

بررسی خوردگی فولاد کربنی St ۳۷ و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ درون روی

مذاب

سعید بیابانی^{۱*}، احمد ساعتچی^۲

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، نجف آباد، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

*saeedbiabani6125@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۹/۰۴، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۱/۲۰)

چکیده

خوردگی فولاد کربنی St ۳۷ و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ درون سه حمام روی بررسی شد. مشخص شد که فولاد کربنی St ۳۷ مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به فولاد زنگ نزن ۳۱۶ از خود ارائه می‌دهد. علاوه بر ترکیب شیمیایی حمام، ترکیب شیمیایی فولاد نیز مقاومت به خوردگی را تحت تأثیر قرار داد. کربن بالای موجود در فولاد St ۳۷ منجر به تشکیل لایه‌های ضخیمی بر روی سطح این فولاد شد و خوردگی کاهش یافت. مطالعات میکروسکوپی نشان داد که علت تفاوت در رفتار خوردگی این دو فولاد آن است که در فولاد زنگ نزن ۳۱۶، ضخامت لایه بین فلزی تشکیل شده در حمام روی نازک‌تر است. سرب موجود در حمام، پوشش فولاد ۳۱۶ را تحت تأثیر قرار داد. سرب موجود در حمام باعث دندریتی شدن ساختار پوشش و رشد دانه‌های سطحی پوشش شد که باعث افزایش بیشتر نفوذ روی به داخل پوشش شد.

کلمات کلیدی:

فولاد کم کربن St ۳۷، فولاد زنگ نزن ۳۱۶، تجهیزات گالوانیزه، انحلال، خوردگی

۱- مقدمه

از فولاد St ۳۷ ساخته می‌شود و در اکثر موارد سوراخ می‌شود می‌تواند خسارت‌های جبران ناپذیری به دلیل توقف خط تولید ایجاد کند. آنتونی و سریواستاوا^۱ یک سری نمونه‌هایی را که شامل فولاد St ۳۷ و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ بود درون یک خط پیوسته گالوانیزه صنعتی معمولی به مدت ۶۵۲ ساعت درون روی غوطه‌ور شده بود (ترکیب شیمیایی حمام مشخص نشده بود) مورد آزمایش قرار دادند و نشان دادند که فولاد زنگ نزن ۳۱۶ دارای کاهش ضخامت کمتری نسبت به فولاد کربنی St ۳۷ می‌باشد، هرچند پوشش ایجاد شده بر روی فولاد ۳۱۶ دارای

تولید فولادهای پوشش داده شده با روی به وسیله فرآیند غوطه‌وری گرم در حمام مذاب روی به دلیل مزایای نسبتاً اقتصادی و مقاومت به خوردگی که دارند در دهه اخیر پیشرفت چشم‌گیری داشته است [۱]. فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و ۳۱۶ پرمصرف‌ترین ماده‌ای هستند که برای غلتک‌های غوطه‌ور شده در حمام روی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بیشترین علت توقف خط گالوانیزه مشکلات تجهیزات پاتیل است که بیشتر به علت خوردگی این تجهیزات می‌باشد. فساد و شکست متناوب غلتک‌های ساخته شده از این فولاد و یا دیگ گالوانیزه که گاهاً

حمام مذاب روی، فولاد کربنی سرعت خوردگی کمتری نسبت به فولاد ۳۱۶L از خود ارائه می‌دهد. موراندو خاطر نشان کرد که با افزایش در مقدار کربن و کاهش مقدار منگنز، به علاوه مقادیر کنترل شده‌ای از کروم و نیکل، می‌توان یک ضخامت بین فلزی کافی و مناسب بر روی سطح فولاد ۳۱۶L گسترش داد [۴]. لیو^۴ و همکاران [۱] و هم‌چنین برای مارک و همکاران [۳] خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L را درون مذاب روی و روی-آلومینیم انجام دادند در حالی که اثری از سرب درون مذابشان نبود. قبلاً آزمون انحلال گسترده و آنالیز اولیه نفوذ برای مواد آلیاژی مختلف برای دمای ثابت حمام روی انجام شده است، هم‌چنین سرعت‌های انحلال مواد مختلف در حمام روی خالص بررسی شده‌اند. بررسی‌هایی بر روی زیرلایه‌های فولادی در حمام روی حاوی مقادیر مختلف آلومینیم در چند دمای خاص انجام گرفته است ولی واکنش بین زیرلایه فولادی و مذاب، کوتاه در نظر گرفته شده است. در مورد فولاد ۳۱۶ و St ۳۷ تحقیقات کمی انجام شده است هم‌چنین خوردگی این فولادها بیشتر درون روی خالص و روی حاوی آلومینیم بررسی شده است و اثر سرب به عنوان عنصری که درون روی مذاب وجود دارد، بررسی نشده است، بنابراین در تحقیق حاضر سعی شد تا آزمون‌های خوردگی دو آلیاژ آهنی (فولاد کم کربن فریتی St ۳۷ و فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶) درون روی مذاب حاوی سرب که در کارخانه‌های گالوانیزه، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند، بررسی شوند تا درک بهتری از انحلال پذیری این آلیاژها درون یک محیط گالوانیزه معمولی، حاصل شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

دو نوع فولاد (فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶ و فولاد کم کربن St ۳۷) برای این تحقیق در نظر گرفته شدند و با استفاده از روش کوانتومتری، ترکیب شیمیایی این دو فولاد مشخص شد و در جدول (۱) آورده شد.

