

## مروری بر مشخصه‌های ریزساختاری، مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی پوشش‌های گالوالوم

فاطمه بانشی<sup>۱</sup>، دکتر مهدی علی‌زاده، دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده، دانشگاه صنعتی اصفهان

### چکیده

در این مقاله مروری، کیفیت مذاب مورد استفاده در پوشش‌های ساده و آلیاژی روی، با تأکید بر پوشش آلومینیوم-روی، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند. حمام گالوالوم با ترکیب 55% Al-Zn-Si و دمای  $600^{\circ}\text{C}$  و حمام گالوانیزه ساده با ترکیب 1.10% Zn و دمای  $450^{\circ}\text{C}$  طی فرایند غوطه‌وری به‌طور پیوسته بر ورق فولاد کربنی به‌عنوان پوشش اعمال می‌گردند. گالوالوم به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر دوام بالا و مقاومت در برابر خوردگی، زیبایی ظاهری با اسپنگل‌های ریز، مقاومت در برابر دما و انعکاس حرارت به‌دلیل حضور آلومینیوم، سطح محافظ بدون نیاز به کرومات، عدم تغییر رنگ در دمای بالا و حین جوشکاری و نیز سبک بودن، نسبت به گالوانیزه برتری دارد و استفاده از آن در برخی کاربردها ترجیح داده می‌شود. حضور دو عنصر مقاوم به خوردگی روی و آلومینیوم در آلیاژ گالوالوم سبب شده است که این پوشش به‌عنوان برترین پوشش مقاوم به خوردگی برای ورق‌های فولادی مطرح باشد. در گزارش حاضر، در ابتدا پوشش‌های بر پایه روی به‌طور کلی معرفی گردیده‌اند و سپس مکانیزم تشکیل هر پوشش مورد بررسی قرار داده شده است. پس از ذکر موارد تأثیرگذار بر حمام پوشش‌دهی و در نتیجه کیفیت پوشش، خواص و کاربرد این نوع پوشش‌ها مورد مقایسه و ارزیابی قرار داده شدند.

**کلمات کلیدی:** گالوالوم، گالوانیزه، غوطه‌وری داغ، اسپنگل.

<sup>1</sup> F.baneshi@ma.iut.ac.ir

خواص مطلوب ورق‌های فولادی نظیر استحکام، شکل‌پذیری، قابلیت جوشکاری، قیمت و تنوع محصولات موجب شده است که جایگاهی بی‌رقیب در لوازم خانگی و تجهیزات صنعتی بیابند. از سوی دیگر، موضوع واکنش محیط با آهن که منجر به زنگ زدن یا در حالت کلی‌تر خوردگی فلز می‌شود، حفاظت آلیاژهای آهنی را در برابر محیط مهاجم ضروری می‌سازد. عدم حفاظت مناسب موجب می‌شود، ابتدا سطح قطعات و سپس قسمت‌های درونی آن‌ها بر اثر خوردگی آسیب دیده و این تخریب منجر به کاهش عمر مؤثر قطعه شود. بنابراین حفاظت ورق‌های فولادی با استفاده از پوششی متناسب با نوع کاربرد و عملکرد آن‌ها ضرورت می‌یابد. ورق گالوانیزه پوششی از فلز روی است که به روش غوطه‌وری داغ<sup>۲</sup> یا آبکاری الکتریکی بر سطح فولاد اعمال می‌شود و علاوه بر تشکیل لایه محافظ، از طریق گالوانیک نیز فولاد را محافظت می‌کند. در فرایند گالوانیزه گرم چندین واکنش شیمیایی اتفاق می‌افتد که منجر به رشد فازهای مختلف بین‌فلزی در لایه فصل مشترک پوشش می‌شوند و به این ترتیب پوشش‌های چندلایه تشکیل می‌گردد؛ واکنش‌هایی که هنگام ورود ورق فولادی به حمام مذاب رخ می‌دهد، عبارت‌اند از: ترشوندگی زیرلایه جامد توسط آلیاژ مذاب، حل شدن فولاد در مذاب، تشکیل لایه بین‌فلزی Al-Zn-Fe روی زیرلایه، انجماد آلیاژ Al-Zn پوشش. انجماد آلیاژ پوشش با سرد شدن نوار در هوا و از سطح آزاد نوار شروع می‌شود و به سمت داخل پیش می‌رود.

اگرچه گالوانیزه معمولی برای بسیاری از مصارف مناسب است، برای برخی کاربردهای مهندسی، پوشش‌های جدیدتری از این خانواده عرضه شده است که در آن‌ها با اصلاح ترکیب شیمیایی و یا عملیات حرارتی به خواص بهتری دست یافته‌اند. ورق‌های گالوانیل، گالفان و گالوالوم<sup>۳</sup> نیز خانواده‌ای از محصولات فولادی با پوشش فلزی را تشکیل می‌دهند. ورق گالوانیل که از آنیل کردن گالوانیزه به دست می‌آید، دارای سطحی مات با سختی بالاتر است و قابلیت رنگ‌پذیری خوبی دارد. از سوی دیگر، پوشش گالفان که با اضافه کردن پنج درصد آلومینیوم به روی حاصل می‌شود، مقاومت خوردگی بالاتری را تجربه می‌کند. در روند توسعه پوشش‌های فلزی، با توجه به خصوصیات مطلوب فلز آلومینیوم در محیط خورنده، پوشش گالوالوم با ترکیبی حدود پنجاه و پنج درصد آلومینیوم معرفی شده است که با ضخامتی کمتر حفاظت طولانی‌تری را تضمین می‌نماید. علاوه بر آن، سطحی براق‌تر با اسپنگل‌های ریز، انعکاس حرارتی بیشتر، مقاومت در برابر گرما و شکل‌پذیری خوبی را به ورق اهدا می‌کند.

در گزارش حاضر به منظور دستیابی به شرایط بهینه فرایندی جهت ایجاد پوشش‌های بر پایه روی، و به ویژه گالوانیزه و گالوالوم، با مشخصات مطلوب، تأثیر عوامل فرایندی پوشش از جمله کیفیت مذاب به لحاظ حضور

<sup>۲</sup> Hot-Dip

<sup>۳</sup> Galvalume

عناصر ناخواسته، اصلاح سازی مذاب، زمان غوطه‌وری، دمای حمام مذاب و ترکیب شیمیایی حمام بر تشکیل نوع ترکیبات بین فلزی در فصل مشترک مورد مطالعه قرار گرفته و خواص کیفی مذاب و پوشش (چسبندگی، ضخامت، مقاومت به خوردگی و خواص تریبولوژی) بررسی می‌شود.

## ۲- مروری بر مطالب

### ۲-۱- معرفی پوشش‌های بر پایه روی

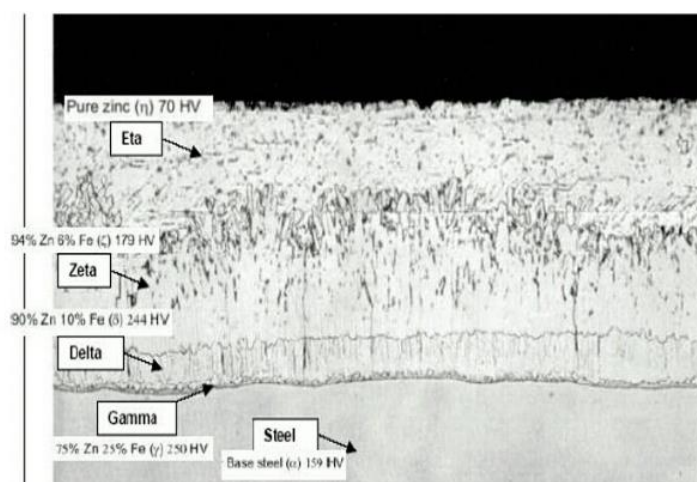
پوشش فلزی روی (Zn) را می‌توان به صورت خالص یا آلیاژی بر سطح فولاد اعمال کرد؛ ورق گالوانیزه که بدین ترتیب بدست می‌آید گسترده‌ترین نوع پوشش صنعتی برای مقابله با خوردگی اتمسفری است. تولید پوشش‌های روی و آلیاژی روی، بر روی فولاد یکی از تکنیک‌های فرایندی بسیار مهم مورد استفاده برای حفاظت اجزاء فولادی در معرض محیط‌های خورنده، هستند. از نقطه نظر تکنولوژیکی، قواعد کلی گالوانیزه از بیش از ۲۰۰ سال پیش بدون تغییر باقی مانده است. هر چند، به دلیل کاربردهای جدید در صنعت اتومبیل و ساختمان، میزان قابل توجهی از تحقیقات جدید در زمینه‌ی فرایند گالوانیزه و نوع جدید پوشش‌های آلیاژی روی انجام شده است. به صورت تجاری، با افزودن آلومینیوم به حمام روی سه نوع مهم از پوشش‌ها، گالوانیزه، گالفان و گالوالوم بدست می‌آید [۱].

### ۲-۱-۱- پوشش‌های ساده روی

فلز روی با تشکیل فیلم سطحی محافظ متشکل از اکسیدها و کربنات‌ها مقاومت خوردگی خوبی دارد و لذا وقتی روی ورق پوشش داده می‌شود، هم به دلیل حضور لایه‌ای محافظ و هم از طریق گالوانیک فولاد را حفاظت می‌نماید. پوشش دهی پیوسته ورق‌های فولادی با یکی از فرایندهای غوطه‌وری داغ یا گالوانیزه الکتریکی (روش الکترولیتی یا سرد) انجام می‌گیرد، در صورتی که برای پوشش دهی قطعات مجزا با فلز روی، علاوه بر این روش‌ها از فلزپاشی و فرایندهای دیگر هم می‌توان استفاده کرد. گالوانیزه تولید شده با روش غوطه‌وری داغ در گستره وسیعی از ضخامت‌های ورق و پوشش تولید می‌شود و همین امر موجب کاربرد وسیع این پوشش در لوازم خانگی، صنعت خودرو و سازه‌های مهندسی شده است [۱].

