه پاشش نمک از آن خارج شده و پس از شستشو و خشک کردن، توسط XRD و SEM بررسی شدند. بررسی XRD محصولات خوردگی نشان داد که فازهای عمده موجود در آنها شامل

$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ ،  $ZnO$ ،  $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$  و 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  $G_4$  توسط یک لایه به هم پیوسته و ضخیم از محصولات خوردگی پوشیده شده (شکل ۴- الف) و این در حالی است که سطح نمونه  $G_1$  توسط لایه های 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 موجود بر سطح نمونه B، می توان بلورهای روی (صفحات شش ضلعی قاعده) را مشاهده کرد که هنوز خورده نشده اند و به صورت یک سری ریشه 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 نمونه  $G_2$  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 EDS مربوط به لایه های آلیاژی سایر نمونه های به کار رفته در این پژوهش نیز تقریباً شبیه به نتایج فرآیند

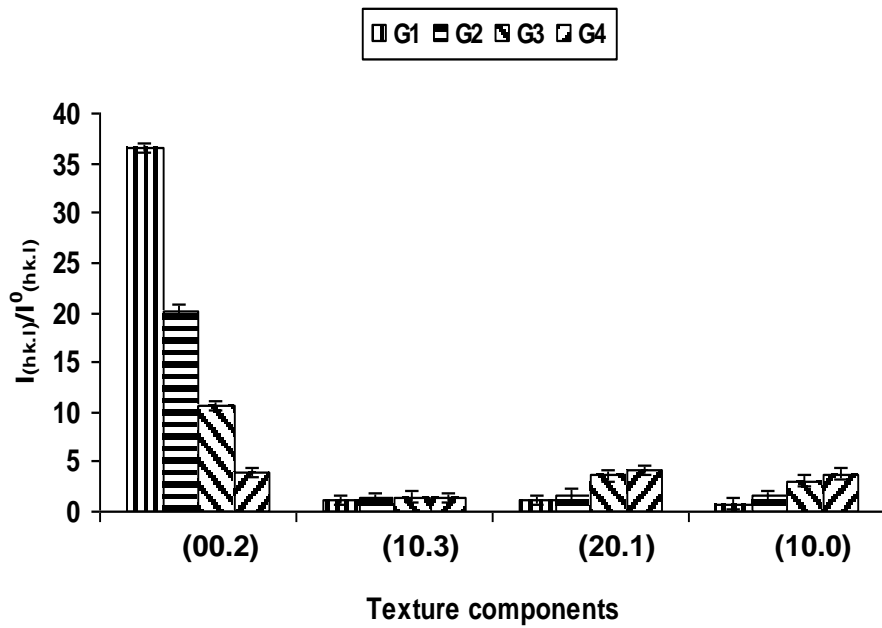
استفاده از روش تقاطع خط تعیین شد. در این روش با استفاده از رسم خطوط ۱۰ سانتی متری در مناطق مختلف از سطح پوشش و شمردن اسپنگل های قطع شده توسط این خطوط و تقسیم مجموع طول خط بر تعداد اسپنگل های قطع شده، اندازه میانگین اسپنگل به دست می آید.