مقادیر قابل محسوسی ترک بود [۲]. مقالات زیادی در باره خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ و ۳۱۶L ارائه شده است [۱-۱۰]. برای مارک^۲ و همکارانش نشان دادند که فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L، درون روی خالص مقاومت بهتری نسبت به فولاد ۱۰۱۵ در دماهای ۴۶۵، ۵۰۰ و ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد از خود ارائه می‌دهد [۳]. در مقالات دیگری نشان داده شد که فولاد ۱۰۱۵ و فولادهای کربنی درون روی حاوی آلومینیم، دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به فولاد ۳۱۶ و ۳۱۶L هستند. شرکت آلیاژهای نورد شده تمپرانس و میشیگان^۳ یک سری آزمایش درون مذاب روی، حاوی ۰/۴۳۷wt%Al برای مقایسه واکنش پذیری آلیاژهای مختلف با روی انجام دادند [۲]. به واسطه نتایج این آزمایشات، این محققین فهمیدند که کاهش قطر فولاد کربنی حاوی ۰/۰۸%C حدود یک هشتم کاهش قطر فولاد ۳۱۶ است، این محققین هم‌چنین با اضافه کردن تنها ۰/۲ wt%N به فولاد ۳۱۶، کاهش قطر آن را به کمتر از کاهش قطر فولاد کربنی رساندند و خوردگی این فولاد نسبت به فولاد کربنی کمتر هم شد. در مقالاتی عسگری و همکاران و صفایی راد و همکاران اثر سرب موجود درون حمام روی مذاب را بر روی فولاد کم کربن St ۱۴ کشته شده با آلومینیم بررسی کردند [۱۱-۱۲] و نشان دادند که با افزایش سرب حمام، میانگین اندازه دانه‌های پوشش روی، افزایش می‌یابد، این بدین معنی است که افزایش مقدار سرب حمام، باعث خشن شدن مورفولوژی دانه‌های روی در ورق‌های فولاد گالوانیزه می‌شود. حضور سرب باعث افزایش در اندازه دانه‌های روی بوسیله کاهش مکان‌های جوانه زنی و افزایش سرعت رشد دندریتی می‌شود، دلیل این موضوع آن است که سرب کشش سطحی کمتری نسبت به روی دارد و تشکیل دانه‌های درشت را ترغیب می‌کند. دندریتی شدن دانه‌های روی مخصوصاً در سطح پوشش باعث می‌شود که روی و حتی دیگر عناصر داخل پوشش راحت‌تر بتوانند به درون پوشش، نفوذ کرده و خوردگی را تسریع کنند. موراندو چندین آزمایش با استفاده از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و فولاد کربنی انجام داد و نشان داد که با افزایش مقدار آلومینیم (۰/۲wt%/C)

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن 316 و St37 (درصد وزنی)

C	Si	Mo	S	P	Ni	Cr	Mn	Cu	Fe	فولاد زیر پایه
۰/۰۴۳	۰/۳۸۱	۲/۴۶	۰/۰۵۰	۰/۰۵۸	۸/۵۲	۱۷/۱۰۰	۰/۵۸۶	۰/۳۵۷	۷۲/۶۵۹	316
۰/۱۱۲	۰/۱۲۵	۰/۰۰۷	۰/۰۳۰	۰/۰۰۴	۰/۰۶۳	۰/۰۷۸	۰/۲۹۵	۰/۰۲۸	۹۹/۰۲۰	37St

جدول (۲): ترکیب شیمیایی مذاب روی های مورد استفاده در آزمایش (درصد وزنی)

Al	Cd	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn	ترکیب شیمیایی روی
۰/۱۴۲	۰/۰۲۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۸	۱/۷۶۰	۰/۰۶۲	Base	۱
۰/۰۸۰	۰/۰۰۴	۰/۰۰۵<	۰/۰۳۰	۱/۰۱۰	۰/۰۹۰	Base	۲
۰/۰۶۰	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	Base	۳

غوطه‌وری و بعد از پوسته گیری نمونه، کاهش وزن نمونه در اثر خوردگی محاسبه می‌شود، تعیین سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای با توجه به تغییر سطح هر نمونه نسبت به زمان غوطه‌وری داده شده، انجام می‌گیرد. فرمول مورد استفاده برای سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$v = \frac{w_n - w_{(n-1)}}{A t} \quad (1)$$

در اینجا v سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای $(g/m^2 \cdot h)$ ، w_n وزن نمونه (g) در زمان شروع $t = 0$ ، $w_{(n-1)}$ وزن نمونه (g) بعد از غوطه‌وری درون روی در زمان t (ساعت) و \bar{A} میانگین مساحت نمونه (m^2) در زمان t می‌باشد [۳].