لایه‌های بین فلزی گالوانیزه گرم به ترتیب از سطح ورق به طرف خارج عبارت‌اند از: لایه گاما ( $Fe_3Zn_{10}$ ) حاوی ۱۸ تا ۳۱٪ آهن، لایه دلتا ( $FeZn_{10}$ ) حاوی ۸ تا ۱۳٪ آهن، لایه زتا ( $FeZn_{13}$ ) حاوی ۶ تا ۷٪ آهن و لایه خارجی اتا که تقریباً روی خالص با حدود ۰/۰۴٪ آهن محلول در آن است (شکل ۱). لایه گاما که در تماس با سطح ورق است و درصد آهن زیادی دارد به دلیل سختی و شکنندگی ذاتی، نامطلوب است زیرا شکل‌پذیری را کاهش

می‌دهد. همچنین مقاومت خوردگی این لایه در مقایسه با دیگر لایه‌ها پایین‌تر بوده و در مجموع برای محصول گالوانیزه نامطلوب به شمار می‌آید. برای کنترل لایه گاما و بهبود خواص آن معمولاً مقداری آلومینیوم (تا ۰/۳ درصد) به حمام گالوانیزه اضافه می‌شود [۲]. افزودن آلومینیوم به حمام مذاب روی از واکنش بین آهن جامد و روی مذاب جلوگیری می‌کند. آلومینیوم باعث تشکیل لایه مانع  $Fe_2Al_5$ ، در فصل مشترک زیرلایه و پوشش می‌شود [۳].



شکل ۱- لایه‌های بین‌فلزی در پوشش گالوانیزه گرم [۲].

پوشش‌های گالوانیزه به علت تنش حرارتی و معیوب شدن از فرایند قبلی مستعد به تشکیل و پیشرفت ترک هستند؛ ترک‌ها در ابتدای لایه فصل مشترک فولاد-پوشش به دلیل تنش‌های حرارتی یافت می‌شوند، و به داخل لایه‌های بیرونی پوشش پیشرفت می‌کنند. در ابتدا، ترک‌ها عمدتاً در داخل لایه دلتا محدود می‌شوند در حالیکه تعدادی از ترک‌ها موفق به پیشرفت در سراسر ضخامت لایه دلتا می‌شوند و به داخل لایه زتا نفوذ می‌کنند. وقتی بار خمشی افزایش بیشتر می‌یابد، ترک‌ها به داخل لایه زتا پیشرفت می‌کنند و سرانجام به فصل مشترک زتا/آتا می‌رسد. شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهند که ترک‌ها در لایه در فرآیند سرمایه‌گذاری حرارتی محبوس می‌شوند، و بعد از اعمال بار خمشی، قبل از رسیدن به لایه آتا در زاویه نزدیک ۴۰ درجه ترک‌ها شروع به پیشرفت در لایه زتا می‌کنند. تجزیه و تحلیل‌ها نشان می‌دهند که فاکتور شدت تنش لایه زتا نسبتاً بالاست. نتایج به بهبود مقاومت شکست مواد پوشش گالوانیزه با افزایش ضخامت لایه زتا اشاره می‌کنند [۴]. تحقیقات اثبات کردند که کاهش لایه فاز دلتا مقاومت به ترک لایه‌های پوشش را بهبود می‌دهد. به علاوه، افزایش ضخامت لایه فاز آتا رشد ترک در لایه‌های بین‌فلزی را به تأخیر می‌اندازد [۶]. در حالت کلی، افزایش ضخامت پوشش بر افزایش قابلیت تخریب دلالت دارد، که با چسبندگی کم پوشش و کاهش قابلیت پوشش روی برای بهبود مقاومت خوردگی، مرتبط است [۵]. این طرح‌های

مناسب برای ضخامت لایه‌ها با کنترل تغییرات پی‌درپی فرایند، شیمی حمام روی و پروتکل‌های گالوانیزه بدست می‌آید [۶].

## ۲-۱-۲- پوشش‌های آلیاژی روی

پوشش‌های روی تقریباً خالص که به روش‌های مختلف ایجاد می‌شوند مقاومت مکانیکی و خوردگی قابل قبولی دارند. اما در سال‌های اخیر، پوشش‌های آلیاژی نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. دلیل این توجه، کاهش هزینه مواد برای ایجاد پوشش به همراه افزایش عمر آن است. افزایش عمر پوشش، موجب کاهش هزینه‌های مربوط به تعمیر و نگهداری پوشش می‌شود [۷]. نخستین آلیاژ روی که به‌طور مشخص مورد استفاده قرار گرفته، آلیاژ روی-آهن بود که به شکل گالوانیل به کار رفت [۷]؛ ورق گالوانیل از آنیل کردن ورق گالوانیزه به‌دست می‌آید. در این فرایند پوشش گالوانیزه معمولی بلافاصله تحت عملیات آنیل در کوره (در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد) قرار می‌گیرد و به این ترتیب به آلیاژ روی-آهن با ترکیب تقریبی 90%Zn-10%Fe تبدیل می‌شود. این پوشش حاوی درصد کمتری آلومینیوم در مقایسه با گالوانیزه معمولی است و آلومینیوم برخلاف گالوانیزه که بیشتر در فصل مشترک پوشش-زیرلایه حضور دارد، به‌طور یکنواخت در پوشش توزیع شده است. تشکیل لایه ترکیبی که توسط نفوذ عناصر کنترل می‌شود به دمای کوره و زمان نگهداری بستگی دارد [۱]. آزمایش‌های انجام شده روی این نوع آلیاژها نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی این آلیاژ به‌ویژه در اتمسفرهای صنعتی اسیدی نسبت به روی خالص حدود ۳۰ درصد بیشتر است [۷].

حضور آلومینیوم در پوشش‌های روی موجب افزایش مقاومت به خوردگی آن‌ها می‌شود اما در برخی مقادیر قدرت حفاظت کاتدی این پوشش‌ها را در زوایا و خراش‌ها کاهش می‌دهد. نوعی از پوشش‌های آلیاژ روی-آلومینیوم، پوشش‌های دارای ۵ درصد آلومینیوم می‌باشند و به نام گالفان شناخته می‌شوند که به آن‌ها مقداری متال-یک مخلوط فلزی طبیعی که بخش اعظم آن را فلزات خاکی نادر سریم و لانتانیم تشکیل داده‌اند- نیز افزوده شده است. قدرت حفاظت کاتدی این آلیاژ در حد روی خالص و مقاومت به خوردگی آن در زمان‌های طولانی، حدود ۲ برابر روی خالص است [۷].

نوع دیگر آلیاژهای روی-آلومینیوم به نام گالوالوم شناخته می‌شود. گالوالوم در سال ۱۹۶۲ به وسیله انجمن مهندسی بین‌المللی بتلهم<sup>۴</sup> به ثبت رسید و اولین تولید تجاری آن در سال ۱۹۷۲ شروع شد. پوشش گالوالوم دارای ۵۵٪ آلومینیوم، ۴۳/۵٪ روی، ۱/۵٪ سیلیسیم و مقادیر خیلی کمی از عناصر دیگر است [۸]. این نوع پوشش با فرایند غوطه‌وری داغ تولید می‌شود و سیلیسیم به عنوان ذرات جامد یا آلیاژساز<sup>۵</sup> به آن افزوده می‌شود. مورفولوژی

<sup>۴</sup> Bethlehem

<sup>۵</sup> Master

ذرات سیلیسیم نامنظم و سوزنی شکل است و معمولاً در مناطق بین دندریتی لایه بین فلزی یافت می‌شود؛ به دلیل اندازه و توزیع ذرات بین فلزی، به‌طور رایج در حین فرایند خمش ترک‌هایی از این ذرات آغاز می‌شود. الحاق سیلیسیم به آلیاژ به عنوان نانوذرات باعث اصلاح ساختار از شکل سوزنی به شکل بلوکی یا چند گوشه و صاف شدن لبه‌ها و گوشه می‌شود. این اصلاح میکروساختار بر داکتیلیته و شکل‌پذیری آلیاژ و در کل خواص مکانیکی آلیاژهای 55%Al-Zn-Si تأثیر سودمندی دارد. میکروسختی و استحکام کششی آلیاژ با افزایش مقدار سیلیسیم تا ۱/۵٪ افزایش می‌یابد، اما با بیشتر شدن سیلیسیم کاهش می‌یابد [۹].

## ۲-۲- مکانیزم تشکیل پوشش

### ۲-۲-۱- مکانیزم تشکیل پوشش گالوانیزه

انجماد آلیاژ پوشش با سرد شدن نوار در هوا و خارج از حمام مذاب شروع می‌شود [۹]. نظر سموروز<sup>۶</sup> این بود که سطح آزاد مذاب همیشه خنک‌تر از ورق فولاد است از این رو، انجماد باید روی سطح آزاد اتفاق بیافتد و به سمت نوار پیشروی کند [۱۰]. بنابراین، متغیر خیلی مهم و تأثیرگذار بر شکل‌گیری میکروساختار در جریان انجماد، سرعت سرد کردن است. این پارامتر یکپارچگی ترکیب شیمیایی را، به وسیله محدود کردن جدایش میکروساختار، کنترل می‌کند. به‌طور کلی افزایش سرعت سرد کردن منجر به ریز شدن میکروساختار می‌شود [۹].

جنبه‌های مختلفی از جوانه‌زنی پوشش‌های Al-Zn روی زیرلایه فولاد مورد مطالعه قرار گرفته است که به مکان جوانه‌زنی، سرعت جوانه‌زنی و دمای جوانه‌زنی برمی‌گردد. اغلب مکان‌های جوانه‌زنی احتمالی، زیرلایه فولادی، لایه بین فلزی یا ناخالصی‌ها هستند، این کار معمولاً برای تشریح تنوع موضعی اندازه اسپنگل یا تنوع از کویلی به کویل دیگر انجام می‌شود. دوراندت<sup>۷</sup> اظهار کرد که جوانه‌زنی روی ذرات بین فلزی حاوی آهن در دمای بالا اتفاق می‌افتد. با سرد کردن خیلی سریع، ذرات بین فلزی بیش‌تر، مکان‌های جوانه‌زنی غیرهمگن بیش‌تر و از این رو، اندازه اسپنگل ریزتر نتیجه خواهد شد. وینبرگ<sup>۸</sup> و کلنگ<sup>۹</sup> حدس زدند که جوانه‌زنی اسپنگل غیرهمگن روی لایه آلیاژی اتفاق می‌افتد. فرایند رشد نیز یک نقش مهم در جریان تشکیل اسپنگل بازی می‌کند؛ بدیهی است سرعت رشد بالاتر به اسپنگل‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود [۱۱].