## نتایج

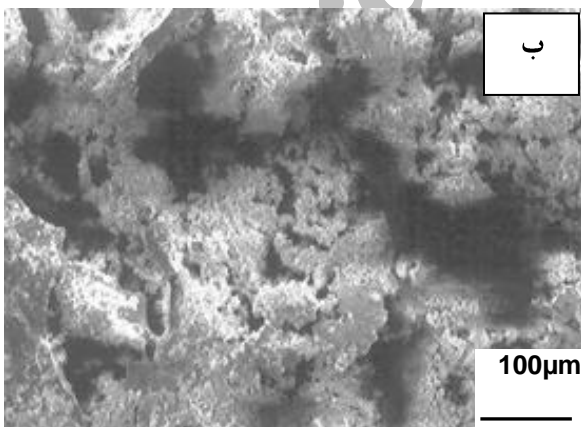
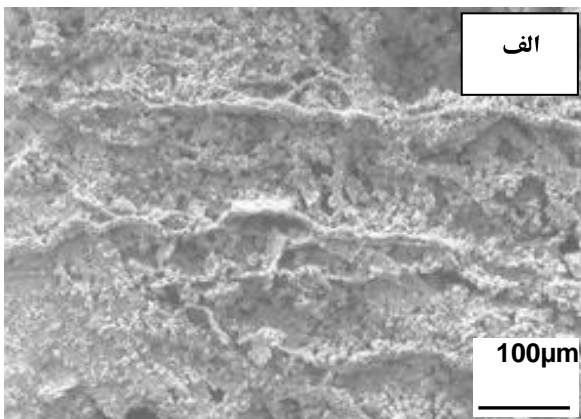
شدت نسبی مولفه های بافت صفحه قاعده (00.2)، صفحه کم زاویه (10.3)، صفحه زاویه زیاد (20.1) و صفحه منشوری (10.0) برای نمونه های  $G_1$  تا  $G_4$  محاسبه گردید و شدت نسبی هر یک از این مولفه ها در نمونه های فوق در شکل ۱ با یکدیگر مقایسه شده است. با دقت در شکل ۱ دیده می شود که در اثر افزایش درصد وزنی سرب حمام، شدت نسبی مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) به شدت کاهش یافته و در مقابل، شدت نسبی مولفه صفحات به خصوص صفحه زاویه زیاد (20.1) و صفحه منشوری (10.0) افزایش محسوس یافته است. این بدان معناست که با افزایش درصد وزنی سرب حمام گالوانیزه، مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) تضعیف شده و سایر مولفه ها، نظیر مولفه بافت صفحات (20.1)، (10.0) و (10.3)، به خرج این مولفه افزایش می یابند.

در شکل ۲، چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) در آزمون پلاریزاسیون تاغل برای نمونه های  $G_1$  تا  $G_4$  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 نمونه های  $G_1$  و  $G_4$ ، ۳۷ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع است. نتایج آزمون پاشش نمک در مورد نمونه های  $G_1$  تا  $G_4$  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 در نتیجه فولاد زودتر در معرض محیط خورنده قرار گرفته و مشخصه خوردگی آن، یعنی شوره قرمز رنگ، سریع تر آشکار می شود.

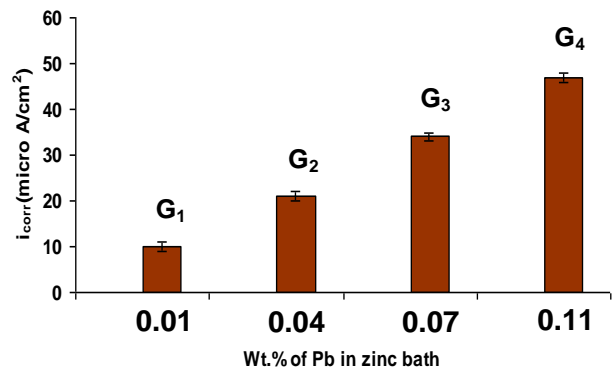
- 1 - Simonkolleite
- 2 - Zincite
- 3 - Hydrozincite



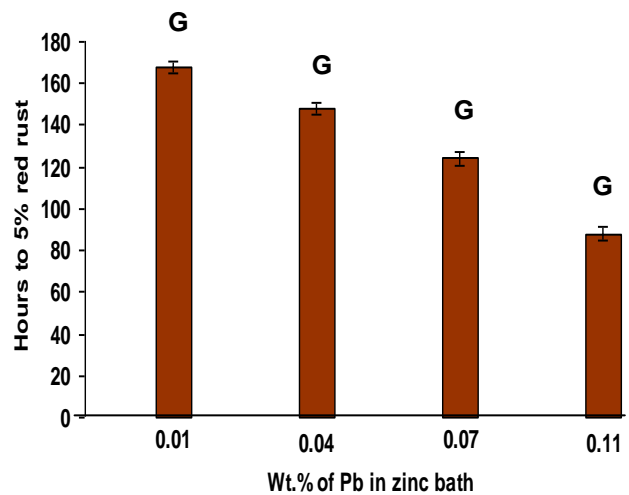
شکل ۱- مقایسه شدت نسبی مولفه‌های یافت مختلف نمونه‌های الف) G<sub>1</sub> ب) G<sub>2</sub> ج) G<sub>3</sub> د) G<sub>4</sub>