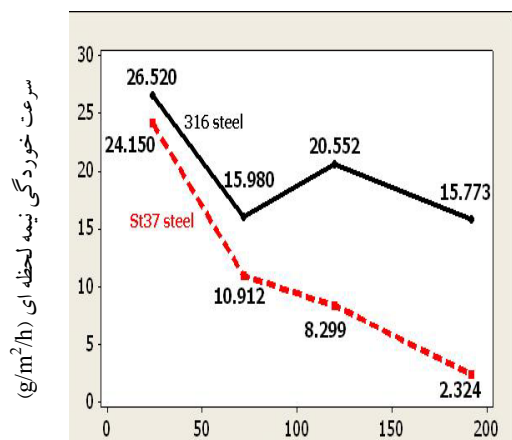
۲-۳- مطالعات ساختاری

به محض خارج کردن نمونه‌ها از مذاب روی، نمونه‌های خورده شده بر اساس بخش اول استاندارد BS ۷۲۹ ابتدا در محلول کلرور آنتیموان (با حل کردن ۲۰ گرم اکسید آنتیموان در ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک و اضافه کردن ۵ میلی لیتر از این محلول درون ۱۰۰ میلی لیتر اسید کلریدریک) برای برداشتن روی چسبیده به سطح، اسیدشویی و سپس با آب شستشو داده شدند و خشک شدند و وزن و ابعاد هر نمونه برای محاسبه سرعت خوردگی اندازه گیری شد و چند نمونه از هر آزمون

نمونه‌ها با طول ۲۰mm و قطر ۱۵/۹mm (فولاد 316) و قطر ۱۷/۹mm (فولاد St37) بریده، پولیش شده و سپس درون سود سوزآور ۱۰٪ چربی گیری و درون اسید کلریدریک ۱۵٪ اسیدشویی شدند و در نهایت درون روانساز یک لایه نازک شیشه‌ای از روانساز جهت بهبود فعل و انفعال مذاب با مواد، بر روی فولادها ایجاد شود. سه نوع مذاب روی که تفاوت عمده آن‌ها در مقدار سرب و آلومینم بود، مورد استفاده قرار گرفت در جدول (۲) ترکیب شیمیایی این سه مذاب، آمده است.

۲-۲- آزمون خوردگی

برای آزمون غوطه‌وری خوردگی، چندین بوته گرافیتی تقریباً ۳۰۰CC حاوی ۱۲۰۰gf روی با ترکیب شیمیایی که در جدول (۲) ذکر شده است درون کوره گذاشته شد و تا دمای ۴۵۸°C و ۵۰۰°C گرم شد. نمونه‌هایی که از قبل آماده شده بودند وزن شدند و ابعادشان اندازه گیری شد و سپس درون این بوته‌ها قرار گرفتند و برای دوره‌های زمانی مختلف به منظور تعیین نرخ خوردگی از درون مذاب بیرون آورده شدند. رفتار خوردگی این آلیاژها با روش سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای^۵ مشخص شد. کاهش وزن به طور مستقیم، تغییر وزن نسبی نمونه‌ها را در طول زمان غوطه‌وری نشان می‌دهد. با محاسبه وزن نمونه قبل از



شکل (۲): نمودار سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد ۳۱۶ و فولاد St ۳۷ در دمای ۴۵۸°C درون روی مذاب ۲ در دمای ۴۵۸°C

شکل (۲): نمودار سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد ۳۱۶ و فولاد St ۳۷ درون روی مذاب ۲ در دمای ۴۵۸°C

۳-۲- بررسی ریزساختار پوشش

به منظور درک بهتر از مکانیسم‌های واکنش بین مذاب روی و زیر لایه، ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری و الکترونی مطالعه شد و آنالیز ترکیب شیمیایی فازهای فصل مشترک بوسیله EDS تعیین شد تا مکانیسم‌های واکنش بین مذاب روی و فلز پایه بهتر درک شود.

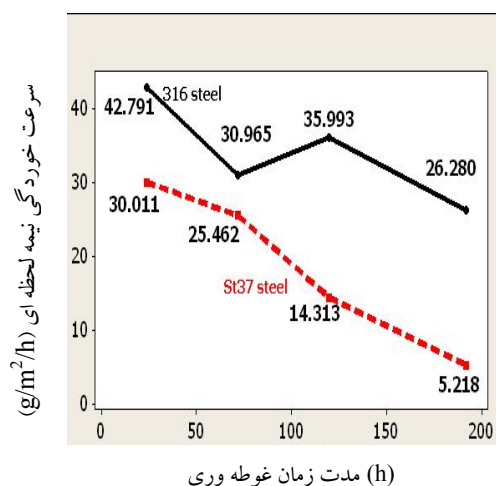
فازهای بین فلزی دلتا (FeZn₇) و زتا (FeZn₁₃) با استفاده از میکروسکوپ نوری برای فولاد St ۳۷ که به مدت ۱۲۰ ساعت درون مذاب ۲ در دمای ۴۵۸°C قرار گرفته بودند، حدس زده شد (با توجه به ترتیب قرارگیری لایه‌ها و مقایسه با میکروساختارهای گرفته شده توسط دیگر مقالات [۱۱-۱۳]) و بوسیله SEM/EDS تأیید شد. شکل و جدول (۳) بیانگر حضور این لایه‌ها هستند.

