

SỰ THAY ĐỔI TỔ CHỨC TẾ VI CỦA LỚP MẠ KẼM NHÚNG NÓNG
CHO THÉP CACBONMICROSTRUCTURAL CHANGES OF HOT DIP GALVANIZING
FOR CARBON STEEL

LÊ THỊ NHUNG

Viện Cơ khí, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

Email liên hệ: nhunglt.vck@vimaru.edu.vn**Tóm tắt**

Bài báo nghiên cứu quá trình luyện kim trong công nghệ mạ kẽm nhúng nóng, ảnh hưởng của nhiệt độ bể kẽm và các nguyên tố hợp kim tới sự hình thành các pha của lớp mạ kẽm. Các tấm thép cacbon có kích thước 20x20x5 (mm) được làm sạch bề mặt, sau đó được nhúng trong bể kẽm nhúng nóng ở các nhiệt độ khác nhau. Các mẫu mạ sẽ được kiểm tra trên kính hiển vi quang học, kính hiển vi điện tử quét (SEM) và đo thành phần, chiều dày lớp mạ. Kết quả thu được cho thấy, các tổ chức pha được hình thành tính từ bề mặt ngoài vào trong nền thép bao gồm pha zeta (ζ), delta (δ), gamma 1 (Γ_1) và gamma (Γ). Bên cạnh đó, chiều dày của lớp mạ tỉ lệ với nhiệt độ mạ kẽm. Chiều dày đạt 81 μ m ở 450 $^{\circ}$ C và tăng lên 140 μ m ở 480 $^{\circ}$ C, tuy nhiên tăng nhiệt độ trên 510 $^{\circ}$ C chiều dày lớp mạ giảm xuống còn 107 μ m.

Từ khóa: Mạ kẽm nhúng nóng, nhiệt độ bể mạ, chiều dày lớp mạ, tổ chức tế vi.

Abstract

This article studies the metallurgy of galvanized coatings, the influence of zinc bath temperature and alloying elements on the formation of phases in hot-dip galvanizing. Carbon steel plates with 20x20x5 (mm) were surface cleaned, then dipped in a hot-dip zinc bath at different temperatures. The samples were examined using optical microscopy, SEM and measured the composition and thickness of the coatings. The obtained results show that the phases were formed including zeta (ζ), delta (δ), gamma 1 (Γ_1) and gamma (Γ) phases. The thickness of the coating was proportional to the galvanizing temperature. The thickness of galvanized coatings was 81 μ m at 450 $^{\circ}$ C and increased to 140 μ m at 480 $^{\circ}$ C, however, it decreased to 107 μ m at 510 $^{\circ}$ C.

Keywords: Hot dip galvanized, galvanizing temperature, coating thickness, microstructure.

1. Mở đầu

Lớp phủ mạ kẽm nhúng nóng được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực công nghiệp như ô tô, điện gia dụng, kết cấu xây dựng, đóng tàu, do chúng có khả năng chống ăn mòn tốt trong điều kiện làm việc. Độ bền và khả năng chống ăn mòn của lớp phủ được quyết định bởi chiều dày của lớp mạ kẽm, tác động rào cản thứ cấp của các sản phẩm phát sinh trong quá trình ăn mòn kẽm hoặc ngay bản thân lớp phủ kẽm cũng có vai trò như catot hi sinh đối với các bề mặt thép bị lộ ra ngoài ý muốn [1-3].

Trong quá trình mạ kẽm nhúng nóng, trên bề mặt tiếp xúc giữa thép mạ và kẽm nóng chảy sẽ xảy ra quá trình luyện kim phức tạp, hình thành nên các tổ chức pha khác nhau cả về thành phần hóa học, hình thái và cấu trúc. Theo tác giả Shibli cùng cộng sự [4], lớp phủ ở gần bề mặt ban đầu nhất là các pha liên kim gamma (Γ) có cấu trúc bcc và gamma 1 (Γ_1) có kiểu mạng fcc. Phía trên lớp này là pha delta ($\delta_{1k} + \delta_{1p}$) kết tinh với cấu trúc mạng phức tạp hợp và tiếp đến là pha liên kim zeta (ζ). Trong khi đó pha eta (η) là kẽm nguyên chất ở lớp ngoài cùng của lớp mạ. Sự hiện diện của các pha và độ dày lớp phủ chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố như nhiệt độ bể kẽm, kết cấu, chiều dày bề mặt thép mạ kẽm và quá trình xử lý cơ nhiệt [5, 6]. Ngoài ra, ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim có trong bề mạ (Al, Sn, Ni, Bi, ...), thời gian ngâm trong bể, phương pháp và thời gian làm mát cũng có vai trò quan trọng tới tổ chức tế vi của lớp mạ [4].

