

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

ارزیابی عوامل فرایند بر ضخامت لایه‌های آلیاژی و رفتار خوردگی پوشش گالوانیزه گرم

پایان نامه کارشناسی ارشد مواد

امیررضا بختیاری

اساتید راهنما

دکتر محمدرضا طوقی نژاد
دکتر فخرالدین اشرفی زاده



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شناسایی و انتخاب مواد آقای امیررضا بختیاری
تحت عنوان

ارزیابی عوامل فرایند بر ضخامت لایه‌های آلیاژی و رفتار خوردگی پوشش گالوانیزه گرم

در تاریخ ۱۳۸۸/۲/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| دکتر محمدرضا طرقي نژاد | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر فخرالدین اشرفی زاده | ۲- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر کیوان رئیسی | ۳- استاد مشاور پایان نامه |
| دکتر احمد ساعتچی | ۴- استاد داور |
| دکتر محمود منیرواقفی | ۵- استاد داور |
| دکتر مرتضی شمعیان | ۶- سرپرست تحصیلات تکمیلی |

تشر و قدر دانی

سپاس ایزد بی همتا را که شالوده علم و دانش را در وجودم سرشت و جانم را تشنه آموختن آفرید آنگاه اراده کرد به رستن از تاریکنای جهل و رستن بر حواشی چشمه روشن دانش. هرچند که ناتوانند قلم و زبان از تقدیر زحمات آنان که مرا در انجام این تحقیق یاری کردند اما زلال ترین سپاس ها را با ذکر نام ایشان، به حضورشان تقدیم می کنم: جناب آقای دکتر محمدرضا طررقی نژاد، معلم و استاد ارجمند که همواره راهنمای نگارنده در طول انجام پژوهش بودند.

آقایان دکتر فخرالدین اشرفی زاده و دکتر کیوان ریسی که در تمام مراحل انجام کار از راهنمایی های ارزشمندشان بهره مند بودم، آقایان دکتر احمد ساعتچی و دکتر محمود منیرواقفی که زحمت داوری این تحقیق را بر خود هموار فرمودند.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۴	فصل دوم: مطالعات مروری
۴	تاریخچه
۵	۱-۲- خواص فلز روی
۵	۲-۲- فرایند گالوانیزه گرم پیوسته
۸	۳-۲- ویژگی‌های پوشش ایجاد شده به روش غوطه‌وری گرم
۱۰	۱-۳-۲- مکانیزم تشکیل فازهای آهن-روی در پوشش گالوانیزه گرم
۱۱	۴-۲- سینتیک واکنش و رشد فازهای آهن-روی
۱۱	۱-۴-۲- تاثیر پارامترهای تولید بر پوشش گالوانیزه گرم
۱۵	۲-۴-۲- دمای حمام گالوانیزه
۱۵	۳-۴-۲- زمان ماندگاری ورق در حمام
۱۶	۴-۴-۲- سرعت خروج ورق از حمام
۱۶	۵-۴-۲- ترکیب شیمیایی فلز پایه
۱۶	۵-۲- بافت
۱۹	۱-۵-۲- بافت در پوشش‌ها
۲۲	۲-۵-۲- تاثیر بافت بر خواص پوشش‌ها
۲۵	۶-۲- تاثیر مورفولوژی و بافت پوشش‌های روی بر خواص پوشش
۲۶	۷-۲- بافت در پوشش‌های گالوانیزه گرم
۲۶	۸-۲- محافظت در برابر خوردگی
۲۷	۱-۸-۲- خوردگی
۲۸	۲-۸-۲- انواع خوردگی
۲۸	۳-۸-۲- راه‌های جلوگیری از خوردگی
۲۸	۴-۸-۲- سری جدول الکتروشیمیایی فلزات در آب دریا
۲۹	۵-۸-۲- مکانیزم حفاظت کاتدی
۳۰	۱-۹-۲- پارامترهای موثر بر ضخامت پوشش
۳۱	۱۰-۲- مقاومت خوردگی پوشش‌های گالوانیزه در محیط‌های مختلف
۳۳	۱۱-۲- خوردگی گالوانیکی در ورق‌های گالوانیزه

۳۳	۱-۱۱-۲- سطوح گالوانیزه در تماس با یکدیگر
۳۳	۲-۱۱-۲- مس و آلیاژهای مس
۳۴	۳-۱۱-۲- مکانیزم حفاظت کاتدی مناطق آسیب دیده
۳۴	۱۲-۲- اسپنگل
۳۶	فصل سوم: مواد و روش انجام آزمون‌ها
۳۶	۱-۳- مراحل نمونه گیری
۳۶	۲-۳- دسته بندی نمونه ها
۳۶	۱-۲-۳- گروه ۱
۳۷	۲-۲-۳- گروه ۲
۳۷	۳-۲-۳- گروه ۳
۳۷	۴-۲-۳- گروه ۴
۳۸	۳-۳- نحوه انجام آزمایش‌ها
۳۸	۱-۳-۳- مطالعه بافت پوشش
۳۹	۲-۳-۳- مطالعه مورفولوژی سطح پوشش
۴۰	۳-۳-۳- مطالعه تغییرات ضخامت لایه‌های آلیاژی پوشش
۴۰	۴-۳-۳- مطالعه مقاومت خوردگی پوشش
۴۲	۵-۳-۳- مطالعه اندازه اسپنگل پوشش
۴۳	فصل چهارم: یافته‌های تحقیق
۴۳	۱-۴- ضخامت لایه‌های آلیاژی
۴۴	۱-۱-۴- تاثیر درصد سرب حمام بر ضخامت لایه‌های آلیاژی
۴۶	۲-۱-۴- تاثیر درصد آنتیموان حمام بر ضخامت لایه‌های آلیاژی
۴۸	۳-۱-۴- تاثیر ضخامت پوشش بر ضخامت لایه‌های آلیاژی
۵۳	۴-۱-۴- تاثیر ضخامت زیر لایه بر ضخامت لایه گاما
۵۴	۲-۴- تاثیر عناصر آلیاژی بر مورفولوژی پوشش
۵۴	۱-۲-۴- تاثیر درصد سرب بر مورفولوژی پوشش
۵۷	۲-۲-۴- تاثیر درصد آنتیموان بر مورفولوژی پوشش
۵۹	۳-۴- تاثیر عناصر آلیاژی بر زبری پوشش
۶۰	۴-۴- تاثیر عناصر آلیاژی بر اندازه اسپنگل‌ها
۶۱	۵-۴- ارزیابی بافت
۶۱	۱-۵-۴- اثر آنتیموان بر بافت
۶۳	۶-۴- ارزیابی مقاومت خوردگی