شکل ۴- تصویر SEM از محصولات خوردگی واقع بر سطح نمونه‌های الف) G<sub>4</sub> ب) G<sub>2</sub> پس از ۷۲ ساعت قرارگرفتن در محفظه پاشش نمک



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



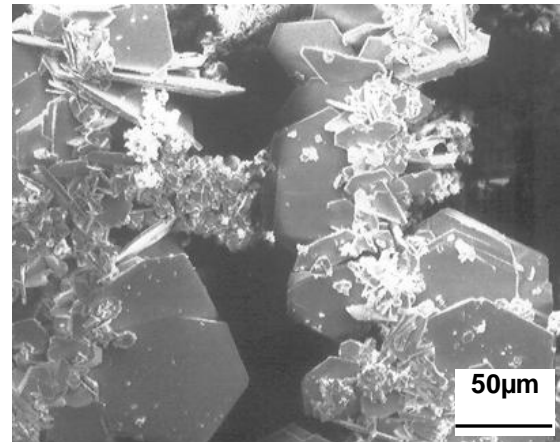
شکل ۳- تاثیر درصد سرب حمام بر مقاومت خوردگی نمونه‌ها

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.

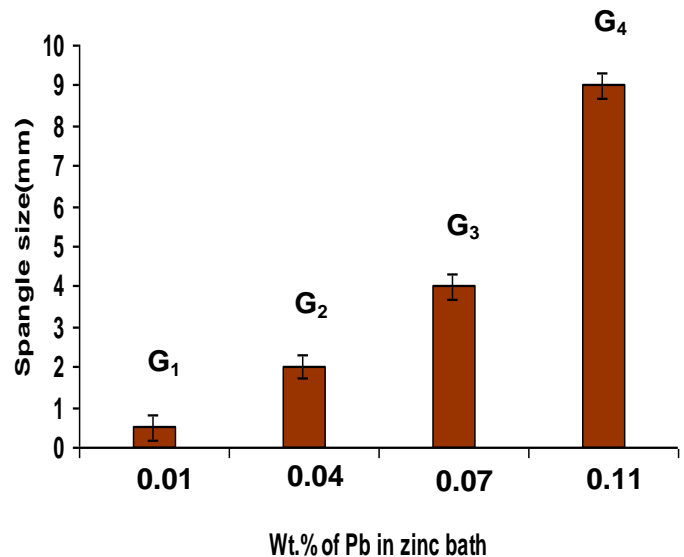
در شکل ۱۰ دیده می شود که در اثر کاهش سرعت خط گالوانیزه (یعنی افزایش زمان ماندگاری ورق در حمام) و ثابت بودن سایر پارامترها برای نمونه های مورد مطالعه در این بخش (جدول ۴)، لایه های پوشش به علت داشتن زمان بیشتر برای رشد، ضخیم تر شده اند. مشخص است که در این بین ضخامت لایه گاما به مقدار بیشتری نسبت به بقیه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

#### بحث

در شکل ۱ دیده شد که با افزایش درصد وزنی سرب حمام، شدت نسبی مولفه بافت صفحه قاعده (00.2) کاهش یافته و در مقابل، شدت نسبی سایر 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 جوانه زنی می گردد، بلکه از این تعداد باقی مانده نیز 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 کمتری از پوشش تشکیل این 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 الکتروپوزیت 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



شکل ۵- کریستال های روی (صفحات قاعده) واقع بر نمونه G2 ، ۷۲ ساعت پس از قرار گرفتن در محفظه پاشش نمک



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 نمونه های 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 پارامترها برای

