افزودن عنصر قلع به پوشش گالوانیزه غوطه وری گرم و تاثیر زیست محیطی حذف مصرف سرب

مهدی پشم فروش

کارشناس ارشد مهندسی مواد، عضو هیات علمی پژوهشکده تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی

Email:Pashmforoush@acecr.ac.ir

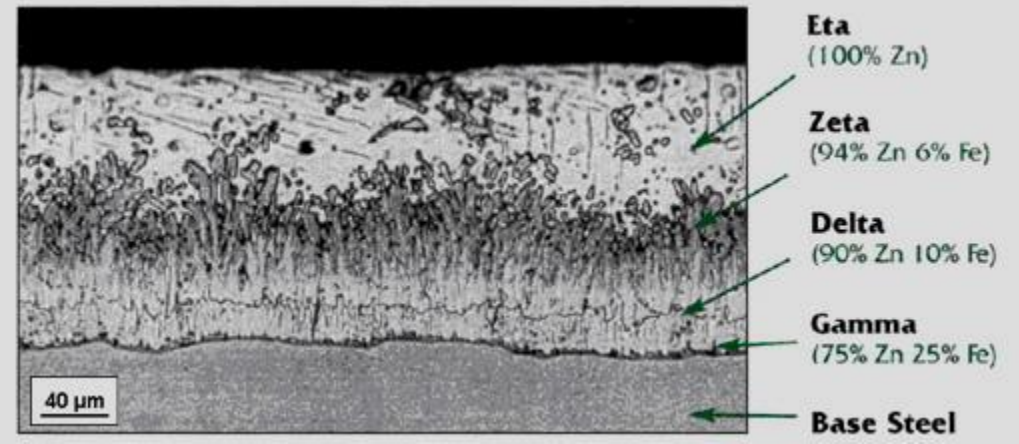
چکیده

بسیاری از شرکتهای تولید پوشش گالوانیزه از آلیاژ روی جهت گالوانیزه قطعات صنعتی استفاده می کنند این آلیاژ حاوی حداقل ۹۸٪ روی و حدود ۰/۰۵ – ۱/۴ ٪ فلز سرب است. سرب از نظر زیست محیطی دارای اثری مخرب می باشد که تمام فرآیندهای صنعتی ملزم به کاهش آن می باشند از اینرو با توجه به استفاده روزافزون از این نوع پوشش بروی قطعات و تجهیزات فولادی، وجود جایگزین سرب جهت اصلاح خواص و بهبود اثر زیست محیطی بشدت نیاز می باشد. در این تحقیق پارامترهای پوشش جایگزین Zn-Sn که حاوی ۱٪ عنصر قلع است جهت مقایسه با پوشش مرسوم ارایه شده است.

کلمات کلیدی: پوشش گالوانیزه، روش غوطه وری گرم، آلیاژ Zn-Sn ، اثر زیست محیطی، عنصر سرب،

۱. مقدمه

گالوانیزاسیون غوطه وری گرم فرآیندی است که در آن در اثر غوطه ور کردن قطعات فولادی یا چدنی در حمام مذاب روی، پوشش چسبنده و محافظ روی و ترکیبات روی و آهن در سطح آنها تشکیل می شود. پوشش فوق معمولا شامل چند لایه است. لایه های نزدیک به فلز پایه، ترکیبات آهن- روی است که توسط لایه بیرونی روی پوشش شده اند. ترکیب شیمیایی، خواص فیزیکی و مکانیکی لایه های پوشش گالوانیزه شدیدا با هم تفاوت دارند. ساختار پیچیده این لایه ها تحت تاثیر فعالیت شیمیایی، نفوذی و سرمایش بعدی شکل می گیرد. اختلاف جزیی در ترکیب پوشش، درجه حرارت حمام، زمان غوطه وری و سرعت سرمایش یا گرمایش مجدد تاثیر قابل توجهی روی خواص و ظاهر پوشش دارند. پوشش های گالوانیزه غوطه وری گرم به صورت اتوماتیک یا تولید انبوه روی انواع محصولات نوردی قابل اجرا است. در این قسمت، نخست گالوانیزاسیون دستی و نیمه اتوماتیک مورد توجه قرار می گیرد [۱].