Tại Việt Nam, công nghệ mạ kẽm nhúng nóng được bắt đầu nghiên cứu và triển khai từ những năm 1989 và đã mang lại hiệu quả thiết thực trong việc nâng cao khả năng chống ăn mòn, chất lượng cũng như tuổi thọ của các công trình kết cấu thép [8]. Theo các tài liệu công bố, ngành công nghiệp mạ kẽm cũng được rất nhiều nhà khoa học trong nước nghiên cứu nhưng chủ yếu tập trung vào ảnh hưởng của lớp mạ tới môi trường, công nghệ hoặc giải pháp nhằm nâng cao chất lượng lớp mạ [8-13]. Trong khi các nghiên cứu về sự hình thành các pha trên lớp bề mặt và tác động của các nguyên tố hợp kim trong bể

kẽm tới chất lượng lớp mạ còn rất hạn chế. Do đó, mục đích của nghiên cứu này là tìm hiểu về quá trình luyện kim xảy ra trong quá trình mạ kẽm, phân tích ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim trong bề kẽm tới tính chất của lớp mạ. Bên cạnh đó, tác giả tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới chiều dày của lớp mạ kẽm.

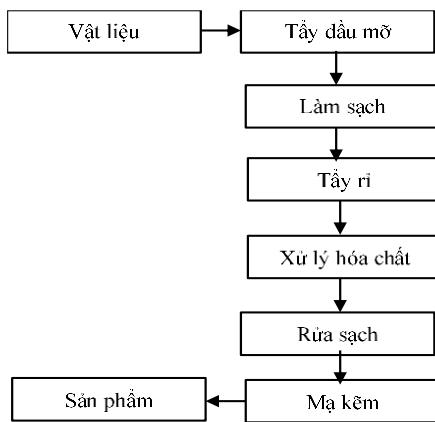
2. Thí nghiệm

Vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu là thép cacbon chất lượng thường có kích thước 20x20x5 (mm) (Hình 2) với thành phần hóa học cho trong Bảng 1. Quy trình mạ kẽm được đưa ra trong sơ đồ Hình 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của mẫu mạ kẽm

Nguyên tố	C	S	Mn	Si	P	Cr
%	0,18	0,005	1,25	0,48	0,005	0,02

Các mẫu được tẩy nhò trong chất tẩy rửa có tính kiềm, sau đó ngâm trong HCl 100-200 (g/l) để làm sạch bề mặt. Trước khi đưa vào tủ sấy khô, các mẫu được nhúng trong $ZnCl_2/NH_4Cl$ ở 80°C. Sau đó, các mẫu sau khi xử lý sẽ được nhúng trong bể mạ ở nhiệt độ 450°C, 480°C và 510°C trong khoảng thời gian 10 phút.



Hình 1. Quy trình mạ kẽm nhúng nóng



Hình 2. Mẫu sau khi mạ kẽm

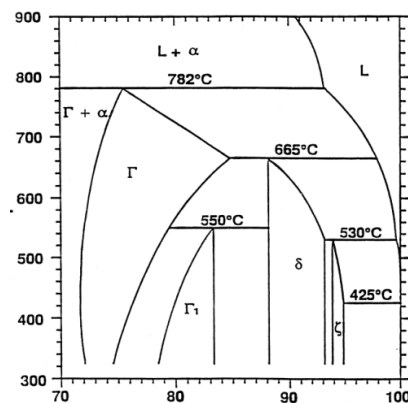
Để nghiên cứu sự hình thành các pha sau khi mạ, các mẫu được chụp ảnh tổ chức trên kính hiển vi quang học, chụp SEM, đo thành phần và đo chiều dày lớp mạ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Quá trình luyện kim của lớp phủ