۶۳	۴-۶-۱-آزمون پاشش نمک
۶۴	۴-۶-۲-آزمون پلاریزاسیون تافل
۶۹	۴-۷-۷-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر خواص پوشش
۶۹	۴-۷-۱-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر بافت پوشش
۷۰	۴-۷-۲-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر اندازه اسپنکل‌ها
۷۱	۴-۷-۳-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر مقاومت خوردگی
۷۳	۴-۷-۴-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر زبری پوشش
۷۳	۴-۷-۵-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر ساختار پوشش

۱۰۳

فصل پنجم : بحث و تحلیل یافته‌ها

۷۵	
۷۵	۵-۱-تاثیر پارامترهای تولید بر پوشش
۷۵	۵-۱-۱-تاثیر عناصر آلیاژی بر ضخامت لایه‌های آلیاژی
۷۶	۵-۱-۲-تاثیر ضخامت پوشش بر ضخامت لایه‌های آلیاژی، بافت و مقاومت خوردگی
۷۹	۵-۱-۳-بررسی افزایش ضخامت ورق فولادی بر ضخامت لایه‌های آلیاژی
۸۰	۵-۱-۴-تاثیر عناصر آلیاژی بر بافت
۸۱	۵-۱-۵-تاثیر عناصر آلیاژی بر مورفولوژی پوشش گالوانیزه گرم
۸۵	۵-۲-مقاومت خوردگی پوشش
۸۵	۵-۲-۱-تاثیر ضخامت لایه‌های آلیاژی بر مقاومت خوردگی
۸۶	۵-۲-۲-تاثیر بافت بر مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه گرم
۸۸	۵-۲-۳-تاثیر مورفولوژی پوشش بر مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه گرم
۹۰	۵-۲-۴-تاثیر زبری پوشش بر مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه گرم
۹۲	۵-۲-۵-تاثیر تغییرات نیروی عملیات نورد پوسته‌ای بر مقاومت خوردگی

فصل ششم : نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۹۵	۶-۱-نتیجه‌گیری
۹۵	۶-۲-پیشنهادات

۹۶

۹۷

مراجع

چکیده

در این پژوهش تاثیر عوامل فرایند گالوانیزه بر ضخامت لایه‌های آلیاژی و رفتار خوردگی پوشش گالوانیزه گرم بررسی شده است. بدین منظور ترکیب حمام گالوانیزه شامل سرب حمام گالوانیزه بین ۰/۰۲ تا ۰/۰۶۵ درصد وزنی و آنتیموان حمام بین ۰/۰۰۶ تا ۰/۰۱۸ درصد وزنی تغییر داده شد. بررسی مورفولوژی سطح و ضخامت لایه‌های آلیاژی به کمک میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی انجام شد. به منظور شناسایی لایه‌های آلیاژی از آنالیز EDS استفاده شد. تغییرات بافت پوشش با استفاده از روش پراش پرتو ایکس و مقاومت خوردگی با استفاده از دو آزمون پاشش نمک و پلاریزاسیون تافل انجام شد. تاثیر پارامترهای دیگری نظیر ضخامت پوشش و ضخامت زیرلایه بر بافت، رفتار خوردگی و ضخامت لایه‌های آلیاژی بررسی شد. تاثیر تغییرات نیروی غلتک فرایند نورد پوسته‌ای بر بافت و رفتار خوردگی پوشش‌های گالوانیزه نیز مطالعه شد.

نتایج نشان می‌دهد که افزایش سرب حمام گالوانیزه افزایش ضخامت لایه آلیاژی گاما را به همراه دارد. افزایش آنتیموان حمام گالوانیزه تاثیری بر ضخامت لایه آلیاژی گاما ندارد. تغییرات ضخامت لایه آلیاژی انا مستقل از تغییرات ترکیب شیمیایی حمام است. افزایش ضخامت کل پوشش افزایش ضخامت لایه‌های آلیاژی گاما و اتا در پی دارد. با افزایش سرب و آنتیموان حمام گالوانیزه مقاومت خوردگی پوشش کاهش یافته و چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد. نتایج آزمون بافت بیانگر این مطلب بود که با افزایش آنتیموان حمام گالوانیزه شدت نسبی بافت صفحات قاعده کاهش می‌یابد. با بررسی اثرات نورد پوسته‌ای بر پوشش گالوانیزه مشخص شد که با افزایش نیروی نورد غلتک نورد پوسته‌ای ضریب بافت صفحات قاعده و مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه کاهش یافته و زبری پوشش روند صعودی داشته است. کاهش ضریب بافت صفحات قاعده افزایش ضریب بافت صفحات منشوری را به همراه دارد که این خود از دلایل کاهش مقاومت خوردگی است. افزایش نیروی نورد غلتک نورد پوسته‌ای باعث ایجاد و گسترش میکروتَرَک‌هایی در ساختار پوشش می‌گردد. افزایش هرچه بیشتر این ترک‌ها باعث آسانتر شدن دستیابی محیط خورنده به فولاد زیرلایه می‌شود و مقاومت خوردگی پوشش را کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