شکل ۱- میکروگراف نوری پوشش گالوانیزه غوطه وری گرم که لایه های مختلف را نشان می دهد.[۲]

جدول ۱-مشخصات فازهای Fe-Zn [۳]

Phases	Formula	Crystal Structure	Iron Content	VHN	Characteristics
δ	$FeZn_{10}$	Hexagonal	7.0-11.5 wt%	273-358	Very brittle
ζ	$FeZn_{13}$	Monoclinic	5.0-6.0 wt%	118-208	Brittle
ηZn	Zn(Fe)	HCP	0.03 wt%	41-52	Ductile and luster

۲-۱-کاربردها:

پوشش های گالوانیزه برای محافظت قطعات فولادی وچدنی در مقابل خوردگی انجام می گیرد.کاربرد اصلی پوششهای گالوانیزه غوطه وری گرم به شرح زیر است:

- فولادهای ساختمانی که در تاسیسات تولید انرژی و تاسیسات پتروشیمی، مبدلهای حرارتی، کویلهای خنک کننده، برجها و دکلهای انتقال برق مصرف می شوند.
- اجزاء سازه ای پل، آب روها، لوله های فولادی آجدار و چفتها
- مسلح کردن فولاد برای برج های خنک کننده، بتن پیش ساخته معماری، دکل پلها که در معرض کلرید قرار دارند.
- دکلها و خطوط سازه های برق رسانی
- نرده ها و سپرهای محافظ کنار اتوبان ها و روی پل ها
- سازه های دریایی

- قفسه ها، داربستها و شبکه های آهنی
- کاربردهای معماری نظیر سایبان، در و پنجره، تیر آهن و ستون ها
- فولادهای ساختمانی که برای موارد زیبایی رنگ می شوند، کاربردهای کد گذاری رنگی کدگذاریهای غیر طولانی، شامل دکلهای مخابراتی، لوله ها، نرده کشی، حصارکشی و تجهیزات کشاورزی
- تاسیسات تصفیه پسآب، رکاب کامیون، شبکه های آهنی، و کاربردهای غیر غوطه وری مربوط به دکلها و مهره های خیلی مقاوم گالوانیزه شده گرم در شرایط کاری که به اتصال طولانی مدت مطمئن و محکمی نیاز هست استفاده می شوند. به طور خلاصه، هر مکانی که فولاد در معرض اتمسفر، گرد و غبار یا آب خورنده قرار می گیرد پوشش گالوانیزه غوطه وری گرم روشی اقتصادی، کارا و استاندارد برای محافظت آنها هستند. کارامد بودن پوشش های گالوانیزه به عوامل زیر بستگی دارد. [۴]

- خوردگی نسبتا آرام روی نسبت به آهن،
- وقتی پوشش آسیب دید فلز پایه به طور الکترولیتی محافظت می شود،
- دوام و مقاومت سایشی پوشش روی و لایه آلیاژی آهن- روی،
- رنگ کردن پوشش بعد از عملیات یا بعد از مدت زمان طولانی به منظور افزایش طول عمر سازه در محیط های روستایی یا صنعتی معمولی، این کار عموما بعد از ۲۵ تا ۴۰ سال کارکرد انجام می گیرد.

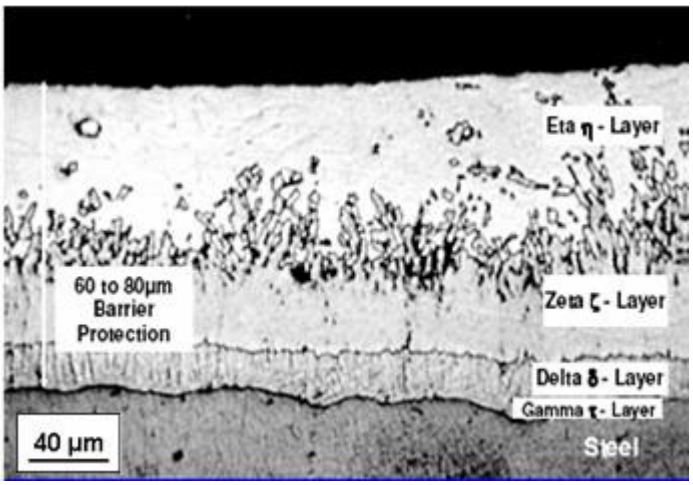
عمر پوشش های گالوانیزه غوطه وری گرم در مناطق روستایی که دی اکسید گوگرد و دیگر آلایندهای صنعتی کم است حداکثر است. این پوشش ها در بیشتر محیطهای دریایی نیز نتایج رضایت بخشی دارند. علیرغم اینکه مقاومت پوششهای گالوانیزه غوطه وری گرم در محیط های شدیدا صنعتی به اندازه محیط های کم خورنده نیست ولی به طور وسیع در این محیط ها به کار می رود. چون روشهای اقتصادی و موثرتری برای محافظت وجود ندارد. در شرایط خیلی ناهنجار ضخامت پوشش را اندکی بیشتر از اندازه ای که در استاندارد ASTM مشخص، (حداقل ۷۷۰ گرم بر متر مربع) انتخاب کرده یا روی پوشش را رنگ می زنند [۵].