برای آنالیز ریزساختاری حفظ شدند. نمونه‌های آزمایش شده سطح مقطع زده شدند و به طور مکانیکی پولیش شدند و سپس توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\ TEScan مورد بررسی قرار گرفتند. از آنالیز کیفی (EDS)^۶ برای تعیین پروفایل‌های غلظتی و ترکیب شیمیایی فازها استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تشخیص سرعت خوردگی

به واسطه آزمون مذکور مشخص شد که دو آلیاژ آهنی به‌طور شدیدی توسط مذاب روی مورد حمله قرار گرفتند. همان‌طور که انتظار می‌رفت مشاهده شد که وزن هر دو فولاد موقعی که درون روی مذاب غوطه‌ور می‌شوند به مقدار زیادی کم می‌شود. شکل (۱) و (۲) نشان دهنده سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولادهای ۳۱۶ و St ۳۷ درون روی مذاب ۱ و ۲ در دمای ۴۵۸°C درجه سانتی‌گراد بر حسب زمان می‌باشد و بیان کننده این است که سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد زنگ نزن ۳۱۶ بیشتر از فولاد کربنی St ۳۷ است.



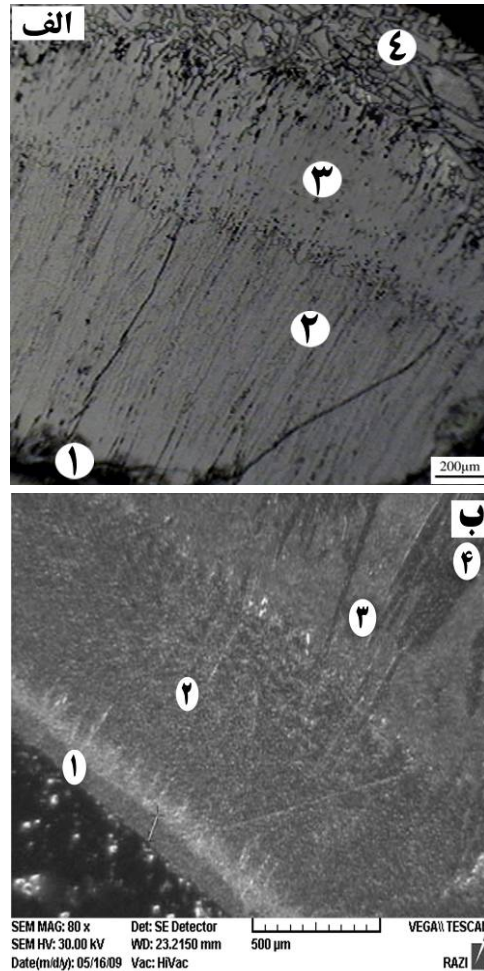
شکل (۱): نمودار سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد ۳۱۶ و فولاد St ۳۷ درون روی مذاب ۱ در دمای ۴۵۸°C

تشکیل ترکیبات بین فلزی آهن- روی را آشکار کرد ولی عناصر دیگری مثل کروم، نیکل و سرب نیز درون پوشش دیده شد. شکل و جدول (۴)، سطح مقطع ریزساختار فولاد زنگ نزن 316 و لایه های پوشش را بعد از غوطه وری درون مذاب 2 بعد از 120 ساعت غوطه وری در دمای 458°C نشان می دهند.

جدول (۳): آنالیز پوشش فولاد St 37 بعد از غوطه وری در حمام روی 2 در دمای 458°C برای مدت زمان غوطه وری 120 ساعت (نقاط موجود در شکل ۳) - درصد اتمی

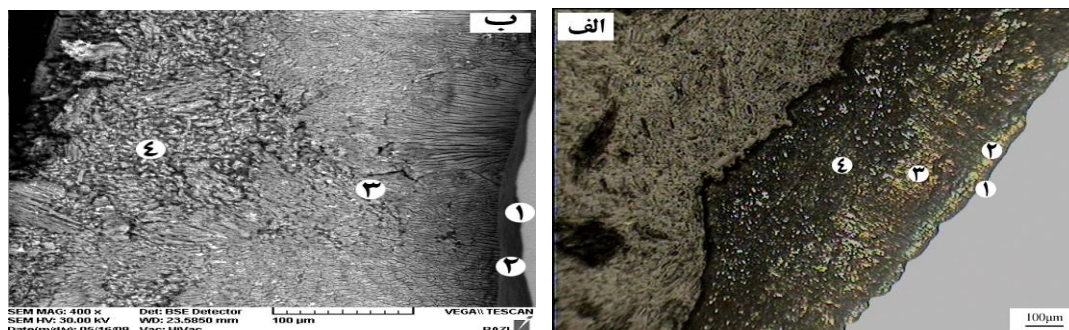
عناصر موجود در پوشش			نقاط روی پوشش
Fe	Zn	Mn	
۸۹/۰۷	۱۰/۶۱	۰/۳۲	نقطه ۱
۱۱/۲۳	۸۸/۷۷	۰	نقطه ۲
۹/۷۱	۹۰/۲۹	۰	نقطه ۳
۶/۹۵	۹۳/۰۵	۰	نقطه ۴