گالوانیزه گرم، مقاومت خوردگی، آزمون پلاریزاسیون تافل، بافت، عملیات نورد پوسته‌ای

فصل اول

مقدمه

فرایند گالوانیزه کردن به روش غوطه‌وری گرم یکی از شناخته‌شده‌ترین روش‌های متداول مورد استفاده برای حفاظت ورق‌های فولادی نورد سرد شده در برابر خوردگی می‌باشد. اصول کلی کار از ۲۰۰ سال پیش تاکنون تغییری نکرده است اما تحقیقات دامنه‌دار علمی سبب شده است که فرایند گالوانیزه از نظر کنترل عملیات و کیفیت محصول توسعه زیادی داشته باشد. به علت همین پژوهش‌های گسترده است که فرایندهای گالوانیزه ساده و آلیاژی به صورت گسترده در تمامی جهان برای محصولات فولادی به کار می‌رود.

پوشش روی بدست آمده در این فرایند مجموعه‌ای ناهمگن از ترکیبات بین‌فلزی و آلیاژی است که خواص مکانیکی کاملاً متفاوتی دارند. به عبارت دیگر پوشش روی ترکیبی متشکل از پوشش فلزی متصل به زیرلایه فولادی توسط فازهای بین‌فلزی ترد می‌باشد. در طول فرایند شکل‌دهی گسترش میکروترک‌های موجود در پوشش می‌تواند منجر به شکست گردد.

فولاد گالوانیزه به دلیل مقاومت خوب در برابر خوردگی کاربرد وسیعی دارد. پوشش روی به دو روش ورق فولادی را از خوردگی دور نگاه می‌دارد، ایجاد مانع در برابر هجوم ماده خورنده و حفاظت کاتدی.

بافت و ضخامت لایه‌های آلیاژی تاثیر شگرفی بر مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی این پوشش‌ها دارند. این دو عامل نیز خود تابع عوامل خارجی و پارامترهای تولید هستند. پارامترهایی مانند ترکیب شیمیایی حمام گالوانیزه، ضخامت کلی پوشش، ضخامت ورق زیرلایه، دمای حمام و ... بر بافت و ضخامت لایه‌های آلیاژی موثرند.

عناصر آلیاژی موجود در حمام گالوانیزه بر خواص پوشش گالوانیزه اثر گذار هستند. در این میان می توان گفت تاثیرات سرب، آلومینیوم و آنتیموان بیشتر مورد توجه پژوهشگران بوده است.

سرب با تاثیر بر بافت و مورفولوژی پوشش، ضخامت لایه های آلیاژی و خواص خوردگی پوشش را متاثر می سازد و افزایش سرب در حمام گالوانیزه مقاومت خوردگی پوشش را کاهش می دهد. آلومینیوم موجود در حمام گالوانیزه با آهن موجود در حمام واکنش داده و باعث تشکیل یک لایه ممانعت کننده می گردد. این لایه ممانعت کننده نیز به نوبه خود با ایجاد تاخیر در واکنش میان آهن - روی از تشکیل لایه های آلیاژی جلوگیری می کند. البته لازم به ذکر است که تشکیل این لایه ممانعت کننده تابع شرایط خاصی است. آنتیموان حمام گالوانیزه نیز با ایجاد تغییرات گسترده در بافت و مورفولوژی پوشش گالوانیزه باعث تغییر رفتار خوردگی پوشش می گردد. همچنین افزایش آنتیموان حمام گالوانیزه کاهش مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه را در پی دارد.

در تحقیقات گذشته حضور چند لایه بین فلزی با ضخامت های متفاوت در پوشش های گالوانیزه گرم شناسایی شد. که در میان آنها لایه آلیاژی گاما تاثیر بیشتری روی خواص پوشش دارد. افزایش ضخامت این لایه آلیاژی باعث کاهش مقاومت خوردگی و خواص شکل پذیری فولاد گالوانیزه می گردد. افزایش ضخامت لایه های دلتا و زتا نیز خواص خوردگی پوشش را متاثر می سازند. افزایش ضخامت لایه دلتا علاوه بر کاهش مقاومت خوردگی، به علت وجود ترک های بیشمار در ساختار باعث کاهش شکل پذیری نیز می گردد. با این حال، تاثیر حضور و ضخامت هر یک از این لایه ها بر خواص فولاد گالوانیزه به طور کامل مشخص نشده است.

در این پایان نامه با بررسی اثر ترکیب شیمیایی حمام گالوانیزه به ویژه عنصر آنتیموان بر بافت و ضخامت لایه های آلیاژی و رابطه آن با مقاومت خوردگی پوشش تلاش شده است تا رفتار خوردگی پوشش گالوانیزه با توجه به وضعیت لایه ها مورد بررسی قرار گیرد. علاوه بر بررسی نقش آنتیموان، تاثیر سرب بر ضخامت لایه های آلیاژی، مورفولوژی پوشش گالوانیزه، زبری پوشش و مقاومت خوردگی ارزیابی شده است.