<sup>6</sup> Semoroz

<sup>7</sup> Durandet

<sup>8</sup> Weinberg

<sup>9</sup> Klang

در تحقیقی که توسط زوو<sup>10</sup> و همکارانش انجام شد [۱۲]، نمونه‌های آزمون غوطه‌وری آزمایشگاهی میکروساختار پوشش مورد انتظار را نشان داده‌اند. دانه‌های منشوری بزرگ بعضی اوقات روی لایه آلیاژی مشاهده می‌شود. سه فاز بین فلزی متفاوت در لایه آلیاژی شناسایی شده است که عبارت‌اند از:

(۱) دانه‌های کشیده افقی مستقیماً در همسایگی با زیرلایه آهنی با فاز  $Fe_2Al_5-n$  اورتورمبیک مرکز دار با یک مقدار کم آلومینیوم جایگزین شده با روی و سیلیسیم، یافت می‌شود. فاز اتا به عنوان دانه‌های مجزا در لایه پیشگرم در  $520^\circ C$  واقع می‌شود، اما یک لایه پیوسته‌تر در زیرلایه پیشگرم در  $680^\circ C$  تشکیل می‌شود. در هر دو حالت، یک ارتباط کریستالوگرافی بین فاز اتا و زیرلایه آهنی یافت می‌شود؛

$$\langle 110 \rangle_{Fe} \parallel \langle 001 \rangle_n$$

(۲) یک لایه دانه‌های کشیده عمودی بالای فاز اتا، یا در همسایگی با فولاد به عنوان فاز  $FeAl_3-\theta$  منوکلینیک، نقص در دانه‌های ستونی با میکرو دوقلوبی‌ها در طول فازهای  $\{001\}$  ارتباط دارد.

(۳) بالای فاز تتا، دانه‌های بزرگ به عنوان فاز  $Al_2O_3Fe_5Si_2-\alpha$  bcc.

پیدایش بافت در پوشش‌های گالوانیزه در طول انجماد با جوانه‌زنی و رشد دانه‌های روی همراه می‌باشد. جوانه‌زنی بیشتر روی لایه بین فلزی، بین زیرلایه فولادی و پوشش اتفاق می‌افتد. سپس، رشد به شکل دندردیتی آغاز می‌شود. بازوهای دندردیتی روی در امتداد جهات کریستالوگرافی  $\langle 1010 \rangle$  و  $\langle 0001 \rangle$  رشد می‌کنند. به دلیل ساختار هگزاگونالی روی، سینتیک رشد بازوهای دندردیتی  $\langle 1010 \rangle$  و  $\langle 0001 \rangle$  متفاوت است. سینتیک رشد بازوهای  $\langle 1010 \rangle$  سریع‌تر از بازوهای  $\langle 0001 \rangle$  است. علاوه بر این، سینتیک رشد تحت تأثیر وجود فصل مشترک‌ها (لایه بین فلزی موجود روی زیرلایه فولادی و فیلم اکسیدی موجود بر سطوح آزاد) نیز قرار دارد.

هنگام رشد، بازوهای دندردیتی ابتدا در سه بعد رشد می‌کنند و سپس به یکی از دو فصل مشترک برخورد می‌کنند. اگر زاویه برخورد، یعنی زاویه بین جهت رشد سه بعدی و صفحه رشد، به اندازه کافی کوچک باشد، بازوهای دندردیت در امتداد فصل مشترک رشد می‌کنند، با این حال سینتیک رشد کاهش می‌یابد. با افزایش زاویه برخورد<sup>11</sup>، سینتیک رشد کوچک‌تر می‌گردد.

بافت پوشش‌های روی توسط پراش پرتو ایکس اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهند که جهت‌گیری مرجع دانه‌ها روی جهت  $\langle 0001 \rangle$  یا به عبارت دیگر صفحه قاعده موازی با صفحه پوشش است. با این وجود جهت‌گیری‌های دیگر نیز در پوشش مشاهده شده است. میزان بافت  $\langle 0001 \rangle$  در پوشش بین ۷۰-۵۵٪ اندازه‌گیری شده است. جهت‌گیری مرجع دیگر موجود در پوشش روی، دانه‌هایی با صفحه قاعده تقریباً عمود بر صفحه پوشش است (محور C دانه موازی با صفحه پوشش است). این نوع جهت‌گیری حدود ۲۰٪ دانه‌ها را شامل می‌شود.

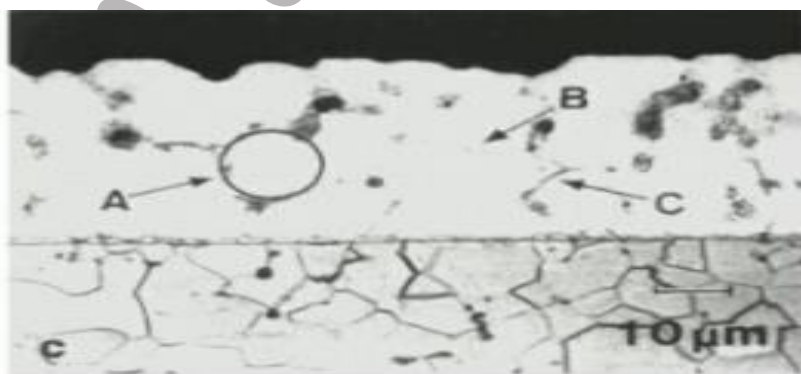
<sup>10</sup> Zou

<sup>11</sup> Incidence Angle

بافت پوشش‌های روی در طول ضخامت پوشش یکنواخت است. بافت می‌تواند اثرات قابل توجهی بر خواصی مانند شکل پذیری، مقاومت خوردگی، چسبندگی رنگ به پوشش، مقاومت سایشی و تخلخل داشته باشد [۱۳].

## ۲-۲-۲- مکانیزم تشکیل پوشش گالوالوم

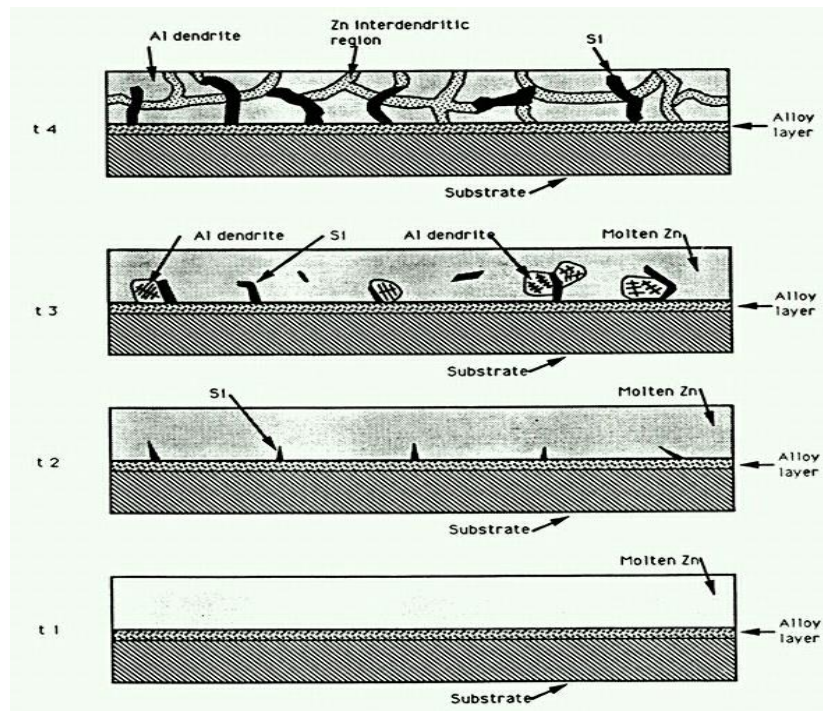
ساختار این پوشش شامل یک لایه سطحی و یک لایه بین‌فلزی است که در شکل ۲ آورده شده است. لایه سطحی شامل دندریت‌های غنی از آلومینیوم به همراه یک فاز بین‌دندریتی غنی از روی است که در این فاز به ندرت ذرات سیلیسیوم مشاهده می‌شود. حدود ۸۰ درصد از لایه اصلی را آلومینیوم تشکیل می‌دهد. به محض قرار گرفتن پوشش در معرض اتمسفر، فاز غنی از روی مورد حمله قرار می‌گیرد و خیلی زود از محصولات خوردگی پوشیده می‌شود. طبیعت احاطه شده این شبکه بین‌دندریتی، رمز مقاومت به خوردگی عالی ورق‌های گالوالوم است [۷]. لایه بین‌فلزی نازکی، پوشش را به فولاد متصل می‌سازد. این لایه خود در حقیقت از دو لایه تشکیل شده است. یک لایه چسبیده به فولاد که شامل یک ترکیب چهارتایی Al-Fe-Si-Zn است و یک لایه بیرونی که شامل یک ترکیب سه‌تایی Al-Si-Fe است. این لایه بین‌فلزی در برابر خوردگی بسیار مقاوم است و به صورت یک مانع فیزیکی در برابر هر گونه عامل خوردگی که از لایه سطحی نفوذ کرده عمل می‌کند. سرد کردن سریع گالوالوم موجب ظریف شدن ساختار دندریتی غنی از آلومینیوم می‌شود و نسبت حجمی و اندازه دانه‌های فاز بین‌دندریتی از روی را کاهش می‌دهد، که هر دوی این فاکتورها موجب احاطه شدن بیشتر در شبکه بین‌دندریتی و در نتیجه حفظ بهتر محصولات خوردگی و مقاومت بیشتر در برابر نفوذهای موضعی می‌شوند [۷].



شکل ۲- مقطع عرضی گالوالوم [۱۴].

دلیل کوچک شدن میکروساختار با افزایش سرعت سرد کردن به افزایش تعداد ذرات سیلیسیم در پوشش برمی‌گردد؛ ذرات سیلیسیم با جوانه‌زنی در فصل مشترک لایه/حمام و رشد به داخل حمام، چنانکه در شکل ۳ نشان داده شده است، ظاهر می‌شوند و سپس گالوالوم منجمد و رشد می‌کند [۱۴]. سریع سرد کردن موجب پیشگیری از تجمع روی در فصل مشترک لایه اصلی و لایه بین‌فلزی نیز می‌شود. این تجمع روی می‌تواند موجب انحلال آندی فصل مشترک و در نتیجه پوسته کردن پوشش شود [۷].





شکل ۳- تصویر شماتیکی از انجماد گالوالوم،  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$  [۱۴].

سطح پوشش گالوالوم شامل اسپنگل های مشخص، که شامل دندریت های آلومینیوم با فواصل بازوی دندریتی (DAS)<sup>۱۲</sup> قابل اندازه گیری، است [۱۴]. میکروساختار اسپنگل های پوشش گالوالوم روی فولاد با استفاده از میکروسکوپ نوری و جهت گیری کریستالوگرافی اسپنگل ها با XRD و EBSD مورد بررسی قرار گرفت [۱۵]، و نتایج زیر یافت شد:

(۱) اسپنگل گالوالوم شامل شش بخش یا بیشتر می شود (شکل ۴). در بعضی بخش ها بازوهای دندریتی به طور کامل قابل دیدن بود، در حالی که در بخش های دیگر، تنها نوک های رشد یافته دندریت ها قابل مشاهده بودند.