بالا بودن 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 (d) می باشد و در ساختار روی، نسبت انرژی سطحی برای صفحه قاعده (00.2) و صفحه زاویه زیاد (20.1) به ترتیب برابر با  $0.41/d = 1/d$  و  $0.89/d = 1/d$  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 [۴ و ۱۴]. به بیان دیگر، این عنصر آلیاژی (سرب) باعث کاهش حلالیت جامد و تنش سطحی موجود بین مذاب / جامد (ورق) می گردد [۱]. همچنین 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 [۱۴ و ۱۵]. 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 گالوانیزه گرم، رسوب سرب در اسپنگل هاست [۴]. در این پژوهش، 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 ها رسوب می کند و موجب تیره تر شدن رنگ آن ها می گردد و بنابراین با افزایش درصد سرب حمام، رسوب سرب در اسپنگل ها بیشتر شده و لذا از تعداد اسپنگل 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 بیشتر به این بلوک ها، صفحات موجود در بلوک های مجاور به یکدیگر برخورد کرده و نهایتاً با لغزش بر سطح یکدیگر، به صورت صفحات دومینو قرار می گیرند [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 پوشش های الکتروپوزیت و گالوانیزه گرم روی دارد [۱۲ و ۱۳]. از شکل های ۱۱ و ۱۲ می توان نتیجه گرفت که با کاهش شدت نسبی 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 خورده 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) زیاد باشد، سطح عمدتاً توسط صفحات قاعده (00.2) موازی با زمینه فولادی پوشیده 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 اتم ها برای این صفحات بیشترین مقدار لازم را دارا می باشد [۹]. از سوی دیگر، می توان گفت به علت آن که انرژی سطحی صفحات قاعده (00.2) پایین ترین مقدار را در میان صفحات ساختار شش ضلعی فشرده روی دارد، از نظر الکتروشیمیایی - نسبت به سایر صفحات - فعالیت 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 سریع تر از انحلال اتم ها در صفحه قاعده صورت می گیرد و نتیجه امر، کاهش مقاومت خوردگی پوشش در صورت

منبع تامین آهن - با لایه اتا، تأثیری بر ضخامت این لایه ندارد [۱۳ و ۱۲].

ضخامت لایه آلیاژی گاما نیز در تعیین مقاومت خوردگی 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 محتوی آهن بیشتر آن می باشد [۱۸]. حتی به هنگام خراش برداشتن سطح پوشش نیز، ضخامت های زیاد لایه گاما مطلوب نبوده و حفاظت کاتدی پوشش از ورق فولادی را کاهش می دهد [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 [۱ و ۳ و ۲]. همچنین در اثر نزدیک تر کردن جت های هوایی، فشار هوا جهت شستن پوشش مذاب روی از سطح ورق نیز بیشتر شده و ضخامت کاهش پیدا کرده 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 [۲ و ۱]. پس از تماس روی با آهن، در فاصله زمانی بسیار کمی فاز گاما و پس از آن

کاسته و بر تعداد اسپنگل های کدر افزوده می گردد [۴ و 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 نسبی مولفه بافت صفحه زاویه زیاد (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، صفحاتی با تعداد اتم کمتر (در سطح خود) به موازات سطح ورق قرار گرفته اند و در نتیجه به هنگام تابش نور بر سطوح آن ها، قابلیت انعکاس نور به صورت منظم و کامل را ندارند و به همین جهت سطح آن ها کدر دیده می شود [۴ و 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 زیر تر اسپنگل های کدر و در نتیجه فعالیت شدیدتر سطح آن ها در واکنش های خوردگی هم در کاهش مقاومت خوردگی این پوشش ها موثر است [۴].

با توجه به شکل ۸، به نظر می رسد که با افزایش درصد سرب حمام و ثابت نگاه داشتن سایر پارامترها، 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 تأثیری بر ضخامت کلی پوشش ندارد [۱۲]. 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 - بسیار کمتر می باشد و در مدت زمان غوطه وری ورق در حمام، 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 [۱۲ و ۱۳]. 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 فاصله زیاد زمینه فولادی - به عنوان