فصل دوم

مروری بر منابع

تاریخچه

تاریخ ثبت شده فرآیند گالوانیزه به سال ۱۷۴۲ میلادی بر می‌گردد، یعنی زمانی که یک شیمیدان فرانسوی به نام ملوین، روش پوشش‌دهی آهن با غوطه‌وری آن در مذاب روی را، در آکادمی رویال فرانسه ارائه داد. در سال ۱۸۳۶ میلادی، دیگر شیمیدان فرانسوی به نام سورل، اختراع پوشش‌دهی آهن را پس از شستشو در اسید سولفوریک ۹٪ و فلاکس‌زنی در کلرید آمونیوم، ثبت کرد. در سال ۱۸۳۷ میلادی هم اختراع مشابهی در انگلستان به ثبت رسید. این دو اختراع اخیر را می‌توان، نتیجه کشف بسیار مهم گالوانی و ولتا دانست که جریان الکتریسیته را از تماس دو فلز نامشابه تولید کردند. در باتری ولتا مشاهده می‌شد که یکی از دو فلز، در برابر اکسیداسیون محافظت می‌شد.

با ثبت این اختراع، کاربرد آن شروع شد و به سرعت گسترش یافت. به طوری که در سال ۱۸۵۰ میلادی، یعنی پس از گذشت کمتر از ۱۰ سال، صنایع گالوانیزه انگلیس، ۱۰۰۰۰ تن روی در سال را برای حفاظت از فولاد به کار بردند. در سال ۱۹۳۶ میلادی در ایالات متحده، برای اولین بار گالوانیزه پیوسته ورق به کار گرفته شد. در سال ۱۹۸۵ میلادی در حدود ۶۵ میلیون تن ورق فولادی به روش گالوانیزه پیوسته، پوشش‌دهی شد. امروز گالوانیزه گرم به روش‌های مختلف و با حجم وسیعی در سراسر دنیا استفاده می‌شود.

گالوانیزه کردن به روش غوطه‌وری گرم به عنوان یک روش تجاری موفق و ارزان قیمت در دنیا برای حفاظت ورق‌های فولادی در برابر خوردگی استفاده می‌شود. دامنه پژوهش‌های گسترده در این مقوله باعث شده است که فرآیند گالوانیزه، یک روش کنترل شده باشد. امروزه، بطور کلی سه روش رسوب‌گذاری برای روی وجود دارد که عبارتند از: گالوانیزه کردن به روش غوطه‌وری گرم، گالوانیزه کردن الکتریکی و پاشش حرارتی. در این پژوهش به روش گالوانیزه کردن به طریق غوطه‌وری گرم در یک فرآیند پیوسته پرداخته شده است. این روش یکی از متداول‌ترین راه‌های حفاظت ورق‌های فولادی کربنی نورد سرد شده فولادی کدر برابر خوردگی است. در ادامه ضمن بررسی فرآیند گالوانیزه گرم پیوسته و ویژگی‌های پوشش

به دست آمده، به خواص مکانیکی، مقاومت به خوردگی و رفتار تریبولوژیکی این پوشش‌ها نیز پرداخته شده است.

۲-۱- خواص فلز روی

روی یکی از فلزات بسیار پر مصرف با رنگ نقره‌ای متمایل به خاکستری می‌باشد که دارای نقطه ذوب نسبتاً پایین ۴۱۹/۵، دمای جوش ۹۰۷ درجه سانتیگراد است. روی دارای شبکه کریستالی هگزاگونال می‌باشد. استحکام و سختی روی بیش از قلع و سرب و اندکی از آلومینیوم و مس کمتر است. روی خالص به علت مقاومت به خزش کم در کاربردهایی که باید تحت تنش قرار گیرد استفاده نمی‌شود. این فلز پس از تغییر شکل به سرعت در دمای اتاق دچار تبلور مجدد می‌شود. از این رو در این دما نمی‌توان آن را کار سرد نمود. با آلیاژ کردن می‌توان دمای تبلور مجدد و مقاومت به خزش روی را افزایش داد [۱].

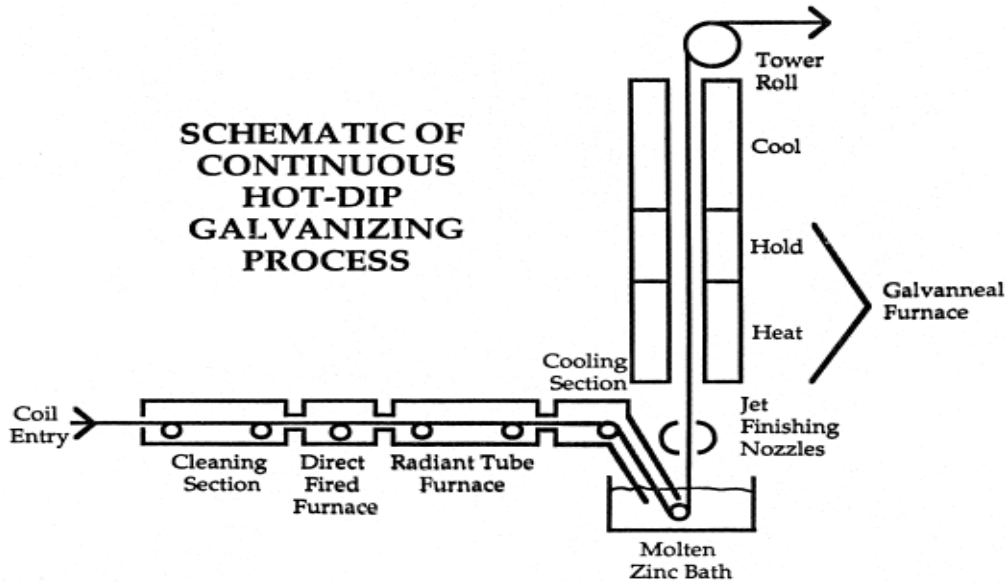
سیستم‌های سه جزئی و چهار جزئی آلیاژهای روی با نیکل، منیزیم، تیتانیوم، کبالت و کادمیوم دارای اهمیت تجاری می‌باشد. خواص الکتروشیمیایی روی مهمترین دلیل برای استفاده از این فلز می‌باشد. این خواص شامل قرارگیری روی در منطقه نسبتاً فعال سری نیروی محرکه الکتریکی، سینتیک سریع و رورسیبل انحلال / جذب، فرایتنسیل زیاد برای احیاء هیدروژن و تشکیل فیلم محافظ در محلول‌های خنثی و قلیایی می‌باشد. پتانسیل استاندارد احیاء روی در سری نیروی محرکه الکتروشیمیایی ۰/۳۱۵ ولت نسبت به آهن منفی‌تر است [۲].