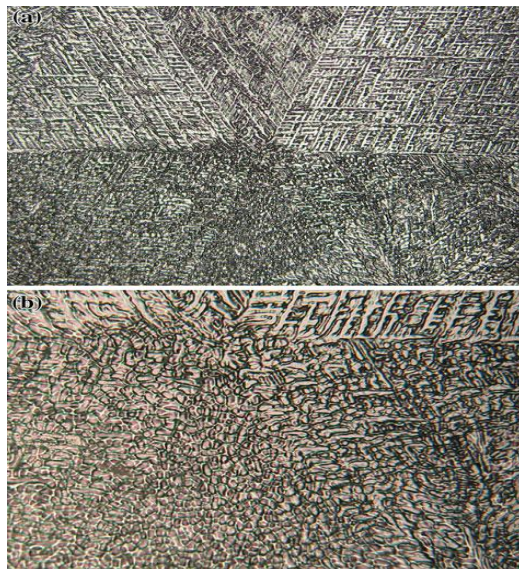
(۲) در بخش هایی که بازوهای دندریتی به طور کامل قابل مشاهده هستند، بازوهای دندریتی به طور معمول در دو جهت مستقیم موازی با خطوط مرزی از مرکز و با اندازه یکسان در امتداد طول آن ها، رشد می کنند. فواصل بازوی دندریتی منظم، و زوایای بین جهت های رشد دندریت در همان بخش، مساوی است.

(۳) نتایج XRD اشاره می کند به اینکه (۱۱۱) و (۱۰۰) جهت گیری های رایج اسپنگل است، و آنالیزهای EBSD نیز این موضوع را تأیید می کنند. جهت گیری های مشاهده شده دیگر اسپنگل (۱۱۲)، (۱۲۲)، (۲۲۳) و (۱۳۳) هستند.

<sup>12</sup> Dendrite Arm Spacing

۴) در اغلب حالات، همه بخش‌ها در اسپنگل به دانه  $\alpha - Al$  تعلق دارد و دارای جهت‌گیری مشابه با انحراف کوچک است.

طبق مطالعات صورت گرفته، اسپنگل‌ها یکنواخت و درخشان هستند وقتی ارتفاع نازل جت هوا در محدوده  $150 - 200 \text{ mm}$  باشد، فشار جت هوا  $230 \text{ mbr}$  و دمای پاتیل روی در  $590 - 620^\circ \text{C}$  کنترل شود [۱۶].



شکل ۴- میکروساختار اسپنگل شش بخشی: (a) وسعت منطقه دید  $= 0.36 \text{ mm}$ ؛ (b) تصاویر بزرگ‌شده از سه بخش در (a)، وسعت دید  $= 0.38 \text{ mm}$  [۱۵].

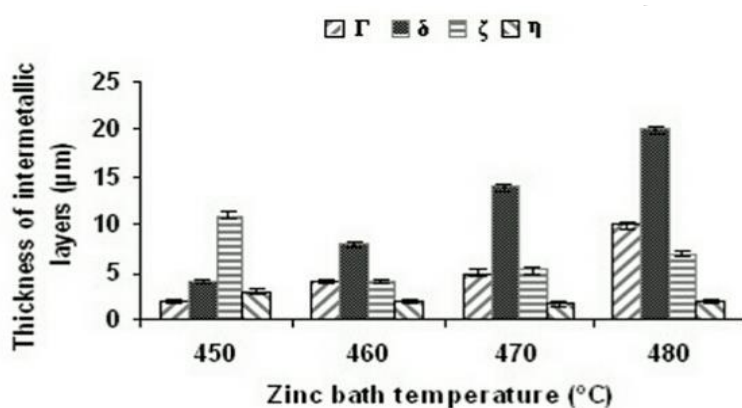
## ۲-۳- تأثیر عوامل فرایندی بر خواص پوشش

ضخامت و مورفولوژی پوشش گالوانیزه گرم با چند فاکتور کنترل می‌شود از جمله زمان غوطه‌وری، عناصر آلیاژی که به حمام روی اضافه می‌شود، دمای حمام روی، سرعت سرد کردن پس از بازگیری ورق از حمام و ترکیب زیرلایه فولادی [۱۷]. در ادامه به تشریح هر یک از عوامل ذکر شده پرداخته می‌شود.

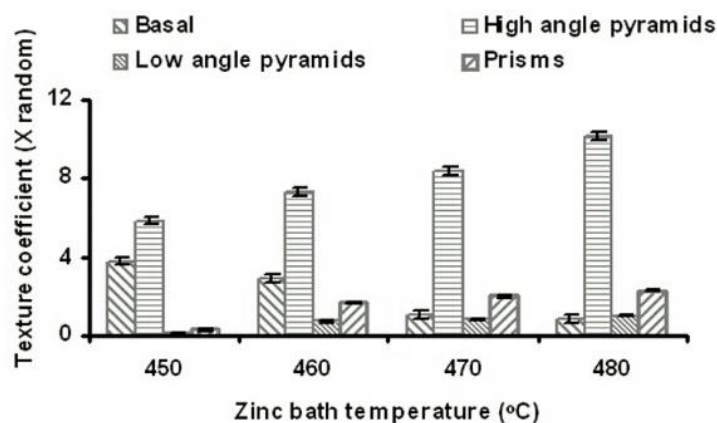
### ۲-۳-۱- دما و زمان غوطه‌وری در حمام

بر پایه تحقیقات انجام شده [۱۸]، با طولانی‌تر شدن زمان غوطه‌وری ورق فولادی در حمام روی ترکیب بین‌فلزی بزرگ‌تری ایجاد می‌شود. بافت، مورفولوژی، ترکیب آلیاژی و ترکیب فازی پوشش‌های پایه روی که به‌طور زیادی بر مقاومت خوردگی تأثیر دارند، خود تأثیر گرفته از دمای حمام هستند، بنابراین، افزایش دمای حمام روی تأثیر دارد بر: (a) جلوگیری از تشکیل فازهای بین‌فلزی فشرده و کوه‌رنت (شکل ۵، b) افزایش ترک‌هایی در فازهای پوشش، (c) تأثیر خاصی بر اندازه گل ندارد. اندازه گل متأثر از کشش سطحی عناصر آلیاژی است. (d)

کاهش ضریب بافت صفحه بنیادی و افزایش ضریب بافت هرم بزرگ زاویه، هرم کوچک زاویه و صفحات بلوری (اجزاء بافت صفحه بنیادی (۰۰۲) با افزایش دمای حمام روی افزایش می‌یابد، از طرف دیگر، اجزاء بلوری (۱۰۱)، اجزاء هرمی بزرگ زاویه (۲۰۱) و اجزاء کم زاویه ظاهر می‌شوند. به علاوه، پوشش با اجزاء بافت (۰۰۲) قوی و اجزاء (۲۰۱) ضعیف‌تر مقاومت خوردگی بهتری از پوشش‌های با (۰۰۲) ضعیف و اجزاء بافت (۲۰۱) قوی دارند. (شکل ۶). اجزای بافت قاعده نقش مهمی در مقاومت خوردگی پوشش گالوانیزه دارند، کاهش شدید بافت مقاومت خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. با افزایش دمای حمام روی مقاومت خوردگی پوشش افزایش می‌یابد [۱۷].



شکل ۵- رابطه بین دمای حمام روی و ضخامت لایه‌های بین‌فلزی [۱۷].

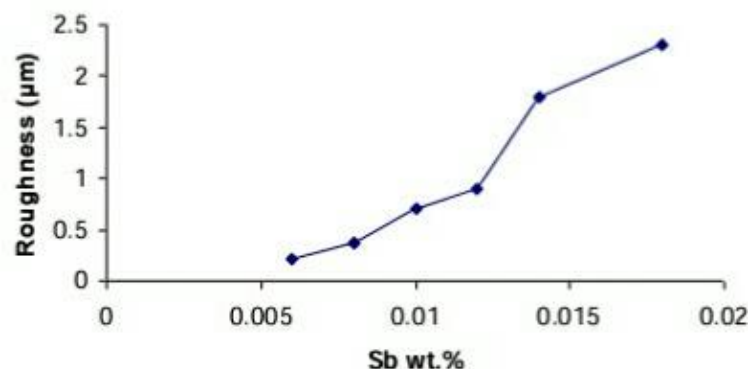


شکل ۶- تأثیر دمای حمام روی بر ضریب اجزاء بافت ساختار پوشش [۱۷].

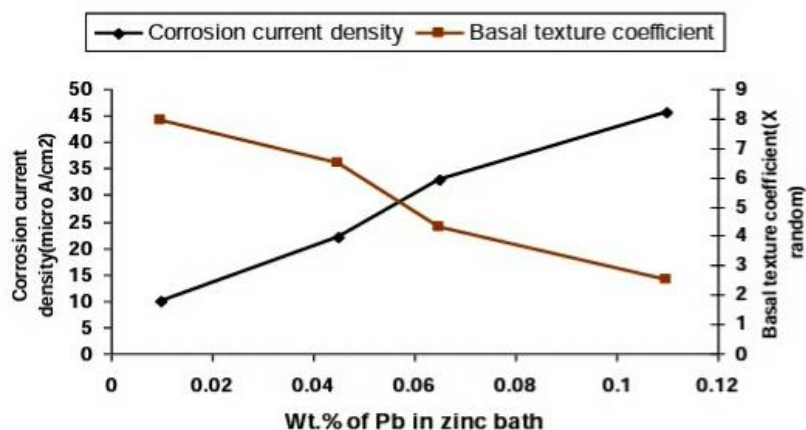
## ۲-۳-۲- ترکیب شیمیایی حمام

در تحقیقی که توسط ون و همکارانش انجام شد [۱۹]، تشکیل لایه بازدارنده  $Fe_2Al_{5-x}Zn_x$  در فصل مشترک Fe-Zn به وسیله SEM/BE و TEM برای فولادهای گالوانیزه در حمام‌های شامل ۰/۲۸-۰/۱۴٪ آلومینیوم