۳-۸-۱- فرآیند غوطه وری گرم (HDG):

این فرآیند شامل غوطه ور کردن قطعات فولادی در روی مذاب در دمای ۴۴۵- ۴۵۴ درجه سانتیگراد در مدت زمان معین می باشد همچنین مشخصات پوشش حاصل از این فرآیند مطابق ذیل می باشد.

- چسبندگی پوشش به فولاد بوسیله پیوند شیمیایی یا پیوند متالورژیکی انجام می گیرد.
- سطح نسبتا یکنواخت و محدوده رنگ نقره ای روشن تا خاکستری مات بسته به ترکیب شیمیایی فولاد
- ضخامت پوشش معمولا بین ۳۰ تا ۱۰۰ میکرون بسته به ضخامت و ترکیب شیمیایی فولاد
- استحکام پیوند در غوطه وری گرم در حدود چندین هزار Psi است که نشان دهنده یک پوشش چسبنده خیلی محکم است.
- لایه روی خالص وتمام لایه های آلیاژی Zn-Fe نسبت به زیرلایه، آندی هستند. در واقع پوشش گالوانیزه یک حفاظت کاتدی را انجام می دهد.

(الف)



(ب)

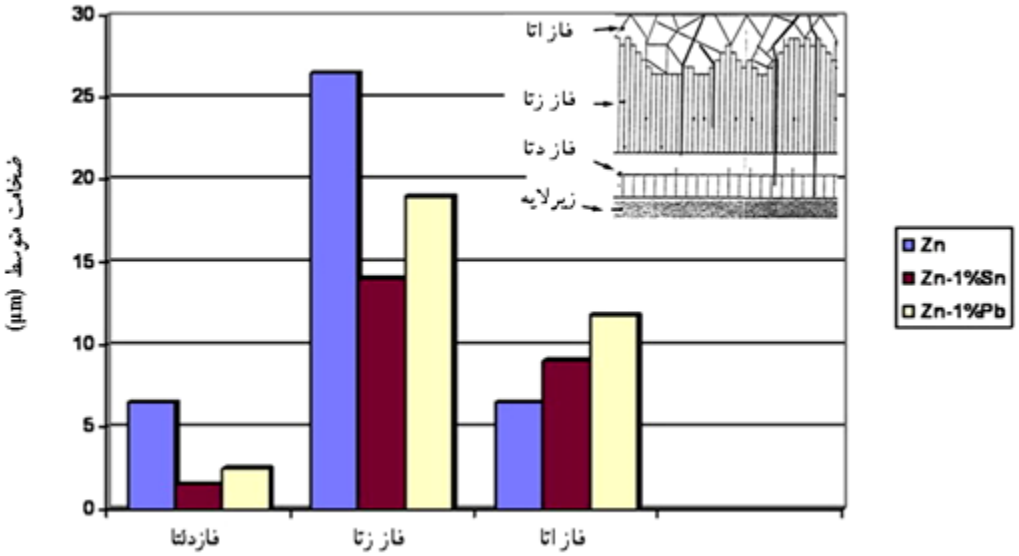
شکل۲- فرآیند غوطه وری گرم (الف) تصویر حمام گالوانیزه غوطه وری گرم (ب) میکروگراف نوری از پوشش گالوانیزه غوطه وری گرم [۱۰].