۲-۲- فرایند گالوانیزه گرم پیوسته

فرایند گالوانیزه کردن به روش غوطه‌وری گرم یکی از شناخته‌شده‌ترین روش‌های متداول مورد استفاده برای حفاظت ورق‌های فولادی نورد سرد شده در برابر خوردگی می‌باشد [۳-۴]. این روش شامل اعمال یک لایه روی بر سطح فولاد به وسیله غوطه‌ور کردن آن در حمام روی با دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. به صورت صنعتی، دو روش برای فرایند پیوسته گالوانیزه وجود دارد. در روش اول که به نام فرایند سندزیمیر^۱ معروف می‌باشد، عملیات حرارتی آنیل قبل از غوطه‌وری در خط تولید، روی ورق فولادی انجام می‌گیرد و میزان غلظت آلومینیوم در حمام بین ۰/۱ تا ۰/۳ درصد وزنی حفظ می‌شود. فرایند دوم با نام کوک نورتمون^۲ شناخته می‌شود که در آن از یک ورق فولادی که قبلاً آنیل شده است، در حمام با غلظت آلومینیوم کمتر از ۰/۱ درصد وزنی استفاده می‌شود. در خطوط گالوانیزه پیوسته روش اول بیشتر مورد توجه است [۳]. اثر متغیرهای مختلف در هر فرایند بر مورفولوژی و ضخامت نهایی پوشش متفاوت است.

¹ Sendzimir (SZ)

² Cook-Nortemon (CN)



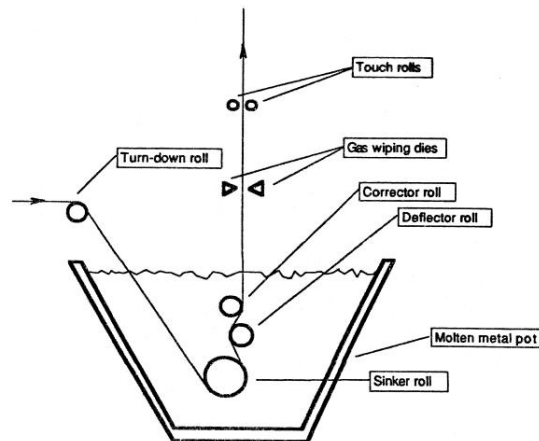
شکل ۱-۲- شماتیک کلی فرایند گالوانیزه گرم [۳].

در روش سندزیمیر، ابتدا ورق به وسیله عملیات اولیه تمیزکاری از چربی‌ها، ذرات جامد، کربن سطحی و براده‌های آهن که پس از فرایند نورد سرد و یا عملیات‌های پیشین روی سطح ورق باقی‌مانده است پاکسازی می‌شود تا علاوه بر افزایش چسبندگی پوشش، از آلوده کردن حمام مذاب به ویژه در اثر ورود ذرات آهن جلوگیری شود افزایش حضور آهن باعث کاهش تاثیر آلومینیوم در تشکیل لایه ممانعت‌کننده می‌شود. در خطوط جدید و پیشرفته از یک سیستم برسکاری قلیایی و مرحله تمیزکاری الکترولیتی با مزایای عملیات احیای مستقیم استفاده می‌شود. در بخش پاشش مواد قلیایی و برسکاری از هیدروکسید سدیم با غلظت بین ۱/۵ تا ۲/۵ درصد برای پاکسازی آلودگی‌های جامد به وسیله شستشو و برسکاری سطح فولاد استفاده می‌شود. بعد از آن، در مرحله پاکسازی الکترولیتی، آلودگی‌هایی که چسبندگی زیادی به سطح ورق دارند حذف می‌شوند. با هیدرولیز کردن آب، مولکول‌های هیدروژن و اکسیژن در سطح ورق آزاد شده و با ایجاد اثر حیایی باعث موثرتر شدن پاکسازی آلودگی‌های باقی‌مانده در سطح ورق می‌گردد. سپس ورق از یک محفظه بزرگ با فشار پایین همراه با دمش هوا عبور می‌کند تا رطوبت از ورق حذف گردد و از اکسیداسیون جلوگیری شود [۳]. در روش سندزیمیر ورق فولادی بعد از پاکسازی اولیه، وارد بخش پاکسازی اصلی می‌گردد. در شکل ۱-۲ بخش‌های مختلف خط گالوانیزه گرم پیوسته که دارای بخش آنیل به صورت همزمان می‌باشد، نشان داده شده است [۴].