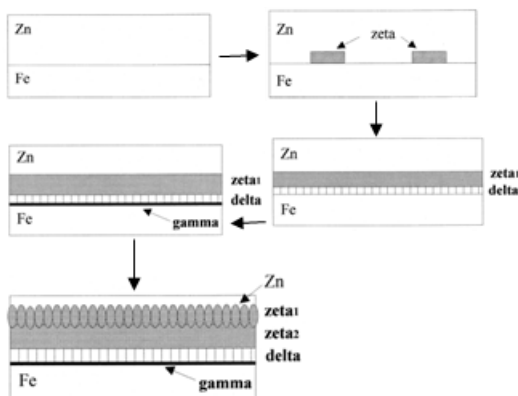
Khi nền thép được ngâm trong bể kẽm lỏng sẽ xảy ra các phản ứng khác nhau tùy thuộc vào thành phần và các chất hòa tan có trong thép. Trong đó các pha cơ bản được hình thành dựa trên giản đồ pha Fe-Zn (Hình 3).

Các tổ chức pha trong giản đồ được hình thành khi ngâm mẫu trong bể kẽm trong thời gian dài gồm pha zeta (ζ), delta (δ), gamma1 (Γ_1) và gamma (Γ). Pha ζ , $FeZn_{13}$, có hàm lượng sắt khoảng 5%-6% được hình thành từ phản ứng giữa pha delta (δ) và chất lỏng kẽm ở $530 \pm 10^\circ C$, chúng thường được tìm thấy giữa pha eta kẽm tự do (η) và pha δ . Pha thứ hai trong giản đồ là pha delta (δ), $FeZn_{10}$, tương ứng với 7,0%-11,5% trọng lượng sắt, có cấu trúc mạng lục giác xếp chặt phức tạp, được hình thành từ phản ứng giữa gamma (Γ) và chất lỏng ở nhiệt độ 665°C. Pha Gamma1 (Γ_1), Fe_3Zn_{21} , có cấu trúc mạng lập phương diện tâm với 17,0%-19,5% trọng lượng sắt ở 450°C. Nó hình thành do phản ứng peritectoid (bao tích) giữa pha gamma (Γ) và pha delta (δ) ở $550 \pm 10^\circ C$ [1].

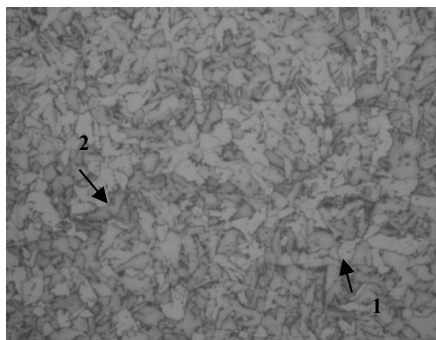


Hình 3. Giản đồ pha Fe-Zn [1]

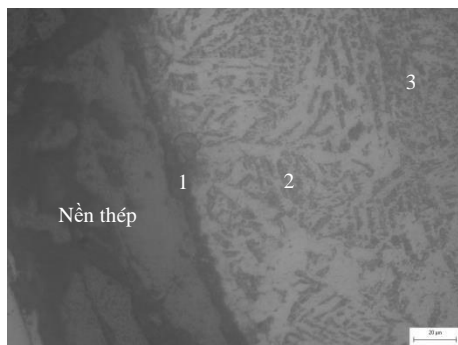
Pha Gamma1 (Γ_1) thường xuất hiện thành từng lớp liên tục giữa các lớp Γ và δ , và được tạo ra khi đun nóng ở nhiệt độ thấp trong thời gian dài. Pha Γ_1 có giá trị độ cứng vi mô cao nhất trong tất cả các pha. Pha gamma (Γ), Fe_3Zn_{10} , có dạng lập phương thể tâm, chứa 23,5-28,0% Fe ở 450°C. Nó hình thành do phản ứng giữa sắt và kẽm lỏng ở 782°C và Fe hòa tan lớn nhất trong Zn ở 665°C [1]. Sơ đồ biểu diễn sự hình thành các lớp pha trong bể mạ kẽm nhúng nóng được đưa ra trong Hình 4.