با مقایسه‌ای که بین آنالیز بدست آمده از پوشش و دامنه ترکیب شیمیایی لایه‌های پوشش که توسط دیگر محققین بدست آمده بود [۱۴]، انجام گرفت لایه‌های دلتا، زتا و اتا مشخص شدند و این لایه‌ها تقریباً در آن دامنه‌ها قرار داشتند. ضخامت لایه پوشش ایجاد شده بر روی فولاد St37 که به مدت 120 ساعت درون روی مذاب قرار گرفته بود، بیش از 1mm بود در حالی که این لایه برای فولاد 316 تقریباً 330µm بود.



شکل (۳): ریزساختار پوشش ایجاد شده بر روی فولاد St 37 غوطه ور شده درون روی 2 برای مدت زمان غوطه وری 120 ساعت در دمای 458°C: الف) میکروسکوپ نوری، نقطه ۱: فصل مشترک فولاد و پوشش، نقطه ۲: دلتا، نقطه ۳: زتا، نقطه ۴: اتا و ب) میکروسکوپ الکترونی

همانند نمونه فولاد کربنی، ریزساختار فولاد زنگ نزن 316 نیز



شکل (۴): ریزساختار پوشش ایجاد شده بر روی فولاد 316 غوطه ور شده درون روی 2 برای مدت زمان غوطه وری 120 ساعت در دمای 458°C: الف) میکروسکوپ نوری، نقطه ۱: فصل مشترک فولاد و پوشش، نقطه ۲: گاما، نقطه ۳: دلتا، نقطه ۴: زتا و ب) میکروسکوپ الکترونی

جدول (۴): آنالیز پوشش فولاد ۳۱۶ بعد از غوطه‌وری در حمام روی ۲ در دمای ۴۵۸°C برای مدت زمان غوطه‌وری ۱۲۰ ساعت (نقاط موجود در شکل ۴) - درصد اتمی

Ca	Mn	Sn	Si	Ni	Cr	Pb	Al	Fe	Zn	
۰/۷۲	۱/۶۶	۰	۰	۴/۱۵	۱۳/۳۳	۰/۴۵	۰	۳۸/۵۸	۴۱/۱۱	نقطه ۱
۰/۴۳	۲/۲۸	۰/۴۶	۶/۰۲	۲/۹۵	۷/۶۱	۲/۵۲	۸/۳۴	۱۸/۶۳	۵۰/۷۶	نقطه ۲
۰	۰	۰/۶۱	۰	۰/۹۲	۱/۴۱	۱/۳۹	۰	۸/۳	۸۷/۳۷	نقطه ۳
۰	۰	۰	۰	۰/۴۸	۰/۷۴	۱/۷۲	۰	۵/۱۲	۹۲/۹۳	نقطه ۴

۳-۳- مقایسه مقاومت به خوردگی فولادهای مختلف

روی به آسانی به داخل فولاد نفوذ می‌کند و ترکیب‌های بین فلزی را شکل می‌دهد [۷-۸]. گومن^۱ و همکارانش نشان دادند که لایه‌های کاملاً توسعه یافته فازهای متداول Fe-Zn، از واکنش آهن جامد با حمام مذاب روی برای مدت زمان‌های غوطه‌وری کوتاه حاصل می‌شوند و زمانی که نمونه‌ها برای مدت زمان طولانی در تماس با مذاب قرار می‌گیرند، دچار انحلال می‌شوند [۶]. روند سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای در فولاد St3۷ (شکل‌های ۱ و ۲) نشان می‌دهد که فرآیند انتقال شامل دو مرحله است: اول، آهن به سرعت داخل حمام روی حل می‌شود و دوم اینکه، لایه‌های بین فلزی بر روی سطح نمونه فولادی تشکیل می‌شوند و باعث توقف انحلال سریع آهن، درون حمام روی می‌شوند. این فاز بین فلزی در سطح آهن مانع واکنش نفوذی متقابل بین آهن، درون روی می‌شود و سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. چون ضریب نفوذ روی بیشتر از آهن است، فصل مشترک به سمت زیرلایه آهنی حرکت می‌کند و با گذشت زمان، فاز بین فلزی ضخیم‌تری تشکیل می‌دهد. همان‌طور که شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند، فرآیند انتقال در فولاد ۳۱۶ شامل چهار مرحله است: مراحل اول و دوم شبیه فولاد St ۳۷ است، در مرحله سوم بخش‌هایی از لایه بین فلزی می‌شکند و از سطح جدا می‌شود و به سطح فولاد اجازه می‌دهد تا در معرض مذاب روی قرار گیرد، سپس اتم‌های نفوذی روی با فولاد در معرض مذاب قرار گرفته، واکنش می‌دهند و شروع رشد اضافی فازهای فولاد- روی را به همراه دارند و منجر به کاهش وزن بیشتر ماده زیرلایه و در نهایت افزایش سرعت خوردگی می‌شوند. در مرحله آخر، سرعت تشکیل لایه بین فلزی و سرعت جدا شدن