مشخصه‌یابی شدند. لایه بازدارنده ایجاد شده در جریان فرایند گالوانیزه در حمام حاوی ۰/۱۴٪ آلومینیوم از کریستال‌های  $Fe_2Al_5-xZn_x$  هم‌محور و ریز و بدون جهت‌گیری‌های ترجیحی یا جهت ویژه برای تحمل دانه‌های  $\alpha-Fe$ ، تشکیل شده‌اند. این کریستال‌ها با مکانیزم جوانه‌زنی و رشد بر اکسیدهای روی سطح فولاد تشکیل می‌شوند. لایه بازدارنده در حمام حاوی ۰/۱۸٪ و بیشتر آلومینیوم متشکل از ترکیبی از مناطق کریستالی درشت و مناطق کریستالی ریز با نسبت تقریباً برابر است. هر دو منطقه شامل قلمروهایی با اندازه ۱۰-۱۵  $\mu m$  هستند. کسر مناطق کریستالی  $Fe_2Al_5-xZn_x$  هم‌محور با افزایش مقدار آلومینیوم در حمام افزایش می‌یابد، زیرا افزایش آلومینیوم اکسیدهای سطحی را در جریان فرایند گالوانیزه احیا می‌کند و یا آن‌ها را برمی‌دارد. یک لایه از کریستال‌های  $Fe_2Al_5-xZn_x$ ، وقتی مقدار آلومینیوم در حمام ۰/۲۵٪ یا بیشتر باشد، به‌طور همبافته روی دانه  $\alpha-Fe$  رشد می‌کند. این لایه با به هم پیوستن جزیره‌های همبافته با جهات مشابه تشکیل می‌شود. دو دسته از ناهم‌جایی‌های نامتجانس با  $\vec{b}=[110]_{\alpha}$  و  $\vec{b}=[110]_{\alpha}$  در فصل مشترک حضور دارند. وقتی مقدار آلومینیوم ۰/۲۵٪ یا بیشتر است، نفوذ خارجی آهن را کاهش می‌دهد و بنابراین ضخامت لایه بازدارنده را نیز کاهش می‌دهد. با آنکه تشکیل فاز  $Fe_2Al_5$  روی ورق فولاد حساسیت زیادی به شرایط حمام گالوانیزه دارد، ترکیب شیمیایی فولاد و زبری و اندازه دانه آن هم از عوامل تعیین‌کننده به‌شمار می‌آیند. مقدار کمی تیتانیوم می‌تواند به عنوان کاتالیست برای واکنش Fe-Al عمل کند، لایه مانع بزرگ‌تری ایجاد کند و رشد لایه بین‌فلزی Fe-Zn را به تأخیر اندازد. با افزایش درصد عناصر سرب و آنتیموان در حمام گالوانیزه گرم، اسپنگل‌ها درشت‌تر شده بافت صفحات قاعده ضعیف شده و سطح پوشش کدر و زبرتر می‌شود (شکل‌های ۷ و ۸). بالاترین مقاومت خوردگی ورق گالوانیزه در پوشش‌هایی بدون لایه گاما و با حداقل عناصر سرب و آنتیموان بدست می‌آید [۲].



شکل ۷- تأثیر درصد آنتیموان حمام بر زبری سطح [۲].



شکل ۸- تأثیر درصد سرب بر بافت پوشش و دانسیته جریان خوردگی [۲].

پنگ و همکاران، جدایش آلومینیوم و آنتیموان از اسپنگل‌ها روی پوشش Zn-0.05Al-0.5Sb گالوانیزه گرم، در جریان فرایند انجماد، را به وسیله SEM، EDS، XRD و XPS مورد مطالعه قرار دادند. در این کار اسپنگل روی پوشش گالوانیزه Zn-0.05Al-0.2Sb با مورفولوژی براق و پر شکل بررسی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهند که اسپنگل براق به علت سطح درخشان، صفحات سطحی فشرده‌تر و مقدار عناصر جداشونده سطحی کمتر، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به اسپنگل پر شکل در محلول NaCl ارائه می‌دهد. آنالیزهای انجام شده اکسیدهای فلزی و رسوبات قابل توجهی را نیز بر سطح پوشش شناسایی کردند. اکسیدهای فلزی اصلی شناسایی شده روی سطح پوشش به عنوان  $ZnO$  و  $Al_2O_3$ ، در حالی که رسوبات به صورت  $Sb_3Zn_4$  هستند. جدایش آلومینیوم نزدیک به سطح خارجی پوشش، به صورت  $Al_2O_3$  و با ضخامت حدود ۱۰ nm اتفاق می‌افتد. جدایش آنتیموان نیز به صورت ذرات  $Sb_3Zn_4$ ، در نزدیکی سطح پوشش و با ضخامت حدود ۲۰ nm صورت می‌گیرد. ذرات  $Sb_3Zn_4$  به دلیل ایجاد واکنش کاتدی، یک نقش مهم در مقاومت خوردگی اسپنگل در محلول NaCl بازی می‌کند. در نهایت، لایه روی جامد در ادامه مناطق غنی از آلومینیوم و آنتیموان، رشد می‌کند [۲۰ و ۲۱].

تأثیر سطوح مختلف سیلیکون بر اندازه اسپنگل در پوشش 55%Al-Zn-xSi (x=0.5, 1, 1.6, 2, 4% wt) توسط پنگ و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد زمانی که مقدار Si از ۰/۵ به ۴ افزایش می‌یابد، اندازه اسپنگل نیز به تدریج از حداقل اندازه به اندازه نرمال افزایش می‌یابد. تغییرات اندازه اسپنگل که در مقدار Si بین ۱ تا ۱/۶ اتفاق می‌افتد و ارتباط آن با ذرات بین فلزی مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر مقدار Si بر اندازه اسپنگل در ذرات بین فلزی لایه آلیاژی نیز منعکس می‌شود، با این استدلال که مقدار Si حمام بر تولید ذرات بین فلزی تأثیر زیادی دارد. کاهش مقدار Si تولید فاز  $FeAl_3$ ، که دارای تناسب کریستالوگرافی خوبی با  $Al - \alpha$  است، را

ترویج می‌دهد که در نتیجه مناطق جوانه‌زنی بیشتر برای  $\alpha - Al$  اولیه ایجاد می‌کند و به تشکیل اسپنگل ریز منجر می‌شود [۲۲].

با افزودن لانتانیم به حمام گالوالوم، می‌توان به طور مؤثری تشکیل لایه بین فلزی را کنترل کرد، به دلیل اینکه بعد از افزودن لانتانیم لایه بین فلزی یکپارچه و فشرده‌تری حاصل می‌شود. لایه فشرده می‌تواند از نفوذ آلومینیوم و روی به سمت صفحه فولادی ممانعت کند و از تشکیل فاز  $Fe_2Al_5$  جلوگیری نماید [۲۳]. مقاومت خوردگی آلیاژ پوشش Zn-Al-Si-La حاوی ۰، ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ درصد لانتانیم با آزمون‌های گوناگون مانند CASS، آزمون غوطه‌وری در ۳/۵٪ NaCl، EIS، SEM و XRD مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۴] و نتایج زیر بدست آمده است:

- ۱) مقاومت خوردگی پوشش گالوالوم با افزودن مقدار مناسب لانتانیم بهبود می‌یابد.
- ۲) پوشش Zn-55Al-1.6Si-0.5La با کمترین فقدان وزن،  $I_{corr}$  و  $G_c$  و بیشترین  $R_c$  بهترین مقاومت خوردگی را نشان داد.
- ۳) افزودن لانتانیم برای پوشش گالوالوم اجزاء محصولات خوردگی را تغییر نمی‌دهد. دلیل اصلی برای بهبود مقاومت خوردگی پوشش گالوالوم با افزودن لانتانیم، کاهش اکسیژن موجود در آلیاژ است.

با افزودن ۰/۰۵٪ وانادیوم به حمام مذاب گالوالوم، ساختار لایه‌ای فصل مشترک از بین می‌رود و یک لایه  $Fe_2Al_5$  نازک پیوسته ظاهر می‌شود. هر دو نتایج آزمایشگاهی و نتایج محاسباتی تئوری نشان داده‌اند که وانادیم شبکه  $Fe_2Al_5$  را اشغال می‌کند و می‌تواند جوانه‌زنی  $Fe_2Al_5$  را ترویج دهد و بنابراین رشد فاز Fe-Al را به تعویق می‌اندازد [۲۵]. یک افزودنی مؤثر در حمام گالوالوم برای کنترل واکنش‌پذیری Fe-Al در فرایند گالوالوم، مس است. وقتی ۱-۰/۵ درصد مس به حمام افزوده می‌شود، یک مسیر نفوذ پایدار، زیر لایه آهن /  $FeAl_3$  /  $Fe_2Al_5$  / پوشش تشکیل می‌شود. افزودن مس به حمام گالوالوم تشکیل فاز  $\tau_5$  را ترویج می‌دهد و از تشکیل فاز  $Fe_2Al_5$  ممانعت می‌کند. فاز  $\tau_5$  فشرده از خورده شدن مستقیم زیر لایه آهنی ممانعت می‌کند. واکنش شدید بین زیر لایه آهنی و مذاب Al-Zn با لایه بین فلزی فشرده تحت کنترل است و ضخامت لایه بین فلزی کاهش می‌یابد. ضخامت لایه بین فلزی به شدت کاهش می‌یابد و لایه فاز  $Fe_2Al_5$  خیلی نازک می‌شود. بنابراین، میکروساختار و ضخامت پوشش گالوالوم اصلاح می‌شود [۲۶].