-فاکتورهای تاثیرگذار فرآیند گالوانیزاسیون غوطه وری گرم(HDG):

- ترکیب شیمیایی فولاد زیرلایه
- زمان غوطه وری
- دمای روی مذاب
- سرعت خارج کردن قطعه از مذاب
- زاویه بیرون کشیدن
- عناصر آلیاژی حمام

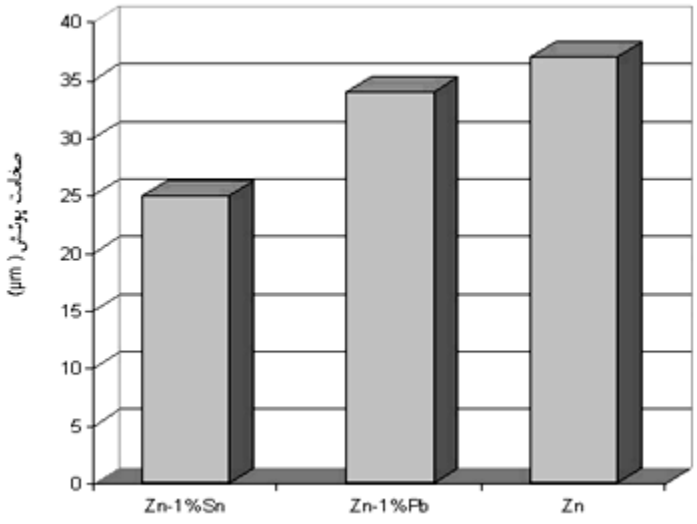
بررسی مقایسه ای پوشش های گالوانیزه روی و گالوانیزه آلیاژی:

با کمک میکروسکوپ الکترونی SEM پوشش های Zn، Zn-%1Pb و Zn-%1Sn مورد ارزیابی قرار گرفت. مناطق فازی اتا، زتا و دلتا بدقت برای هر پوشش تفکیک و اندازه گیری شد. فاز آلیاژی گاما بدلیل اینکه در لحظات نهایی حضور نمونه در مذاب تشکیل می شود. دارای محدوده ی بسیار کوچک و گاها ناچیزیست که همیشه قابل رویت نمی باشد. بنابراین در بررسی زیر لحاظ نگردید. در شکل ۳ اندازه ضخامت مناطق فازی اتا، زتا و دلتا برای سه پوشش فوق با هم مقایسه شده است.



شکل۳- مقایسه ضخامت لایه های فازی در سه پوشش گالوانیزه

با توجه به شکل بالا، این موضوع فهمیده می شود که با آلیاژی کردن پوشش گالوانیزه با سرب و قلع رشد فازهای آلیاژی دلتا و زتا نسبت به پوشش روی محدود شده و از طرف دیگر بهمان اندازه رشد فاز اتا افزایش یافته است. کاهش ضخامت لایه های آلیاژی بدلیل ویژگی سخت و ترد بودنشان، مطلوب بوده و سبب ارتقای خواص مکانیکی پوشش می شود. افزودن سرب، رشد صفحه ای را در جهات خاصی، بیشتر نسبت به قلع افزایش می دهد از اینرو ضخامت این لایه ها در پوشش حاوی سرب بیشتر می باشد. شکل ۴ ضخامت سه پوشش گالوانیزه با هم مقایسه شده است. می توان نتیجه گرفت که آلیاژی کردن پوشش در شرایط عملیاتی یکسان، سبب کاهش ضخامت پوشش گالوانیزه می شود. که این موضوع با نتیجه شکل ۴ یعنی کاهش محدوده و ضخامت نواحی فازی با آلیاژی کردن پوشش، مطابقت دارد.