در بخش پاکسازی اصلی از اتمسفر احیایی حاوی ترکیبی از گازهای نیتروژن و هیدروژن در دمای ۵۰۰ تا ۷۶۰ درجه سانتیگراد برای کاهش آلودگی‌های سطحی آلی باقی‌مانده و اکسیدهای سطحی استفاده می‌شود و وجود این اکسیدها باعث کاهش چسبندگی پوشش به سطح ورق می‌گردد و کاهش چسبندگی پوشش مشکلات زیادی را در حین شکل‌دادن ورق ایجاد می‌کند. با توجه به عملیات نورد سرد انجام شده قبل از گالوانیزه گرم، سطح ایجاد شده روی ورق از اکسیدهای آهن پوشیده شده است که در این مرحله کاملاً احیا می‌گردند. با این حال ممکن است بخشی از عناصر آلیاژی که میل به اکسیداسیون زیادی دارند مانند

منگنز، سیلیسیم، آلومینیوم، وانادیم و تیتانیم نیز در سطح زیر لایه اکسید شوند [۳]. اکسید شدن این عناصر در زیر لایه باعث تشکیل یک لایه اکسیدی داخلی می‌گردد که این لایه اکسیدی یک مانع فیزیکی برای تشکیل پوشش گالوانیزه است. یکی دیگر از تاثیرات این لایه اکسیدی رسوبگذاری نامنظم پوشش روی است [۵]. با توجه به کاربرد گسترده ورق‌های گالوانیزه گرم در صنعت خودروسازی و نیاز به شکل‌پذیری مناسب این فولادها، معمولاً دمای آنیل ورق فولادی نورد سرد شده بالاتر از دمای تبلور مجدد آن، که در حدود ۷۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، انتخاب می‌گردد. البته در مواردی که نیاز به فولاد با استحکام بالا باشد، می‌توان عملیات آنیل را در دمای پایین‌تر و بدون تبلور مجدد انجام داد [۴].

پس از مرحله آنیل ورق فولادی وارد پاتیل حاوی فلز مذاب پوشش‌دهی می‌شود که به اصطلاح حمام گالوانیزه یا حمام روی نامیده می‌شود. نمایی از این حمام در شکل ۳-۲ نشان داده شده است [۳-۴]. حمام‌های پوشش‌دهی در ابتدا به وسیله شعله گاز گرم می‌شدند اما پاتیل‌های جدید فولادی که با نسوزهای سرامیکی آسترکشی و عایق شده‌اند، به وسیله القای الکتریکی گرم می‌شوند. بیشتر تجهیزات داخل حمام مانند غلطک‌ها، یاتاقان‌ها و بخش‌های نگهدارنده معمولاً از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ یا از آلیاژهای مشابه آن ساخته می‌شوند تا در برابر فلز مذاب مقاوم باشند.



شکل ۲-۲- بوتله مذاب حاوی فلز پوشش و قسمت‌های مربوط به آن [۳].

در هنگام ورود ورق فولادی به حمام، عملیات پوشش‌دهی آغاز می‌شود. در مرحله پوشش‌دهی، لایه‌ای از پوشش مذاب به سطح می‌چسبد. ضخامت لایه مذاب با عبور ورق از میان قالب‌های خشک‌کن همراه با دمش گاز که باعث حذف فلز پوشش داده شده اضافه با جریان گاز می‌شود، کنترل می‌گردد. ضخامت پوشش به وسیله ابعاد و شکل خشک‌کن، سرعت دمش گاز و فاصله بین قالب خشک‌کن و ورق تعیین می‌گردد. گاز می‌تواند بخار، هوا یا نیتروژن باشد. از ابزارهای اندازه‌گیری دقیق و پیشرفته مانند اشعه ایکس برای نظارت بر ضخامت واقعی پوشش و همچنین تنظیم سریع برای تولید در برخی از خطوط پیشرفته استفاده می‌گردد [۳].

۲-۳- ویژگی‌های پوشش گالوانیزه ایجاد شده به روش غوطه‌وری گرم

پوشش ایجاد شده در روش غوطه‌وری گرم می‌تواند پوششی با ضخامت ۱۰ تا ۵۰ میکرومتر باشد. با توجه به ترکیب حمام و ترکیب فولاد، تعدادی از ترکیبات بین فلزی روی - آهن به بصورت لایه‌ای روی زیرلایه تشکیل می‌شود [۳ و ۶]. پیش از بررسی اثرات ترکیب شیمیایی، باید واکنش‌های میان آهن - روی مطالعه و بررسی گردند.

فازهای اصلی ایجاد شده بر حسب زمان غوطه‌وری به ترتیب زتا (ζ)، دلتا (δ)، گاما ۱ (Γ_1) و گاما (Γ) می‌باشند. خصوصیات این فازها در جدول ۲-۱ ارائه شده است. در ادامه فازهای بین فلزی ایجاد شده در پوشش‌های گالوانیزه گرم به ترتیب افزایش مقدار آهن بررسی می‌گردد.

جدول ۲-۱- ویژگی‌های فازهای موجود در دیاگرام فازی آهن - روی [۳].

Phases	Formula	Crystal structure	VHN (25 mg) [20]	VHN (25 g) [27]
α Fe	Fe(Zn)	BCC	104	86
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	BCC	326	-
Γ_1	Fe ₅ Zn ₂₁	FCC	505	-
δ	FeZn ₁₀	Hexagonal	358	273
ζ	FeZn ₁₃	Monoclinic	208	118
η Zn	Zn(Fe)	HCP	52	41

با توجه به جدول بالا مشاهده می‌شود که با افزایش درصد آهن موجود در پوشش ساختار کریستالی لایه‌ها و همچنین سختی آنها تغییر می‌کند. حال به بررسی فازهای تشکیل شده روی زیرلایه بعد از غوطه‌وری می‌پردازیم [۳].

فاز اتا (η)

این فاز لایه اول پوشش را تشکیل می‌دهد و تقریباً روی خالص است و در میان سایر لایه‌ها از سختی کمتری برخوردار است. از نظر رفتار خوردگی نیز این لایه به عنوان اولین لایه در تماس با محیط خورنده از اهمیت زیادی برخوردار است.