تأثیرات آلیاژسازی Mg بر رفتار خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si-xMg ( $x = 0, 1.25, 3, 4 \text{Wt}\%$ ) با آنالیز ترکیب فاز، آزمون غوطه‌وری بلند مدت و اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن منیزیم به طور قابل توجه مقاومت خوردگی پوشش‌های Al-Zn-Si-xMg را، به علت ایجاد فازهای  $MgZn_2$  و  $Mg_2Si$  در مناطق بین دندریتی با مقادیر متفاوت، بالا می‌برد. آنالیز نتایج الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که فازهای  $MgZn_2$  و  $Mg_2Si$  حفاظت کاتدی با پتانسیل خوردگی کمتر ایجاد می‌کند. به علاوه،

محصولات خوردگی  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  به آسانی روی پوشش شامل Mg با اتصال  $Mg^{2+}$  رسوب می‌کند، که بازدارندگی بادوام‌تر و بهتر برای پوشش ایجاد می‌کند. از مقادیر  $E_{\alpha}$  پوشش نیز حدس زده می‌شود که فاز  $Mg_2Si$  حفاظت کاتدی بادوام‌تر از فاز  $MgZn_2$  ایجاد می‌کند [۲۷]. منیزیم فشرده‌گی محصولات خوردگی را بهبود می‌دهد و در نتیجه محصولات خوردگی اثر حفاظتی بالاتر و پارامترهای حفاظتی بهتر ایجاد می‌کنند. خوردگی پوشش گالوالوم از نوع موضعی در نظر گرفته می‌شود، درحالی‌که خوردگی گالوالوم شامل منیزیم از نوع یکنواخت به حساب می‌آید [۲۸]. در تحقیق دیگری که در این زمینه صورت گرفته است [۲۹]، یک فاز چهارتایی جدید در منطقه بین‌دندرتی مشاهده شده که ساختار کریستالی با تفرق الکترونی به صورت اورتورومبیک با پارامتر شبکه  $a=0.790nm$ ،  $b=0.695nm$  و  $c=0.414nm$  تشخیص داده شده است. خوردگی استاتیک Ti-45Al-8Nb و Ti-53Al-20Nb در مذاب Zn-55Al-1.6Si در  $630^{\circ}C$  مورد مطالعه قرار گرفته است. دوره‌های نهفتگی بدون هیچ خوردگی در هر دو آلیاژ نشان داده شد. همچنین نشان داده شد که بعد از زمان نهفتگی، سرعت خوردگی به‌طور قابل توجه افزایش می‌یابد که با مکانیزم تجزیه و نفوذ کنترل می‌شود و لایه‌های انتقالی ضخیم شکل می‌گیرند. نتایج EDS نشان دادند که سیلیسیم و آلومینیوم به‌طور اولیه در لایه‌های TiAl-Nb نفوذ می‌کنند، درحالی‌که روی از نفوذ و جدایش در نقاط مانع می‌شود. همه لایه‌های انتقالی متخلخل هستند و از انتقالی دارای میکروسختی و مدول الاستیک بالاتر از بافت هستند [۳۰].

## ۲-۴- تأثیر پوشش‌های تبدیلی بر سطح پوشش

تأثیر پیگمنت‌های  $Mg_3(PO_4)_2$  و  $SrCrO_4$  در لایه رنگ روی رفتار خوردگی پوشش گالوالوم در لبه برش و مکانیزم لایه‌لایه شدن رنگ در مناطق عرضی برش فولادهای گالوالوم با استفاده از آزمون‌های خوردگی چرخه‌ای تر/خشک مورد بررسی قرار گرفت [۳۱]، نتایج حاصل عبارت‌اند از:

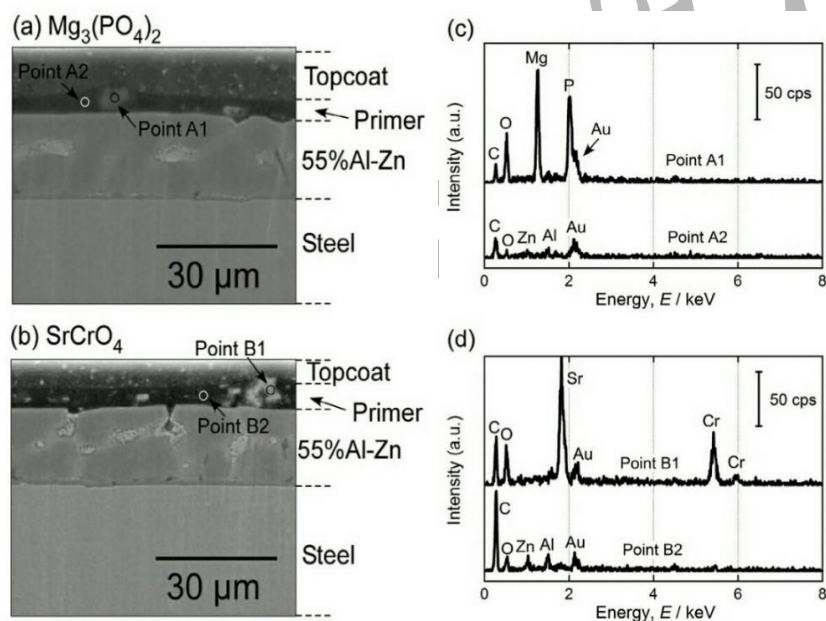
۱) روی لبه برش گالوالوم با پیگمنت  $SrCrO_4$  در مقایسه با  $Mg_3(PO_4)_2$  و بدون پیگمنت ضدخوردگی در آزمون خوردگی چرخه‌ای تر/خشک (ISO 1653 Method A)، رنگ سفید کمتری تشکیل می‌شود. به‌علاوه، لایه‌لایه شدن کمتر در لایه رنگ لبه برش نمونه حاوی  $SrCrO_4$  نسبت به  $Mg_3(PO_4)_2$  و نمونه‌های بدون پیگمنت در آزمون خوردگی چرخه‌ای تر/خشک (JASO M 609-91) مورد ملاحظه بود (شکل‌های ۹ و ۱۰).

۲) لایه‌لایه شدن لایه‌های رنگ برای فولادهای گالوالوم می‌تواند به تشکیل محصولات خوردگی آلومینیوم و روی بین رنگ و لایه پوشش Al-Zn ارتباط داشته باشد. پیگمنت  $SrCrO_4$  با کاهش سرعت خوردگی لایه Al-Zn از لایه‌لایه شدن لایه رنگ ممانعت می‌کند.

۳) پیگمنت‌های  $SrCrO_4$  و  $Mg_3(PO_4)_2$  پتانسیل خوردگی لایه‌های پوشش Al-Zn را افزایش می‌دهد، و تأثیری بر پتانسیل زیرلایه فولاد ندارد. این عملکرد  $SrCrO_4$  و  $Mg_3(PO_4)_2$  را به عنوان بازدارنده‌های آندی نشان می‌دهد.

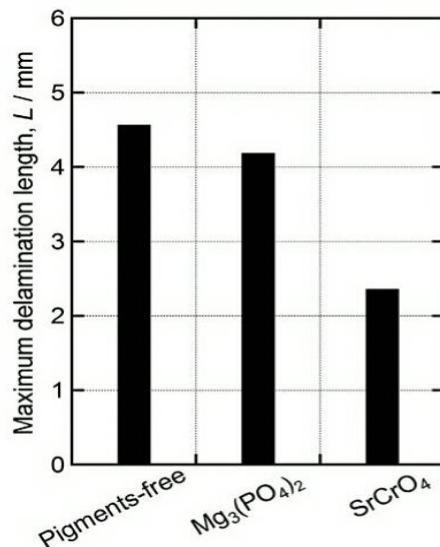
۴) پیگمنت‌های کرومات سرعت خوردگی لایه‌های Al-Zn را کاهش می‌دهند و پتانسیل خوردگی آن‌ها را افزایش می‌دهند. انتظار می‌رود که پیگمنت‌های کرومات به طور مؤثر مقاومت لایه‌لایه شدن لایه‌های رنگ فولادهای گالوالوم را تحت شرایط خوردگی اتمسفری، بهبود دهند.

منحنی‌های قطبش آندی در ۱ m NaCl /۰ نشان می‌دهند که حفاظت خوردگی که در الکترولیت حاوی  $Mg_3(PO_4)_2$  ایجاد می‌شود، تجزیه آندی لایه Al-Zn را متوقف نمی‌کند. هرچند، با پیگمنت  $Mg_3(PO_4)_2$  پتانسیل خوردگی لایه Al-Zn افزایش می‌یابد، انتظار می‌رود که پیگمنت فسفات مقاومت خوردگی فولاد گالوالوم را در محیط‌های اتمسفری با تجمع کم کلرید بالا ببرد.



شکل ۹- (a و b) تصاویر SEM مقطع عرضی نمونه‌های با پیگمنت  $SrCrO_4$  و  $Mg_3(PO_4)_2$ . (c و d) EDS حاصل از نقاط  $A_1$  و  $A_2$  و  $B_1$  و  $B_2$  [۳۱].





شکل ۱۰- ماکزیمم لایه لایه شدن فولادهای گالوالوم رنگ شده و بدون رنگ بعد از ۶۰ چرخه تر/خشک (-JASO M 609) [۳۱].

## ۲-۵- مقایسه خواص و کاربرد پوشش های غوطه‌وری روی

اگرچه پوشش های گالوانیزه و گالوالوم به طور وسیعی در ساختمان سازی برای سقف و موارد دیگر مورد استفاده قرار می گیرد، تنها یک تعداد محدودی از مقاله های پژوهشی در رابطه با تفاوت بین خواص مکانیکی این نوع محصولات در دسترس هستند. اطلاع از این تفاوت ها برای استفاده کنندگان محصولات نهایی برای تشخیص کاربرد مناسب برای هر محصول ضروری است [۳۲]. ورق گالوانیل ظاهری خاکستری مات دارد و مقاومت به خوردگی آن مشابه گالوانیزه معمولی است. پوشش گالوانیل قابلیت جوشکاری (مقاومتی) خوبی دارد و به دلیل ایجاد پیوند مکانیکی بین کریستال های سوزنی شکل سطح، رنگ پذیری مطلوبی ارائه می دهد. از آنجا که پوشش حاوی آهن است، بر اثر تماس با رطوبت احتمال خوردگی و قرمز شدن قسمت هایی از سطح وجود دارد، به همین دلیل در اکثر کاربردها گالوانیل به صورت رنگ شده مورد استفاده قرار می گیرد. برای دستیابی به مقاومت خوردگی بالاتر و اصلاح سایر خواص مورد نظر در مصارف کیفی، پوشش های گالوانیزه آلیاژی مانند گالفان توسعه یافته اند. ساختار متالورژیکی گالفان به آهنک سرد شدن آن پس از خروج از حمام مذاب بستگی دارد؛ هنگامی که سریع تر از  $20^{\circ}\text{C}$  سرد شود، ساختار یوتکتیکی ظریفی متشکل از دو فاز غنی از آلومینیوم و غنی از روی پدید می آید، در حالی که سرد شدن آرام تر موجب جدا شدن فاز اولیه سرشار از روی می گردد. ساختار یوتکتیک علاوه بر اینکه موجب بهبود چسبندگی پوشش می شود، در مقیاس میکرونی حالت لایه ای دارد که سبب افزایش داکتیلیته پوشش شده و استفاده از آن را برای کاربردهای کشش عمیق مطلوب می سازد. از سوی دیگر از آنجا که واکنش پذیری کمتری در مقایسه با روی دارد میزان خوردگی را کاهش می دهد. بنابراین گالفان

به دلیل ایجاد لایه غیر فعال اکسید آلومینیوم و قابلیت حفاظت کاتدی روی از یک سو و ایجاد ساختار یوتکتیکی لایه ای از سوی دیگر، مقاومت به خوردگی تا دو برابر گالوانیزه معمولی را تجربه می کند. ضخامت لایه بین فلزی ایجاد شده در فصل مشترک کمتر از پوشش گالوانیزه است و به این دلیل گالفان از شکل پذیری خوبی برخوردار است.