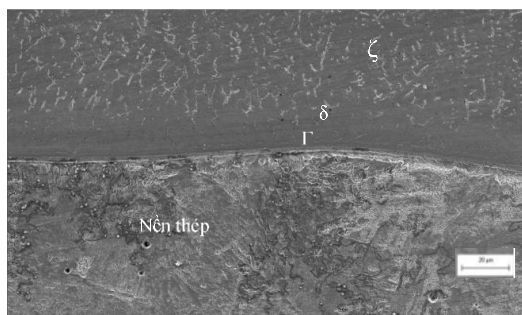
Hình 4. Sơ đồ biểu diễn sự hình thành lớp pha Fe-Zn trong bề mặt kẽm [1]



Hình 5. Tổ chức tế vi của thép trước khi mạ (gồm Ferit (α) và Peclit (P)) (x200)



Hình 6. Ảnh tổ chức tế vi của lớp mạ thép (1 - pha gamma, 2 - pha delta, 3 - pha zeta) ở 480°C



Hình 7. Ảnh SEM của lớp mạ thép ở 480°C (x1000)

Hình 5, 6, 7 biểu diễn tổ chức tế vi của thép nền và lớp mạ kẽm. Ở trạng thái ban đầu, thép có hai tổ chức chính là pha ferit (α) và Peclit (P). Khi tiến hành mạ kẽm nhúng nóng, thép sẽ tác dụng với kẽm nóng tạo thành các pha khác nhau. Tính từ lớp nền thép ta có các lớp hình thành trên bề mặt gồm: Lớp sắt bão hòa kẽm, lớp pha gamma (Γ), lớp pha gamma1 (ΓI), lớp pha delta (δ), lớp pha zeta (ζ).

Trên thực tế, vùng gamma Γ và ΓI rất nhỏ nên hai vùng này thường khó phân biệt trên ảnh tổ chức tế vi. Các pha này nằm thành một dải mỏng trên nền thép, có kích thước hạt nhỏ mịn và đồng đều nhau. Pha delta (δ) có dạng hình cột phát triển thương hướng ưu tiên vuông góc với bề mặt phân cách. Lớp liền kề với pha delta, pha zeta phát triển dạng trụ theo hướng vuông góc với lớp nền, tuy nhiên ở phía trên chúng bị phân tách ra khỏi nhau bằng kẽm đông đặc.

Bảng 2. Chiều dày lớp mạ

Điểm đo	Mẫu 1 (μm)	Mẫu 2 (μm)	Mẫu 3 (μm)
1	81	142	115
2	82	140	102
3	80	139	110
4	83	138	103
5	81	140	105
Trung bình	~82	~140	107

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới thành phần và chiều dày lớp phủ

Chiều dày lớp mạ của các mẫu sau khi mạ kẽm nhúng nóng được đo theo tiêu chuẩn ASTM A123 tại 5 điểm trên mỗi mẫu, kết quả cuối cùng được lấy theo giá trị trung bình. Bảng 2 chỉ ra kết quả chiều dày lớp mạ đo được cho các mẫu ở các nhiệt độ khác nhau. Mẫu 1, 2, 3 tương ứng các mẫu được mạ ở nhiệt độ 450°C, 480°C và 510°C.