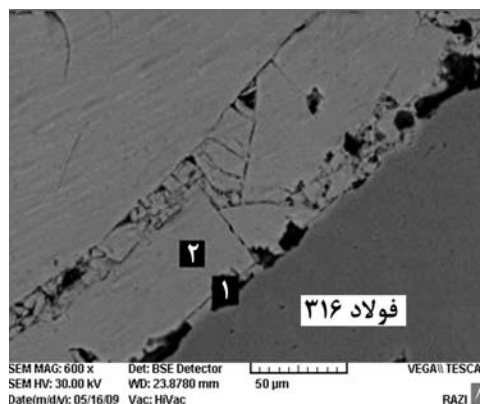
داده‌های آزمایش‌های سرعت خوردگی، مقاومت به خوردگی متفاوتی برای فولادهای آزمایش شده درون مذاب روی نشان داد. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ خوردگی بیشتری نسبت به فولاد St ۳۷ از خود ارائه داد. برایت مارک و همکارانشان عکس این موضوع را اثبات کردند و دلیلش شاید این باشد که آزمایشات این محققین در درون مذاب خالص روی و در دماهای دیگر (۴۶۵، ۵۰۰ و ۵۲۰ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت و اثری از آلومینیم و سرب درون مذاب نبود [۳]. حضور آلومینیم مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن را بهبود داد ولی به دلیل مقادیر بالای سرب، مقاومت به خوردگی این فولاد در محیط روی کاهش یافت (شکل ۱) و زمانی که مقدار آلومینیم کاهش پیدا کند (شکل ۲ و ۵) نقش مخرب سرب در تخریب فولاد زنگ نزن بهتر مشاهده شد. برایت مارک [۲] نشان داده بود که فولاد زنگ نزن ۳۱۶ درون روی حاوی تقریباً ۰/۱۴ درصد آلومینیم مقاومت به خوردگی بهتری ارائه می‌دهد (نسبت به فولاد ۱۰۱۵) این در حالی است که غیر از آلومینیم عنصر سرب درون روی نباشد، برایت مارک نقش عنصر سرب درون مذاب روی را بررسی نکرده بود. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ علیرغم دارا بودن مقادیر بالای کروم و نیکل و همچنین ساختار متراکم‌تر FCC نسبت به BCC فولاد St3۷ رفتار خوردگی پایینی از خود نشان داد.

قبلاً مکانیسم‌های انحلال فولاد بوسیله مذاب روی توسط چندین محقق مطالعه شده است [۵-۶] و همچنین مشخص شده است که ضریب نفوذ روی بیشتر از ضریب نفوذ آهن است از این رو

موراندو به واسطه درک تئوریک و توجیه از طریق آزمایشات متوجه گردید که حمله به فلز جامد توسط آلیاژهای روی یا روی/آلومینیم مذاب، یک واکنش توپوشیمیایی^۹ است که در آن یک شکل گیری دو مرحله‌ای از پیوندهای قوی بین اتم‌های دو ماده ایجاد می‌شود. در مرحله اول، تماس فیزیکی بین مذاب (Zn/Al) و جامد (Fe)، یک برهم کنش الکترواستاتیک از اتم‌های سطحی ایجاد می‌کند که چسبندگی را بهبود می‌دهد در مرحله دوم، فرآیندهای کوانتومی بین الکترون‌های سطحی، باعث یک برهم کنش شیمیایی می‌شود که کامل شدن پیوند قوی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. علاوه بر این، آلیاژهای روی/آلومینیم، خیلی فعال هستند به گونه‌ای که در حضور فیلم پسیو، اکسیدهای آهن که ضخامت آن‌ها بیشتر از $0.1 \mu\text{m}$ نیست، به فولاد می‌چسبند و به درون آن نفوذ می‌کنند. نتیجه اینکه، نفوذ اتم‌های روی/آلومینیم به داخل زیر لایه فولادی، تشکیل و رشد لایه‌های بین فلزی را در منطقه تماس جامد-مذاب تحت تأثیر قرار می‌دهد. این واکنش نفوذی با مثالی از آلیاژ دو تایی آهن-کربن غوطه‌ور شده در حمام آلومینیم مذاب روشن تر می‌شود. یک واکنش سطحی بین مذاب (Al) و جامد (Fe-C) اتفاق می‌افتد و سرانجام، اتم‌های آلومینیم شروع به نفوذ به سطح زیرلایه می‌کنند. همان‌طور که موراندو بیان کرد، آلومینیم انحلال پذیری کربن در مذاب و آهن جامد را کاهش می‌دهد بنابراین، کربن از محلول جامد آهن در طول تشکیل لایه میانی، پس زده می‌شود و یک منطقه غنی از کربن سریعاً در جلوی منطقه نفوذی تشکیل می‌شود. این انباشتگی و تجمع کربن در جلوی منطقه نفوذی به واسطه عمل کردن شبیه یک مانع (منظور کربن است)، انحلال آهن را در برابر پیشرفت نفوذ آلومینیم به تأخیر می‌اندازد. مکانیسم انحلال فولاد St 37 درون مذاب روی نیز دقیقاً شبیه مکانیسم ارائه شده توسط موراندو بود [۴].