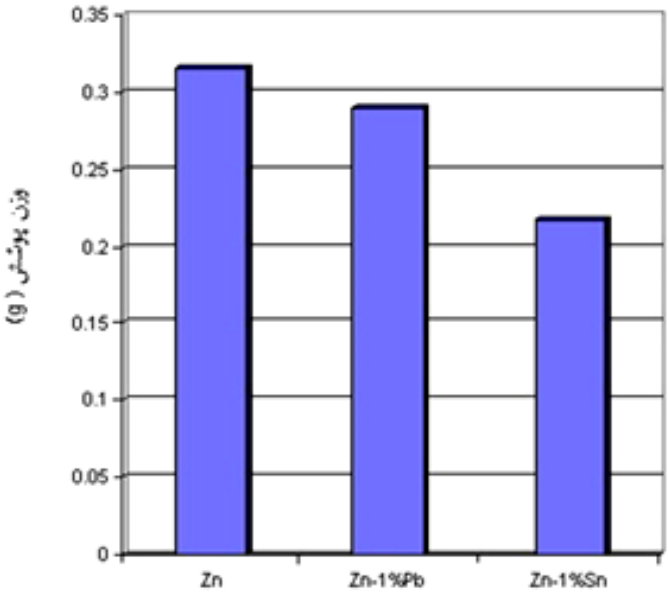
شکل۴- مقایسه ضخامت پوشش های گالوانیزه

در شکل ۴ ، وزن سه نوع پوشش گالوانیزه را می توان با هم مقایسه کرد. با توجه به رابطه ۱ و ارتباط مستقیم ضخامت با وزن می توان نتیجه گرفت که با آلیاژی کردن پوشش گالوانیزه، وزن پوشش کاهش می یابد. این موضوع می تواند از نظر صرفه ی اقتصادی در کاهش مصرف روی مهم باشد. [۱۵]

$$T = \frac{W}{A\,D}$$

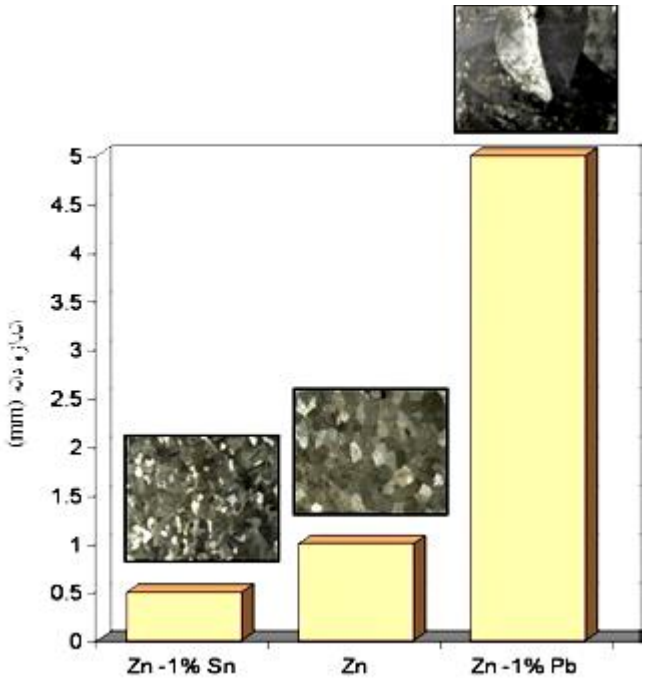
- رابطه ۱

که در رابطه ۳-۱، T مقدار ضخامت پوشش و W مقدار وزن، A سطح نمونه و D دانسیته پوشش می باشد.