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 می‌گردد [۲۰ و ۲۱]. 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  $Fe_2Al_5$  با مشکل جدی مواجه شده است [۲۴]. از طرف دیگر، به علت آنکه بخشی از آلومینیوم حمام به صورت سرباره و یا ذرات بین فلزی در مذاب درآمده است (در اثر ترکیب با آهن حمام)، در واقع مقدار آلومینیوم موثر جهت ترکیب با آهن ورق و تشکیل لایه  $Fe_2Al_5$  به شدت کاهش یافته است، چرا که تنها آلومینیوم حل شده در روی مذاب قادر به تولید لایه  $Fe_2Al_5$  می‌باشد [۲۵]. همچنین، به نظر می‌رسد 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 (شکل ۵) [۱۲ و ۱۳]. بنابراین، حتی آلومینیوم در مقادیر بالاتر از ۰/۱۰ درصد وزنی نیز، تحت شرایطی که ذکر شد، دامنه عمل خود را از دست داده و اثری بر چیدمان لایه های آلیاژی پوشش گالوانیزه نخواهد داشت. البته توجه دقیق تر این پدیده و در نظر گرفتن پارامترهای دیگری نظیر ضخامت ورق و ترکیب شیمیایی آن، نیاز به مطالعات و بررسی های بیشتری دارد.

### نتیجه گیری

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 گالوانیزه، افزایش فاصله جت های هوا از سطح ورق و کاهش سرعت خط

فاز دلتا تشکیل می‌گردد اما فازهای زتا و اتا به زمان بیشتری برای تشکیل نیاز دارند و چنانچه زمان غوطه وری کمتر از حد لازم باشد لایه زتا تشکیل نخواهد شد که دلیل 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 غوطه وری در حمام مذاب به عنوان عاملی موثر در تعیین ضخامت لایه گاما به حساب آمده است [۱-۳].

نکته قابل توجه، خنثی شدن اثر آلومینیوم حمام در ایجاد لایه آلیاژی  $Fe_2Al_5$  و ممانعت از تشکیل لایه های دلتا و گاما می‌باشد. آلومینیوم تمایل شدیدتری به ترکیب با آهن دارد و در صورتیکه در مقادیر بیشتر از ۰/۱۰ درصد وزنی در حمام حضور داشته باشد، مانع از انجام واکنش های  $Zn-Fe$  شده و یا اینکه این واکنش ها را به تاخیر می‌اندازد و در مقابل، با آهن ورق فولادی واکنش داده و ایجاد لایه ای با ترکیب  $Fe_2Al_5$  می‌کند [۲۰ و ۲۱]. در نتیجه، معمولاً تحت چنین شرایطی پوشش گالوانیزه از لایه های اتا، زتا و  $Fe_2Al_5$  تشکیل شده و لایه های دلتا و گامای آن به شدت نازک شده و یا کاملاً محو می‌شوند [۲۰ و ۲۱]. در این پژوهش نیز، با توجه به مقدار آلومینیوم حمام (۰/۱۷ درصد وزنی) انتظار می‌رفت که لایه های دلتا و گاما حذف شده و به جای آن ها لایه ای از  $Fe_2Al_5$  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 لایه ها نیز اثری از آلومینیوم و در نتیجه لایه  $Fe_2Al_5$  مشاهده نشد. برای توجیه این امر می‌توان به چند نکته کلیدی اشاره کرد. جهت تشکیل لایه  $Fe_2Al_5$ ، علاوه بر میزان بالای حضور آلومینیوم در حمام مذاب [۲۰ و ۲۱]، 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  $Zn-Fe$  می‌گردد و در مقابل فرصت را

1. Marder AR. *The metallurgy of zinc coated steel*, Progress in Materials Science , 45, 2000, 191-271.
2. 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.
4. 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.
7. 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.
8. Chang, S & Shin, J.C., *Corros. Sci.* 1994, 36 (8), 1425.
9. Scully J.C. *The Fundamentals of Corrosion*. Pergamon Press, 1990.
10. 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.
11. Ohtsubo H., Matsumoto T., Nakai K., Ohmori Y., " *Effects of electrolyte on morphology of  $\eta$ -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- می گردد.

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 می یابد.

۵. حضور بیش از ۰/۱ درصد وزنی آلومینیوم در حمام گالوانیزه، الزاماً موجب محوشدن یا نازک شدن لایه های 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 پروژه 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، XRD 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 و رفتار خوردگی ورق گالوانیزه گرم، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۵.
14. 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.
16. 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. Conf. *Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, Galvatech: 783, 1995.
18. 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.
19. یزدی پور ن.، موسوی خویی س.م.، "اثر غلظت فلاکس و زمان غوطه وری در گالوانیزه گرم بر ضخامت پوشش مجموعه مقالات پنجمین همایش ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۲.
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.
22. 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.

Archive of SID