شکل (۶) نشان می‌دهد که با کاهش مقدار سرب در دمای 500°C بعد از مدت زمان ۱۲۰ ساعت، فولاد 316 مقاومت به خوردگی بهتری درون مذاب روی ۳، نسبت به حالتی که درون

لایه بین فلزی از زیرلایه، متعادل شده و سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای پایدار می‌شود و به حالت تعادل در می‌آید و لایه‌های بین فلزی رشد می‌کنند و ضخیم تر می‌شوند. این افزایش ضخامت لایه بین فلزی از نفوذ روی جلوگیری به عمل می‌آورد و واکنش روی با فولاد زیرلایه را محدود می‌کند. همان‌طور که در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شد، سرعت خوردگی نیمه لحظه ای فولاد 316 بیشتر از فولاد St 37 است که می‌توان چندین علت برای آن ذکر کرد: مقدار سرب موجود در حمام بالاست و این باعث دندریتی شدن پوشش فولاد زنگ نزن می‌شود. عسگری و همکاران و صفایی راد و همکاران [۱۱-۱۲] نیز نشان دادند که کم بودن کربن و افزایش مقدار سرب (فولاد St14) می‌تواند باعث دندریتی شدن پوشش شود که این باعث ناهمگن شدن ساختار شده و سرعت خوردگی را افزایش دهد. همان‌طور که شکل (۴) نشان می‌دهد بعد از پنج روز غوطه‌وری فولاد 316 درون روی مذاب در دمای 458°C ، پوشش کاملاً دندریتی شده است و این دندریت‌ها به روی اجازه می‌دهند که به راحتی به داخل فولاد نفوذ کند و عناصر داخل فولاد به راحتی درون مذاب حل شوند. بر اساس نمودار تعادلی روی-سرب حلالیت سرب درون روی بسیار ناچیز است که این خود مزید بر این علت است که لایه بین فلزی ایجاد شده چسبندگی لازم را نداشته و از سطح زیرلایه جدا شده و خوردگی تشدید می‌شود که این امر در شکل (۵) مشهود است.



شکل (۵): ریزساختار پوشش ایجاد شده بر روی فولاد 316 غوطه‌ور شده درون روی ۱ برای مدت زمان غوطه‌وری ۱۲ ساعت در دمای 458°C

علاوه بر ترکیب شیمیایی حمام، ترکیب شیمیایی فولاد نیز بر روی مقاومت آن‌ها نسبت به خوردگی تأثیر داشت. کربن موجود در فولاد St۳۷ باعث شد تا لایه ضخیمی بر روی سطح این فولاد تشکیل شود و خوردگی کاهش یابد.

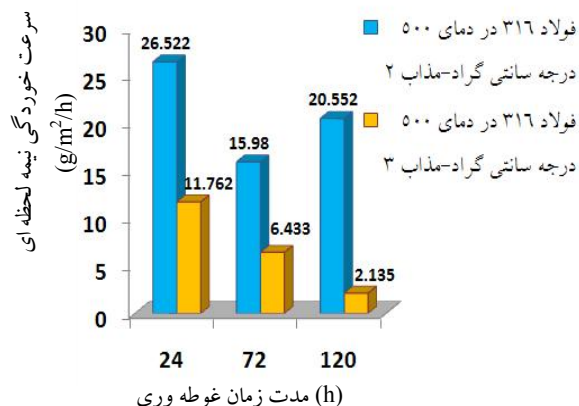
۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از مدیریت محترم شرکت گالوانیزه شهاب اصفهان جناب آقای مهندس غلامی و هم‌چنین مدیریت محترم گروه مواد دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد به پاس همکاری‌هایی که در زمینه انجام آزمایش‌ها و امکانات ارائه شده داشتند تقدیر می‌نمایند.