Chiều dày của lớp phủ thay đổi đáng kể khi thay đổi nhiệt độ mạ. Khi nhiệt độ nhỏ hơn 480°C, chiều dày của lớp mạ tăng khi tăng nhiệt độ, nhưng khi lớn hơn 480°C, chiều dày lớp mạ có xu hướng giảm. Nguyên nhân là khi ở nhiệt độ khoảng 480°C, pha zeta (ζ) có xu hướng chuyển thành dạng hạt và phân tách ra khỏi các tinh thể zeta vuông góc với chất nền, do đó chiều dày lớp mạ giảm xuống. Theo giản đồ pha (Hình 3), pha zeta (ζ) ổn định tới nhiệt độ 510°C, tuy nhiên, trong thực tế điều này lại giảm xuống. Điều này có thể là do ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim được đưa vào trong bể kẽm. Khi thép được ngâm trong kẽm lỏng sẽ bị kẽm ăn mòn và hòa tan cùng với các nguyên tố hợp

kim khác. Nó có thể thúc đẩy hoặc giảm bớt sự phát triển của các lớp pha trong lớp mạ kẽm.

3.3. Ảnh hưởng của các nguyên tố hợp kim trong bể mạ kẽm nhúng nóng

Bảng 3 chỉ ra kết quả kiểm tra thành phần thực tế của lớp phủ cho các mẫu ở các nhiệt độ khác nhau.

Nhôm được cho vào để khử oxi có trong bể kẽm nhúng nóng. Do nhôm có do áp lực cao hơn so với sắt, do đó thường hình thành các pha liên kim loại như Fe_2Al_5 , $FeAl_2$ hoặc $FeAl_3$. Nhôm và niken có tác dụng ức chế sự hình thành zeta (ζ) không mong muốn, bao gồm nhiều tinh thể nhỏ và giòn, ngoài ra thúc đẩy sự hình thành pha eta ở lớp ngoài cùng, giúp tăng cường khả năng bảo vệ điện hóa và cải thiện chất lượng lớp phủ. Tuy nhiên, do nhôm tự do có thể khuếch tán lên bề mặt thép tạo thành lớp ức chế Fe_2Al_5 không liên tục trong quá trình mạ, hình thành nên cấu trúc nở không mong muốn [6].

Bảng 3. Thành phần hóa học của lớp phủ

Thành phần	Mẫu 1 (%)	Mẫu 2 (%)	Mẫu 3 (%)
Fe	0,0233	0,0241	0,0230
Al	0,0193	0,0150	0,0162
Ni	0,0004	0,0006	0,0005
Pb	0,7500	0,7800	0,7600
Cu	0,0064	0,0081	0,0072
P	0,0011	0,0015	0,0017
Cd	0,0001	0,0001	0,0001
Mg	0,0004	0,0003	0,0004
Sn	0,0053	0,0062	0,0059
Zn	Còn lại	Còn lại	Còn lại

Chỉ được cho vào trong bể mạ giúp hạn chế hoạt động của các ion clorua bằng cách tương tác với chúng tạo thành chì - clorua. Đây là pha thứ hai phân tán trong cấu trúc ngoài của lớp phủ, giúp tăng khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. Tuy nhiên, chì là một chất có hại đối với môi trường nên hàm lượng của chúng bị hạn chế hoặc cấm sử dụng trong một số trường hợp.

Đồng là một nguyên tố được biết đến là có lợi cho sự hình thành của pha delta (δ). Các nguyên tố đồng có thể đóng vai trò như các mầm ký sinh, tạo điều kiện cho sự phát triển của pha này. Ngoài ra, trong bể kẽm còn bổ sung một số nguyên tố như cadmi và thiếc với hàm lượng rất nhỏ. Cadimi là nguyên tố thúc đẩy sự hình thành pha zeta (ζ) và gamma nhưng cản trở sự phát triển của pha delta.