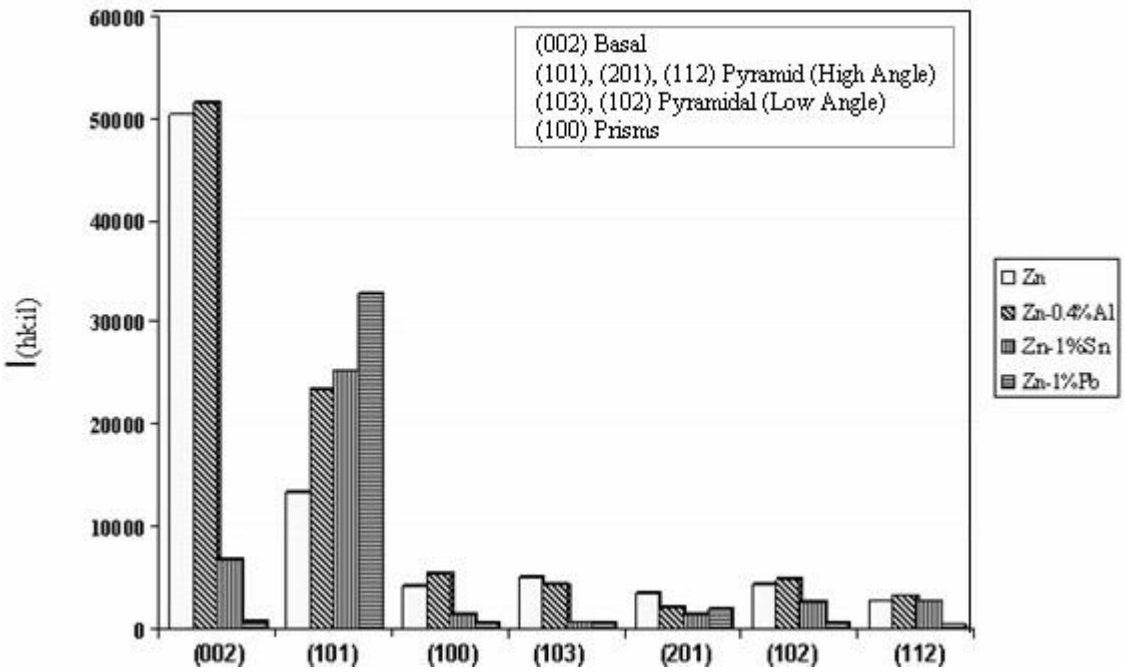
شکل۵- مقایسه وزن پوشش های گالوانیزه

در شکل ۵ پوشش های فوق از لحاظ اندازه دانه با هم مقایسه شده اند. در مورد پوشش Zn-%1Sn با افزایش قلع، دانه ها بسیار ریزتر شده و در مورد پوشش Zn-%1Pb در مقایسه با پوشش Zn دانه ها بسیار بزرگتر شده اند. لازم به ذکر است که اندازه ی دانه ی پوشش ها با روش خطی محاسبه شده است.



شکل۶- مقایسه اندازه دانه پوشش های گالوانیزه

در شکل ۷ مقایسه بین شدت پیک صفحات مهم در ساختار شبکه ی هگزاگونال روی بین پوششهای گالوانیزه و گالوانیزه ی آلیازی صورت گرفته است.



شکل ۷- مقایسه کمی توزیع صفحات مهم در شبکه ی چهار پوشش گالوانیزه بر حسب شدت پیک

عوارض مصرف سرب

سرب، در تمام مراحل استخراج و تولید می‌تواند باعث سمی شدن محیط زیست شود. همین تاثیر می‌تواند در صورت محافظت نشدن، سلامت انسان را به خطر بیندازد .سرب جز فلزاتی است که به علت نقطه ذوب پایین، به راحتی ایجاد گاز سمی می‌کند و با جذب شدن در آب، هوا و مواد غذایی می تواند وارد بدن انسان شود. سرب یک فلز پرمصرف و یک سم پایدار است که تاریخچه گسترش آن در محیط زیست انسان و شناسایی آن به عنوان یک سم عصبی و تلاش برای کنترل آن به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح می رسد .سرب به اشکال مختلف مانند سرب متالیک، نمک های سرب و سنگ های معدنی حاوی سرب در صنعت و محصولات خانگی، آرایشی و بهداشتی، اسباب بازی ها و صنعت چاپ و ... مورد استفاده قرار می گیرد. لذا غلظت آن در بدن، وابسته به وضعیت تماس محیطی با آن است. مواجهه با سطوح بالای سرب ممکن است باعث کم خونی، ضعف و آسیب به کلیه و مغز شود. [۱۰-۶]

مواجهه با سطوح بسیار بالای سرب می تواند باعث مرگ شود. سرب می تواند از جفت عبور کند لذا زنان بارداری که در معرض سرب قرار دارند، کودک متولد نشده خود را نیز در معرض مواجهه با سرب قرار می دهند. سرب می تواند به سیستم عصبی در حال تکامل نوزاد آسیب برساند. حتی مواجهات با سطوح پایین سرب در نوزادان در حال رشد، بر رفتار و هوش کودک تاثیر می گذارد. قرار گرفتن در معرض سرب می تواند باعث سقط جنین، مرده زایی و ناباروری (در مردان و زنان) شود. [۱۴-۱۲].
به طور کلی، اثرات سرب بر کودکان بیشتراز بزرگسالان است. کودکان در مقایسه با بزرگسالان علائم مسمومیت شدید با سرب را در سطوح پایین تری نشان می دهند. مسمومیت با سرب در کودکانی رخ داده است که والدین آنها به طور تصادفی گرد و غبار سرب را روی لباس و موی خود به خانه آورده اند. عوارض عصبی و ناتوانی ذهنی نیز در کودکانی رخ داده است که والدین آنها ممکن است به واسطه شغلشان مواجهه با سرب داشته باشند[۱۸-۱۵].