فاز زتا (ζ)

فاز زتا FeZn₁₃ حاوی حدود ۶-۵ درصد وزنی آهن است. این فاز در اثر واکنش پری تکتیک بین فاز دلتا و روی مذاب در دمای حدود ۵۳۰°C تشکیل می‌شود.

فاز دلتا (δ)

این فاز با ترکیب FeZn₁₀ دارای میزان ۱۱/۵-۱۷ درصد آهن و شبکه کریستالی هگزاگونال است. این فاز در اثر واکنش پری تکتیک بین گاما و مذاب در ۶۶۵°C ایجاد می‌شود.

فاز گاما ۱ (γ_1)

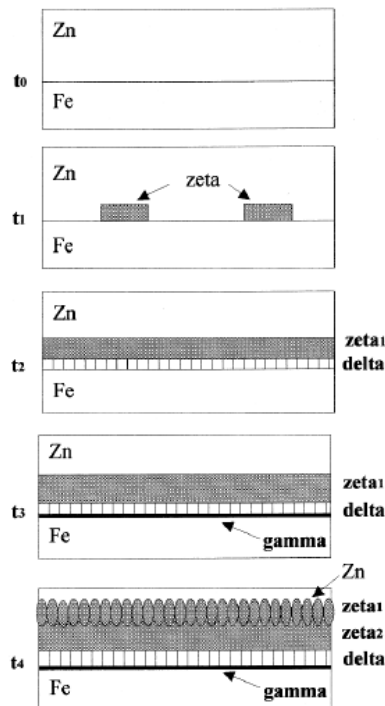
این فاز با ترکیب Fe_5Zn_{21} دارای ساختار FCC با $19/5-17$ درصد آهن در دمای $450^\circ C$ می‌باشد و در نتیجه واکنش پری‌یوتکتیک بین فاز گاما و فاز دلتا در دمای حدود $550^\circ C$ تشکیل می‌شود. این فاز به صورت یک لایه پیوسته بین لایه‌های گاما و دلتا مشاهده می‌شود و می‌توان آنرا از طریق گرم کردن در دماهای پایین در طول مدت زمان طولانی ایجاد کرد. این فاز بالاترین ریز سختی را دارد.

فاز گاما (γ)

فاز گاما $Fe_{10}Zn_5$ با ساختار کریستالی bcc حاوی $28-23/5$ درصد آهن در دمای $450^\circ C$ می‌باشد و در نتیجه واکنش پری‌تکتیک بین آهن α و مذاب روی در دمای $782^\circ C$ تشکیل می‌شود.

۲-۳-۱- مکانیزم تشکیل فازهای آهن - روی در پوشش گالوانیزه گرم

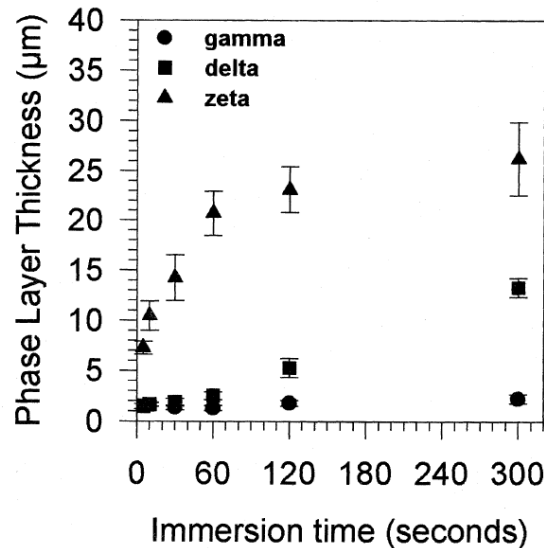
بر اساس نمودار فازی آهن - روی، پس از ورود و غوطه‌وری آهن در روی مذاب در دمای گالوانیزه کردن این لایه‌ها باید تشکیل شوند. آهن α غنی از روی، فاز لایه‌ای γ ، فاز لایه‌ای γ_1 ، فاز لایه‌ای δ و فاز لایه‌ای ζ ، فاز لایه‌ای η . با این حال، ترتیب جوانه‌زنی فازهای آهن - روی که روی فصل مشترک تشکیل می‌شوند بصورت زیر است (۱) فاز لایه‌ای ζ ، سپس (۲) فاز لایه‌ای δ و بعد از مدتی تاخیر (۳) فاز لایه‌ای Γ می‌باشد. از آنجا که فاز لایه‌ای گاما بسیار کوچک است، نمی‌توان به وسیله میکروسکوپ نوری فازهای γ و γ_1 را تشخیص داد در برخی از بررسی‌های جدیدتر این دو فاز را یکسان در نظر می‌گیرند. در شکل ۲-۵ پیدایش لایه‌های آلیاژی آهن - روی به صورت شماتیکی نشان داده شده است [۳].



شکل ۲-۳- مراحل تشکیل لایه فازی آهن - روی [۳].