Phốt pho và lưu huỳnh là hai nguyên tố thường có sẵn trong thép ngay từ giai đoạn sản xuất thép. Trong quá trình mạ kẽm nhúng nóng, phốt pho được coi là nguyên tố làm tăng tốc độ hòa tan của sắt, hình thành các các pha Fe_3P ở biên giới hạt. Pha này làm chậm hoặc ngăn chặn sự phát triển của pha gamma ($\Gamma + \Gamma I$). Khi làm lượng phốt pho tăng lên sẽ thúc đẩy sự hình tăng trưởng của pha zeta, điều này tác động tiêu cực tới chất lượng của lớp mạ. Do đó, phốt pho là chất không mong muốn trong quá trình mạ kẽm.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chỉ ra sự thay đổi tổ chức tế vi lớp mạ kẽm nhúng nóng áp dụng cho thép cacbon. Ở trạng thái ban đầu, thép có hai tổ chức chính là pha ferit (α) và Peclit (P). Sau khi mạ, tổ chức thu được tính từ lớp nền thép gồm lớp sắt bão hòa kẽm, lớp pha gamma (Γ), lớp pha gamma1 (ΓI), lớp pha delta (δ), lớp pha zeta (ζ). Chiều dày của lớp mạ tỉ lệ với nhiệt độ khi ở dưới $480^\circ C$, đạt $81\mu m$ ở $450^\circ C$ lên $140\mu m$ ở $480^\circ C$, tuy nhiên tăng nhiệt độ trên $510^\circ C$ chiều dày lớp mạ giảm xuống còn $107\mu m$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: **DT23-24.32**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.R. Marder (2000), *The metallurgy of zinc coated steel*, Prog. Mater. Sci. Vol.45, pp.191-271.
- [2] M. Zapponi, A. Quiroga, T. Perez (1999), *Segregation of alloying elements during the hot-dip coating solidification process*, Surf. Coat. Technol. Vol.22, pp.18-20.
- [3] N. Katiforis, G. Papadimitriou (1999), *Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanizing bath on the structure, thickness and cracking behavior of the galvanized coatings*, Surf. Coat. Technol. Vol.78, pp.185-195.
- [4] S.M.A. Shibli, B.N. Meena, R. Remya (2014), *A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process*, Surface & Coatings Technology.
- [5] Bicao, P., Jianhua, W., Xuping, S., Zhi, L., & Fucheng, Y. (2008). *Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing*. Surface and Coatings Technology, Vol.202(9), pp.1785-1788.

- [6] Pokorny, P., Kolisko, J., Balik, L., & Novak, P. (2016). *Effect of chemical composition of steel on the structure of hot-Dip galvanized coating*. *Metalurgija*, Vol.55(1), pp.115-118.
- [7] Vourlias, G., Pistofidis, N., Stergioudis, G., & Tsipas, D. (2004). *The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings*. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, Vol.39(1), pp.23-29.
- [8] Hương, N. T. T., Nam, T. T., Chiên, N. V., & Khương, N. V. (2015). *Nghiên cứu hình thái, cấu trúc của màng thụ động Cr³⁺ trên lớp mạ kẽm*. *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol.53(2), pp.221-221.
- [9] Trương, T. N. (2014). *Nghiên cứu nâng cao độ bền ăn mòn của màng thụ động Cr (III) trên lớp mạ kẽm bằng nanosilica*: Luận văn Thạc sĩ Hóa học. Mã số: 60 44 01 19.
- [10] Nguyễn, N. T. T. H., Thủy, Đ. B., Nam, T. T., Vỹ, U. V., Chiên, N. V., & Linh, N. T. B. (2022). *Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ đến hình thái bề mặt của lớp mạ kẽm bằng phương pháp Hull*. *Journal of Military Science and Technology*, Vol.(84), pp.58-65.
- [11] Phạm, T. T. G., Nguyễn, T. T. H., & Nguyễn, N. Á. (2019). *Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng tạp chất Fe²⁺, Cu²⁺ trong bể mạ kẽm đến tính chất của lớp mạ*. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, Số 53 (2019), tr.77-80.
- [12] Uẩn, Đ. K. (2004). *Đánh giá quan hệ công nghệ môi trường, lựa chọn công nghệ phù hợp nhằm giảm thiểu và thay đổi đặc trưng nước thải đối với công nghệ mạ kẽm nóng chảy* (Doctoral dissertation, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội).
- [13] Phước, M. V., Dinh, P. T., Phương, P. T., & Thành, V. M (2022). *Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ đến quá trình chế tạo và biến tính lớp mạ Zn*. *Tạp chí Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ quân sự*. Số 81, tr.105-111.

Ngày nhận bài:	13/11/2023
Ngày nhận bản sửa:	21/11/2023
Ngày duyệt đăng:	06/12/2023