۱۰. نتیجه‌گیری

با آلیاژی کردن پوشش گالوانیزه با قلع، علاوه بر کاهش مصرف سرب، وزن پوشش و ضخامت موثر پوشش کاهش می یابد. این موضوع از نظر جنبه های زیست محیطی و همچنین از نظر صرفه ی اقتصادی در کاهش مصرف روی می تواند بسیار مهم باشد.
افزودن سرب، بصورت زیادی جهتگیری کریستالوگرافی، شکل فازهای بین فلزی و مرفولوژی فاز اتا را تغییر داده است. بطوریکه وجود سرب به میزان ۱٪ بافت صفحه ای (۰۰۰۲) را از بین می برد.
سرب به صورت یکنواخت در پوشش رسوب نمی کند. و یک غلظت معینی از اتم های سرب در مناطق خاصی از فاز اتا که احتمالا سبب یک جهت گیری ترجیحی در این فاز می شوند، وجود دارد.
در مورد پوشش Zn-%1Sn با افزایش قلع، دانه ها بسیار ریزتر شده و در مورد پوشش Zn-%1Pb در مقایسه با پوشش Zn دانه ها بسیار بزرگتر شده اند.
با آلیاژی کردن پوشش گالوانیزه با سرب و قلع رشد فازهای آلیاژی دلتا و زتا نسبت به پوشش روی محدود شده و از طرف دیگر بهمان اندازه رشد فاز اتا افزایش یافته است.

۱۲. مراجع

[۱] م. قربانی، پوشش دادن فلزات، ج۱، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۵

[2] G. Vourlias, N. Pistofidis," The Effect Of Alloying Element On The Crystallization Behavior And On The Properties Of Galvanizing Coating", John Wiley, 2004

[3] Y. Morimota, k. Nishimura, "Excellent Corrosion-Resistant Zn-Al-Mg-Si Alloy Hot-Dip Galvanized Steel sheet "Super Dyma" ", Nippon Steel Teechnical Report, 87(2003)

[4] S.M.A. Shibli, R. Manu,"Process And Performance Improvement Of Hot Dip Zinc Coating By Dispresed Nickel In The Under Layer", 197(2003)

[5] Y. Li, "Corrosion Behaviour Of Hot Dip Zinc And Zinc-Aluminium Coating On Steel In Seawater", Bull. Master. Sci, 24 (2001)

[6] N. Pistofidis, G. vourlias, "Microdtructure Of Zinc Hot Dip Galvanized Coating Used For Corrosion Protection", Materials Letters 60 (2006) 786-789

[7] J.D. Culcasi, PR.Sere, "Control Of The Growth Of Zinc-Iron Phases In The Hot Dip Galvanizing Process", Surface And Coatings Technology 122 (1999) 21-23

[8] N. Pistofidis, G. Vourlias, " The Combined Effect Of Nickel And bismuth On The Structure Of Hot Dip Zinc Coatings", Materials Letters 61 (2007) 2007-2010

[9] S.M.A. Shibli, R. Manu,"Improvement Of Hot Dip Zinc Coating by Enriching The Inner Layers With Iron Oxide", Applied Surface Science 252 (2006) 3058-3064

[10] Hot Dip Galvanized Information, Hot Dip Galvanizers Association, No.1, Southern Africa

[11] L. Jintang, C. Chunshan, K. Gang. "Influence Of Silicon On The α-Fe/Γ Interface Of Hot-Dip Galvanized Steels", Surface & Coating Technology 200 (2006) 5277 – 5281, John Wiley

[12] S.M.A. Shibli, R. Manu, "Development Of Zinc Oxide Rich Inner Layers In Hot-Dip Zinc Coating For Barier Protection", Surface & Coating Technology 201(2006) 2358 – 2363

[13] G. Vourlias, N. Pistofidis,"The Effect Of Preflux bath Additives On The Morfology And Structure Of The Hot Dip Galvanized Coatings", Cryst. Res. Technol. 41, No.8, 759 – 765 (2006)

[14] P.S. Kolisnyk, C.J. Allen, "Galvanizing reactive Steel", Aga Tech Forum 1994

[15] Hot Dip Galvanizing For Corrosion Protection Of Steel Products, American

Galvanizers Association, 2000

[16] A.R. Marder, "The Metallurgy Of Zinc- Coated Steel", Progress In Materials Science 45 (200) 191-271

[17] A. R. Marder, Progress in Materials Science 45, 191 (2000).

[18] N. Katiforis, G. Papadimitriou, Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanizing bath on the structure, thickness and cracking behaviour of the galvanized coatings., Surface and Coatings Technology 78, 185 (1996).