۲-۳-۲- سینتیک واکنش و رشد فازهای آهن - روی

با توجه به دمای حمام گالوانیزه و زمان ماندگاری ورق در حمام، هر یک از فازهای ایجاد شده در پوشش گالوانیزه سینتیک رشد متفاوتی دارند که این تفاوت بر سینتیک رشد کل پوشش تاثیر می‌گذارد. به عنوان مثال در شکل ۲-۴ سینتیک رشد هر یک از فازها بر حسب زمان ماندگاری ورق در حمام از لحظه فرو رفتن تا لحظه ۳۰۰ ثانیه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. دیده می‌شود که رشد فاز زتا در ابتدا بسیار سریع است و به تدریج آرام می‌شود اما فاز دلتا سرعت رشد نسبتاً آرامی دارد که با افزایش زمان، رشد این فاز نیز شتاب می‌گیرد. با افزایش بیشتر زمان و ماندگاری بیشتر ورق در حمام گالوانیزه رشد فاز گاما آغاز شده و به حداکثر مقدار خود می‌رسد. بررسی‌های دیگر نشان می‌دهد که به طور کلی فاز گاما به سمت زیرلایه حرکت می‌کند، در حالی که فاز زتا به سمت مذاب روی در حرکت است و فاز دلتا در هر دو جهت، اما بیشتر به سمت مذاب روی گسترش می‌یابد. تمام این استحالها از نفوذ روی به سمت زیرلایه فولادی پیروی می‌کند. با این حال آهن نیز به سمت مذاب روی نفوذ می‌کند که نرخ بسیار آرامی دارد [۳].



شکل ۲-۴- رشد جداگانه لایه های فازی مختلف بر روی زیرلایه فولادی غوطه‌ور در ۴۵۰ درجه سانتیگراد [۳].

برای ارزیابی سینتیک رشد لایه‌های آلیاژی آهن - روی، معمولاً از معادله رشد قانون توانی برای تفسیر اطلاعات نرخ رشد به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$Y = kt^n \quad (1-2)$$

که در آن Y رشد ضخامت لایه، K ثابت نرخ رشد، t زمان واکنش و n ثابت زمانی برای نرخ رشد است. در رابطه بالا مقدار n بیانگر نوع سینتیک کنترل کننده رشد لایه مورد نظر می‌باشد. به عنوان مثال مقدار ۰/۵ برای n نشان‌دهنده رشد نفوذی سهمی‌وار و مقدار ۱ بیانگر سینتیک خطی با کنترل فصل مشترک می‌باشد. بررسی‌های زیادی روی زیرلایه‌های فولادی با زمان غوطه‌وری طولانی انجام گرفته است که با شرایط فرایند پیوسته گالوانیزه گرم سازگار نمی‌باشد. با این حال نتایج نشان می‌دهد که در محدوده پایین تر رشد سهمی‌وار، مقادیر

n برای دلتا و کل رشد لایه به سمت ۰/۵ می‌رود. مقادیر n برای زتا و گاما پایین‌تر و به ترتیب در حدود ۰/۳۵ و ۰/۲۵ می‌باشد. در بررسی‌های جدید با زمان غوطه‌وری کوتاه تا ۳۰۰ ثانیه در ۴۵۰ درجه سانتیگراد مشخص شد که نتایج با کارهای قبلی تطابق نزدیکی دارد. تنها اختلاف مهم در مقدار n برای کل لایه به دست آمد. با این حال، سرعت رشد کل باید متأثر از سرعت رشد لایه آلیاژی تعیین‌کننده در کل پوشش باشد. برای زمان‌های کوتاه، کمتر از ۳۰۰ ثانیه، لایه زتا تعیین‌کننده مورفولوژی پوشش است، در حالی که برای زمان‌های طولانی، فاز دلتا تعیین‌کننده ساختار پوشش است. البته علاوه بر زمان غوطه‌وری، باید به تاثیر دمای حمام، عناصر محلول در زیرلایه و همچنین ترکیب شیمیایی زیرلایه بر سینتیک رشد لایه پوشش نیز توجه شود [۳].

جدول ۲-۲- مقادیر n برای رشد هر فاز [۳].

Alloy layer	n value
Gamma (Γ)	0.24 ± 0.06
Delta (δ)	0.51 ± 0.11
Zeta (ζ)	0.32 ± 0.03
Total	0.35 ± 0.02

۲-۴- تاثیر پارامترهای تولید بر پوشش گالوانیزه گرم

با افزایش مصرف ورق‌های گالوانیزه گرم در بازار خصوصاً در بخش لوازم خانگی و صنعت خودروسازی، محصول تولید شده باید دارای خواص متالورژیکی مناسب باشد تا بتواند نقش مناسبی در این صنایع داشته باشد. توجه به تولید محصول گالوانیزه گرم با ظاهر سطحی یکنواخت، شکل‌پذیری، جوش‌پذیری، رنگ‌پذیری و مقاومت خوردگی مناسب باعث استفاده از عناصر مختلف آلیاژی در حمام گالوانیزه برای دستیابی به این خواص شده است [۷]. علاوه بر تاثیر مستقیم میزان عناصر آلیاژی موجود در حمام بر مورفولوژی پوشش، پارامترهایی مانند ترکیب شیمیایی فلز پایه، دمای حمام، زمان غوطه‌وری، مورفولوژی لایه‌های پوشش و شرایط خشک‌کن نیز بر مورفولوژی پوشش تاثیر گذار می‌باشند [۴]. در ادامه به تاثیر بعضی از این پارامترها بر مورفولوژی پوشش اشاره شده است.

۲-۴-۱- ترکیب شیمیایی حمام گالوانیزه

در فرآیند گالوانیزه کردن فولاد به روش غوطه‌وری گرم، حضور عناصر آلیاژی در حمام گالوانیزه اثرات زیادی بر ساختار پوشش و خواص آن می‌گذارد. اضافه کردن مقدار کمی از عناصر آلیاژی (بیش از ۰/۰۵ درصد) ممکن است باعث تغییرات زیاد در ظاهر و فعالیت سطحی پوشش گردد [۷، ۸]. آلومینیوم، آنتیموان، مس، کادمیوم، سرب و قلع از مهمترین عناصر آلیاژی موثر بر خواص پوشش گالوانیزه در حمام روی می‌باشند.