پوشش گالوالوم به خاطر عملکرد بهتر در محیط های خورنده توسعه یافته است؛ رفتار خوردگی این پوشش تا دو برابر بهتر از گالفان گزارش شده است. این نسبت نشان دهنده بهبود نسبی رفتار خوردگی پوشش گالوالوم نسبت به گالوانیزه با ضخامت تقریباً یکسان است. باید در نظر داشت از آنجا که دانسیته پوشش گالوالوم ( $150\text{ g/m}^2$ ) کمتر از دانسیته گالوانیزه ( $275\text{ g/m}^2$ ) است؛ با ضخامت یکسان گالوالوم خیلی سبک تر از گالوانیزه است. مقاومت به خوردگی مطلوب گالوالوم و دیگر ویژگی های برجسته آن، این پوشش را برای کاربردهای سازه ای در فضای باز نظیر سقف سازی، روکش سیلو و پروفیل ها مطرح ساخته است. از دیگر کاربردهای این پوشش می توان به لوازم خانگی و تجهیزات عمومی مهندسی اشاره کرد. پوشش گالوالوم به دلیل داشتن مقاومت بالای سطح، برای ساخت تابلوهای برق نیز مناسب است. شکل پذیری ورق گالوالوم مشابه گالوانیزه ساده است، اما خاصیت خودروانکاری آن را ندارد، به این دلیل استفاده از روانکار در عملیات تولید قطعات ضروری است. پوشش گالوالوم سطحی صاف و نقره ای دارد و حتی بدون رنگ نیز ظاهری پر جاذبه نشان می دهد، با این حال رنگ آمیزی برای محیط های دریایی و خورنده قوی توصیه شده است [۱].

نتایج مطالعه ای که به منظور مقایسه رفتار خوردگی پوشش های آلیاژی روی انجام شد، نشان داده شد که پوشش های گالوانیزه گرم، گالوانیل و گالوالوم زیر لایه فولاد را در محیط کلرید با خوردگی موضعی، به طور مشابه با رفتار روی خالص، حفاظت می کنند، که در نهایت منجر به سوراخ شدن نهایی پوشش می شود. پوشش گالوانیل با لایه بالایی شامل فاز  $\delta$  ( $FeZn_{10}$ ) سوراخ شدن را در پتانسیل های کمتر از  $300\text{ mV}$  بیش تر تحمل می کند. لایه بالایی گالوانیزه شامل فاز  $n$  ( $100\%Zn$ ) است، در حالی که گالوالوم حاوی مقدار بیش تر این فاز فعال در نقاط بین دندریتی است. تنها حدود  $70\%$  از شارژ مورد استفاده برای سوراخ شدن پوشش گالوانیزه، برای سوراخ شدن پوشش گالوانیل لازم است. گالوالوم، به علت لایه بین فلزی بدون عیب  $Al-Fe$  حفاظت بهتری ایجاد می کند. گالوالوم زیر لایه را در مقابل خوردگی لبه برش با یک خوردگی یکنواخت تر در مقایسه با گالوانیزه و گالوانیل، به علت حمله انتخابی فاز  $n$  بین دندریتی پخش شده، حفاظت خواهد کرد [۳۳]. در تحقیق دیگری که در این زمینه انجام شده است [۳۴]، آزمون های تسریع شده NVDA (VDA 233-102) با کلریدها روی ورق های آلومینیوم و روی، ورق های گالفان و گالوالوم روی فولاد انجام شد.  $Zn(OH)_2$  و  $ZnO$  و  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  محصولات اصلی شناسایی شده بر سطح هر دو ورق روی و گالفان بود.  $Al(OH)_3$  نیز روی ورق های آلومینیوم و گالوالوم تشکیل گردید. به علاوه، محصولات خوردگی شامل  $Zn-Al$  و  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  و یا  $(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$  روی هر دو ورق گالفان و گالوالوم مشاهده شدند.

محصولات خوردگی  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  با مورفولوژی صفحات کوچک به طور اولیه در مناطق بین دندریتی غنی از روی، روی سطح گالوالوم تشکیل شدند. گالفان یک رفتار خوردگی مشابه ورق روی نشان داد، درحالیکه گالوالوم رفتار خوردگی مشابه ورق آلومینیوم داشت. رسوب اولیه کلریدها به طور زیادی بر رفتار خوردگی هر دو ورق های گالوالوم و آلومینیوم، با تخریب موضعی سریع فیلم نازک  $Al_2O_3$  که قبل از در معرض قرار گرفتن تشکیل می شد، تأثیر داشت. طبق نتایج حاصل از تحقیقات دیگر، با انجام آزمون پاشش نمک، ۵٪ شوره قرمز در ۱۳۲ ساعت اول آزمون بر سطح گالوانیزه مشاهده می شود، در حالی که، در همان شرایط، ۵٪ شوره قرمز بر سطح نمونه گالوالوم در ۵۳۶ ساعت دیده می شود. این نشان می دهد مقاومت به خوردگی گالوالوم بیش از ۴ برابر گالوانیزه است؛ علت رفتار خوردگی عالی گالوالوم به ریزساختار خاص آن مربوط می شود. محصولات خوردگی شناسایی شده توسط XRD به صورت ترکیبات فازی روی کربنات هیدروکسید هیدرات و اکسید آهن بر سطح گالوانیزه، و در سطح گالوالوم به صورت ترکیب فازی روی آلومینیوم کربنات هیدروکسید هیدرات هستند که وجودشان با EDS نیز تأیید شده است [۳۵].

رفتار خوردگی پوشش های Al-Zn-Si و Al-Zn-Si-3Mg روی ورق های فولادی در محلول NaCl با ارزیابی میکروساختار، آزمون های کاهش وزن و روش های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته شد. نتایج حاصل نشان داد که، برای پوشش Al-Zn-Si، سرعت کاهش وزن در نیمه اول دوره خوردگی ۱۰ برابر نیمه دوم است، که فاز غنی از روی در ابتدا مصرف می شود و سپس، لایه های بین فلزی به طور موضعی در معرض خوردگی قرار می گیرند. با وجود خوردگی گالوانیک در بین لایه های بین فلزی و پوشش باقیمانده، تسریع خوردگی فاز غنی از آلومینیوم نتیجه می شود. در فاز غنی از آلومینیوم شامل ۱-۲٪ منیزیم، بعد از ۹۰ روز خوردگی حفره های کوچک زیادی روی سطح ظاهر شد. کاهش وزن پوشش Al-Zn-Si-3Mg، اغلب بعلا تأخیر در رویداد خوردگی موضعی، حدود یک چهارم پوشش Al-Zn-Si است [۳۶].

جهت مقایسه خواص مکانیکی پوشش های بر پایه روی نیز مطالعاتی صورت گرفته است که نشان می دهند که گالوالوم به علت دمای ذوب بالاتر، خواص مکانیکی (استحکام کششی<sup>۱۳</sup>، استحکام تسلیم<sup>۱۴</sup>، تغییر طول<sup>۱۵</sup> و ضریب کار سختی<sup>۱۶</sup>) کمی متفاوت از گالوانیزه دارد. ورق های فولادی پوشش شده با آلیاژ 55% Al-Zn استحکام کششی و استحکام تسلیم ویژه بالاتر و تغییر طول و ضریب کار سختی کمتر در مقایسه با ورق های گالوانیزه، برای همه محدوده ضخامت (بین ۰/۳۵ mm تا ۰/۶۵ mm)، نشان می دهند. هر دو پوشش گالوانیزه و گالوالوم، استحکام کششی و استحکام تسلیم کمتر در مقایسه ورق های بدون پوشش نشان می دهند. تفاوت های بین حالت های بدون پوشش و پوشش دار با افزایش ضخامت فولاد پایه افزایش می یابد و بر اینکه هر دو پوشش مقاومت کمتری نسبت

<sup>13</sup> Specific Yield Strength

<sup>14</sup> Specific Tensile Strength

<sup>15</sup> Elongation

<sup>16</sup> Hardening Coefficient

به فولاد پایه دارند، دلالت دارد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که پوشش گالوالوم اثر زیان‌آوری بر ضریب کار سختی دارد [۱۴]. رفتار تریبولوژیکی این نوع پوشش‌ها نیز، با انجام آزمون پین روی دیسک، مورد بررسی قرار گرفته است؛ نتایج به این صورت بود که ضریب اصطکاک گالوالوم حتی در بارهای زیاد، نسبت به زیرلایه و گالوانیزه کمتر است که بارپذیری بیشتر گالوالوم را نشان می‌دهد. از طرف دیگر، گالوالوم در بارهای مختلف دوام بیشتری نسبت به گالوانیزه دارد که نشان‌دهنده چسبندگی بیشتر پوشش گالوالوم است. به‌طور کلی با اعمال پوشش‌های گالوانیزه و گالوالوم بر سطح فولاد، مقامت به سایش بهبود یافته و این افزایش در گالوالوم بسیار قابل ملاحظه است [۳۶].

## ۶-۲- جمع‌بندی

مطالعات انجام شده در زمینه پوشش‌های ساده و آلیاژی روی نشان می‌دهد که گالوانیزه (روی خالص) که از پوشش‌های قدیمی‌تر محسوب می‌شود، از بیش از دو‌یست سال پیش مورد توجه و بررسی قرار گرفته و تحقیقات زیادی را به خود اختصاص داده است. گالوانیزه به دلیل مقاومت در برابر خوردگی، داشتن سطح براق در کنار زیبایی ظاهری، قابلیت شکل‌دهی و فرم‌پذیری بالا، رنگ‌پذیری مناسب، هزینه کم و بازرسی آسان و قابلیت انجام عملیات جوشکاری کاربرد زیادی در صنعت دارد، اما در برخی کاربردها که نیاز به مقاومت به خوردگی بیشتر وجود داشته باشد، استفاده از پوشش‌های آلیاژی روی ضرورت می‌یابد. یک نوع دیگر از پوشش‌های آلیاژی روی، گالوالوم (55%Al-43.5%Zn-1.6%Si) است، که از بیش از نیم قرن پیش شناخته شده است، کم و بیش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اما در سال‌های اخیر تحقیقات بسیار کمی در مورد آن انجام شده است. اکثر بررسی‌های انجام شده در این زمینه، در رابطه با نقش سیلیسیم در حمام مذاب و ترکیب شیمیایی حمام بر رفتار خوردگی این نوع پوشش بوده است، اما در رابطه با تأثیر عوامل فرایندی حمام مذاب بر نحوه رشد و خواص مکانیکی اطلاعات بسیار کمی موجود است و به بررسی‌های بیشتر نیاز دارد. در ضمن، اغلب کارهای تحقیقاتی صورت گرفته، توسط نمونه‌های به‌دست آمده از خطوط صنعتی بوده است و تولید آزمایشگاهی نمونه برای تحقیقات کم است. بنابراین به‌منظور دستیابی به شرایط بهینه عملیاتی به لحاظ تعیین پارامترهای فرایندی تولید لازم است تحقیقات بیشتر در راستای بررسی کیفی و ارزیابی خواص این نوع پوشش‌ها در دستور کار قرار گیرد.