۶- مراجع

- [1] Xing bo Liu, Ever Barbero, Jing XU, Matthew Burriss, Keh-minn Chang, and Vinod Sikka, "Liquid Metal Corrosion of 316L, Fe3Al, and FeCrSi in Molten Zn-Al Baths", J.Metall. Trans, Vol. 36A, pp. 2049- 2058, 2005.
- [2] M. Bright: Ph.D. Dissertation, "Dissolution and Diffusion Characteristics of 316L Stainless Steel in Molten Zinc Containing Variable Concentrations of Aluminum", West Virginia University, Morgantown, WV, 2007.
- [3] Jing Xu, Mark A. Bright, Xing bo Liu, and Ever Barbero, "Liquid Metal Corrosion of 316L Stainless Steel, 410 Stainless and 1015 Carbon Steel in a Molten Zinc Bath", J.Metall. Trans, Vol. 38A, pp. 2727-2736, 2007.
- [4] J. A. Morando, U.S. Patent no. 6,004,507, "Material Formulation for Galvanizing Equipment Submerged in Molten Zinc and Aluminum Melts", 1999 .
- [5] F. Barbier and J. Blanc, "Corrosion of Martensitic and Austenitic Steels in Liquid Gallium", J. Mater.Res, Vol. 14, pp. 737-44, 1999.
- [6] A.R.P. Ghuman and J.I. Goldstein, "Reaction Mechanisms for the Coatings Formed During the Hot Dipping of Iron in 0 to 10 Pct Aluminum-Zinc Baths at 450 to 700.deg", J.Metall. Trans, Vol. 2, pp. 2903-14, 1971.
- [7] C. Allen and J. Mackowiak, "The Application of the inert-Marker Technique to Solid/Solid and Solid/Liquid Iron/Zinc Couples", J. Inst. MeT, Vol. 91, pp. 369-72, 1962-63.
- [8] M. Andreani, P. Azou, and P. Bastien, "Action of Liquid Zinc on Nickel-Containing Steels ", C.R. Acad. Sci. Paris, Vol. 263, pp. 1041-43, 1966.
- [9] T. Handa, T. Nakajima, K. Arikata, U.S. Patent no. 5,783,143,"Alloy Steel Resistant to Molten Zinc", 1998 .

مذاب روی ۲ قرار داشت از خود ارائه می‌دهد.



شکل ۶: نمودار سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد ۳۱۶ درون مذاب ۲ و ۳، در دمای ۵۰۰°C

۴- نتیجه‌گیری

خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ و فولاد St۳۷ از طریق آزمون خوردگی در حمام مذاب روی در دمای ۴۵۸°C و ۵۰۰°C در زمان‌های مختلف بررسی شد و نتایج نشان داد: تحت شرایط آزمایشگاهی در تحقیق حاضر، فولاد St۳۷ مقاومت به انحلال خوبی در برابر مذاب روی ارائه می‌دهد. سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد St۳۷ بسیار کمتر از سرعت خوردگی نیمه لحظه‌ای فولاد ۳۱۶ می‌باشد. فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ علیرغم دارا بودن مقادیر بالای کروم و نیکل و هم‌چنین ساختار متراکم تر FCC نسبت به BCC فولاد St۳۷، رفتار خوردگی بالایی از خود نشان می‌دهد. لایه نازکی بر روی سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تشکیل شد که این لایه نمی‌توانست جلوی نفوذ روی به داخل پوشش و زیرلایه را بگیرد. سرب موجود در حمام روی، نفوذی به درون پوشش تشکیل شده بر روی فولاد St۳۷ نداشت ولی پوشش فولاد ۳۱۶ را تحت تأثیر قرار داد. سرب باعث دندریتی شدن ساختار پوشش و رشد دانه‌های سطحی می‌شود که نفوذ بیشتر روی به داخل پوشش را باعث می‌شود. با ثابت نگه داشتن آلومینیم و کم کردن مقدار سرب هر چند دما تا ۵۰۰°C بالا برده شد، خوردگی فولاد ۳۱۶ بسیار کاهش می‌یابد.

۷- پی نوشت

1- Antony and Srivastava

2- Bright Mark

3- Temperans and Michigan

4- Liu

5- Semi-Instant Corrosion Rate

6- Scanning Electron Microscopy

7- Energy Dispersive Spectrometry

8- Ghuman

۹- بررسی واکنش‌هایی که فقط در مناطق معینی از یک سیستم وقوع می‌یابند.

[10] X. Wang, "Corrosion of Co-Cr-W Alloy in Liquid Zinc", J.Metall. Trans, Vol. 34B, pp. 881-886, 2003.

[11] M. Safaeirad, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh, "Effect of Microstructure and Texture on Formability and Mechanical Properties of Hot-Dip Galvanized Steel Sheets", J.Matprotec, PP. 1-7, 2007.

[12] H. Asgari, M.R. Toroghinejad, M.A. Golzar, "Relationship Between (00.2) and (20.1) Texture Components and Corrosion Resistance of Hot-Dip Galvanized Zinc Coatings", J.Matprotec, PP. 1-6, 2007.

[13] C.E. JORDAN and A.R. MARDER, "Effect of Substrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics During Hot-Dip Galvanizing", J.Metall. Trans, Vol. 28A, PP. 2683-2694, 1997.

[14] Peng Bicao, Wang Jianhua, Su Xuping, Li Zhi, Yin Fucheng, "Effects of Zinc Bath Temperature on the Coatings of Hot-Dip Galvanizing", J.Surfcoat, PP. 1787-1781, 2007.