## مراجع

[۱] اشرفی زاده. ف، "مشخصه‌های متالورژیکی و مهندسی پوشش‌های آلیاژی روی و آلومینیوم"، همایش صنعتی ورق‌های فولادی پوشش‌دار؛ از تولید تا مصرف، ص ۱۲-۱، شهر کرد ۱۳۹۵.

[۲] اشرفی زاده. ف، باطنی. ع، باقری. م، نوایی. م، عباسی. ش، طرقي نژاد. م.ر، "تحليلی بر لایه‌های بین فلزی در پوشش گالوانیزه گرم ورق فولادی"، سومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و انجمن علمی ریخته-گری ایران.

[۳] Tang, N. Y. "Discussion of Kinetics and Phase Transformation Evaluation of Fe-Zn-Al Mechanically Alloyed Phases", *Metall, Mater. Trans. A*, 28 A (11), 2433-2434 (1997).

[۴] Suwat Ploypech, Petch Jearanaisilawong, Yuttanant Boonyongmaneerat, "Crack initiation and propagation of galvanized coatings hot-dipped at 450°C under bending loads", *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3758-3763.

[۵] Vittorio Di Cocco, Francesco Iacoviello, Laura D'Agostino, Stefano Natali, "Damage micromechanisms in a hot dip galvanized steel", *Procedia Structural Integrity* 3 (2017) 231-236.

[۶] Suwat Ploypech, Petch Jearanaisilawong, Yuttanant Boonyongmaneerat, "Influence of thickness of intermetallic layers on fracture resistance of galvanized coatings", *Surface & Coatings Technology* 223 (2013) 1-5.

[۷] قربانی.م، پوشش دادن فلزات، تهران: دانشگاه صنعتی شریف، مؤسسه انتشارات علمی، ۱۳۷۹.

[۸] Thanh Nam Vu. "Selective dissolution from Zn-Al alloy coatings on steel", *Material chemistry. Universite Pierre et Marie Curie – Paris VI*, 2012. English.

[۹] S. Garcia- Villarreal, A. Arizmendi- Morquecho, A. Chavez- Valdez, J. A. Aguilar- Martinez, M.A Esneider- Alcala, and L. Falcon- Franco, "Effect of Cooling Rate on the Microstructure of Al-Zn Alloys with Addition of Silicon as Nanocomposite", *Advances in Materials Science and Engineering*, (2013).

[۱۰] Saeed Farahany, Low Hai Tat, Esah Hamzah, Hamid Reza Bakhsheshi-Rad, M.H. Cho, "Microstructure development, phase reaction characteristics and properties of quaternary Zn-0.5Al-0.5Mg-xBi hot dipped coating alloy under slow and fast cooling rates", *Surface & Coatings Technology* 315 (2017) 112-122.

[۱۱] Xu, Bao J, "Nucleation and growth of 55%Al-Zn alloy on steel substrate", PHD thesis, *Faculty of Engineering, University of Wollongong, Australia*, 2005.

[۱۲] J. Zou, X. Z. Liao, X. F. Duan, Y. Durandet and D. J. H. Cockaynet, "TEM study of intermetallic phases in 55Al-Zn coatings", *Microscopy ipen.br*- 1998, Vol 2.

[۱۳] صفایی راد، م، "تأثیر پارامترهای تولید بر خواص مکانیکی و شکل پذیری ورق گالوانیزه گرم"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.

- [14] A.R. Marder, “The metallurgy of zinc-coated steel”, *Progress in Materials Science* 45 (2000) 191-271.
- [15] REX Y. CHEN and DANIEL YUEN, “Microstructure and Crystallography of Zn-55Al-1.6Si Coating spangle on steel”, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2012, DOI: 10.1007/s11661-012-1259-5.
- [16] Meng Song, Yunli Feng and Jingbo Yang, “Study on Manufacturing Process and Applying of Galvalume”, *Materials Science Forum* Vols. 704-705 (2012) pp 1406-1409.
- [17] A. Bakhtiari, M. R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh, “THE EFFECT OF ZINC BATH TEMPERATURE ON THE MORFOLOGY, TEXTURE AND CORROSION BEHEAVIUR OF INDUSTRIALLY PRODUCED HOT-DIP GALVANIZED COATINGS”, *Metall. Mater. Eng.* Vol 20 (1) 2014 p. 41-52.
- [18] J. D. Culcasi, P. R. Sere, C. I. Elsner, A. R. Disarli, “Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process”, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 21-23.
- [19] C.W Hsu, K.K Wang, L. Chang, D. Gan, Y.L. Chang, H.Y. Liang, H.P. Wang, “Formation of Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-xZn<sub>x</sub> intermetallic crystals at the Fe-Zn interface in hot-dip galvanizing”, *materials characterization* 137 (2018) 186-200.
- [20] S. Peng, S. K Xie, J.T Lu, L.C Zhang, “Surface characteristics and corrosion resistance of spangle on hot-dip galvanized coating”, *Journal of Alloys and Compounds* 728 (2017) 1002e1008.
- [21] S. Peng, S.K. Xie, Y.M. Yang, G.Y. Xiao, J.T. Lu, L.C. Zhang, “Aluminum and antimony segregation on a batch hot-dip galvanized”, *Journal of Alloys and Compounds* 694 (2017) 1004e1010.
- [22] H. Peng, G. Wu, W. Peng, B. Cao, J. Zhang, “The effect of silicon on spangle size in hot-dipped 55 wt% Al-Zn coatings”, *Surface & Coatings Technology* 327 (2017) 110–117.
- [23] X. F. Lai, H. P. Peng, J. H. Wang, C. J. Wu, H. Tu, Y. Liu and X. P. Su, “Effect of La on intermetallic layer of galvalume”, *Surface Engineering, Taylor & Francis*- 2013.
- [24] Yang Dong, Chen Jianshe, Han Qing, Liu Kuiren, “Effect of lanthanum addition on corrosion resistance of hot-dipped galvalume coating”, *Journal of Rare Earths*, VOL. 27, No. 1, Feb. 2009, p. 114.
- [25] Manxiu Zhao, Yangsheng Cai, Fucheheng Yin, Yongxiong liu, Zhi Li, Qiong Yang, “Effect and controlling mechanism of vanadium on Fe- Al interface reaction in Al- Zn bath”, *Surface & Coating Technology* 306 (2016) 408-417.

[۲۶] Haoping Peng, Xuping Su, Zhi Li, Jianhua Wang, Changgun Wu, Hao Tu, Xiaofeng Lai, "Synergistic effect of Cu and Si on hot-dipping galvalume coating", *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 4329-4334.

[۲۷] Wei Liu, Mou-Cheng Li, Qun Luo, Hong-Qiang Fan, Jie-Yu Zhang, Hu-Sheng Lu, Kuo-Chih Chou, Xun-Li Wang, QianLi, "Influence of alloyed magnesium on the microstructure and long-term corrosion behavior of hot-dip Al-Zn-Si Coating in NaCl solution", *Corrosion Science* 104 (2016) 217-226.

[۲۸] Shiwei Li, Bo Gao, Ganfeng Tu, Liang Hu, Shuchen Sun, Guanglin Zhu, Shaohua Yin, "Effects of magnesium on the microstructure and corrosion resistance of Zn-55Al-1.6Si Coating", *Construction and Building Materials* 71 (2014) 124-131.

[۲۹] Z. Chen, C. T. Peng, Q. Liu, R. Smith, D. Nolan, "A new quaternary phase observed in a laser treated Zn-Al-Mg-Si Coating", *Journal of Alloys and Compounds* 589 (2014) 226-229.

[۳۰] Pengfei Sun, Xiaou Jin, Yifan Hu and Junpin Lin, "Isothermal Corrosion Behaviors of Ti-Al-Nb Alloys in Liquid Zn-55Al-1.6Si (wt.%)", *Materials Science Forum* Vols 747-748 (2013) pp 69-76.

[۳۱] Yu Sugawara, Kohei Araake, Izumi Muto, Michiyasu Takahashi, Masamitsu Matumoto and Nobuyoshi Hara, "Effect of Phosphate and Chromate Pigments on Sacrificial Corrosion Protection by Al-Zn Coating and Delamination Mechanism of Pre-painted Galvalume Steel", *ISIJ International*, Vol. 56 (2016), No. 12, pp. 2267-2275.

[۳۲] N. Coni, M.L. Gipiela, A.S.C.M. Doliveira, P.V.P. Marcondes, "Study of the Mechanical Properties of the Hot Dip Galvanized Steel and Galvalume", *J. of the Braze. Soc. Of Mech. Sci. & Eng.* Vol. XXXI, No. 4, October-December 200.

[۳۳] A. Pritzel dos Santos, S.M. Manhadosco, J.S. Rodrigues, L.F.P. disk, "Comparative study of the corrosion behavior galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels", *Surface & Coating Technology* 279 (2015) 150-160.

[۳۴] Xian Zhang, Inger Odnevall Wallinder & Christofer Leygraf, "Atmospheric corrosion of Zn-Al coatings in a simulated automotive environment", *Surface Engineering*, DOI: 10.1080/02670844.2017.1305658.

[۳۵] بانشی. ف، اشرفی زاده. ف، " ارزیابی مقایسه‌ای مقاومت به خوردگی و رفتار تریبولوژیکی پوشش‌های گالوالوم و گالوانیزه گرم"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۹۶.

[۳۶] W. Liu, Q. Li, M.C. Li, "Corrosion behaviour of hot-dip Al-Zn-Si and Al-Zn-Si-3Mg coatings in NaCl solution", *Corrosion Science* 121 (2017) 72-83.

"جهت مطالعه مقالات جدید در زمینه صنعت آهن و فولاد و آشنایی با فناوری های نوین صنعت فولاد، به سایت پژوهشکده فولاد مراجعه نمایید."

031-33913921  
031-33912588

SteelResearchCenter  
SRC.iut.ac.ir

دانشگاه صنعتی اصفهان  
SRC@of.iut.ac.ir

پژوهشکده فولاد