



**ŞCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ**

**Facultatea: Ştiinţa şi Ingineria Materialelor**

**Ing. Elena – Lăcrămioara TIRON**

**Cercetări asupra efectului unor factori  
de control al calităţii depunerilor la  
galvanizarea termică**

**Research into the effect of control  
factors on the depositions quality by  
hot-dip galvanization**

**REZUMAT / ABSTRACT**

**Conducător ştiinţific**

**Prof.dr.ing. Aurel CRIŞAN**

**BRAŞOV, 2018**

D-lui (D-nei) .....

## **COMPONENȚA**

### **Comisiei de doctorat**

Numită prin ordinul Rectorului Universității Transilvania din Braşov  
Nr. 9330 din 24.07.2018

PREȘEDINTE:	Prof. dr. ing. Teodor MACHEDON PISU Universitatea Transilvania din Braşov
CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:	Prof.dr.ing. Aurel CRIȘAN Universitatea "Transilvania" din Braşov
REFERENȚI:	Prof. dr. ing. Cristian PREDESCU Universitatea Politehnica din București Prof. dr. ing. Ioan CARCEA Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași Prof. dr. ing. Béla VARGA Universitatea Transilvania din Braşov

Data, ora și locul susținerii publice a tezei de doctorat: ....., ora ....., sala .....

Eventualele aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării vor fi transmise electronic, în timp util, pe adresa [elena.tiron@unitbv.ro](mailto:elena.tiron@unitbv.ro) .

Totodată, vă invităm să luați parte la ședința publică de susținere a tezei de doctorat.

Vă mulțumim.

## CUPRINS

	Pg.	Pg.
	teză	rezumat
<b>INTRODUCERE</b> .....	1	1
<b>CAPITOLUL 1 Zincarea termică. Stadiul actual al cunoaşterii</b> .....	2	2
1.1. Tipuri de acoperiri galvanice.....	3	2
1.1.1. Zincarea electrolitică.....	4	-
1.1.2. Zincarea termică .....	4	2
1.1.3. Depunerea fizică din vapori (PVD).....	5	-
1.2. Caracteristicile de bază ale straturilor depuse prin zincare termică.....	6	3
1.2.1. Grosimea stratului .....	6	3
1.2.2. Structura stratului. Efectul Sandelin .....	6	3
1.2.3. Aderenţa şi compactitatea stratului.....	10	6
1.2.4. Rezistenţa la coroziune. Comportarea la coroziune .....	11	6
1.3. Factorii de influenţă a caracteristicilor stratului depus. Efectul unor factori tehnologici.....	12	7
1.3.1. Efectul temperaturii şi a duratei de imersie .....	12	7
1.3.2. Efectul compoziţiei oţelului şi băii de zincare .....	13	7
1.4. Proceduri tehnologice de zincare termică.....	23	-
1.4.1. Tehnologii de pregătire a băii de zincare termică .....	23	-
1.4.2. Tehnologii de realizare a acoperirilor galvanice.....	26	-
1.5. Concluzii .....	28	-
<b>CAPITOLUL 2 Obiective</b> .....	30	11
<b>CAPITOLUL 3 Metoda de cercetare</b> .....	32	12
3.1. Programul cercetărilor teoretice şi experimentale .....	33	12
3.2. Materiale utilizate, aparatură şi proceduri .....	35	13
3.2.1. Elaborarea celor 2 seturi de aliaje studiate.....	35	13
3.2.2. Determinarea compoziţiei chimice.....	36	-
3.2.3. Depunerea straturilor de galvanizare.....	37	14
3.2.4. Determinarea grosimii stratului depus. Procedura de lucru. ....	39	16
3.2.5. Aparatura utilizată pentru determinarea durităţii şi a proprietăţilor nanotribologice. ....	39	16
3.2.6. Aparatura utilizată pentru caracterizarea microstructurii stratului depus prin microscopie optică şi electronică (SEM). ....	40	16
3.2.7. Aparatura pentru analiza DSC.....	41	16
3.2.8. Procedura de determinare a ratei coroziunii. Modul de lucru. ....	41	16
<b>CAPITOLUL 4 Modelarea sistemelor de aliaje binare şi complexe pentru sistemul Fe-</b>		



<b>Zn-Al</b> .....	43	17
4.1. Modelarea termodinamică a sistemelor de aliaje binare și complexe.....	44	17
4.1.1. Etape premergătoare realizării diagramelor de echilibru.....	44	17
4.1.2. Prezentarea software-ului Thermo-Calc. Modul de lucru .....	45	-
4.2. Diagrama binară Fe-Zn .....	47	18
4.2.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Fe-Zn optimizată și cea din literatura de specialitate .....	49	19
4.3. Diagrama binară Fe-Al .....	49	19
4.3.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Fe-Al optimizată și cea din literatura de specialitate .....	50	20
4.4. Diagrama binară Zn-Al .....	50	20
4.4.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Zn-Al optimizată și cea din literatura de specialitate .....	52	21
4.5. Diagrama ternară Fe-Zn-Al .....	53	22
4.5.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Fe-Zn-Al optimizată și cea din literatura de specialitate .....	55	23
<b>CAPITOLUL 5 Rezultate experimentale de cercetare</b> .....	56	24
5.1. Structura straturilor depuse.....	57	24
5.1.1. Caracterizarea suprafețelor obținute din punct de vedere a structurii stratului depus prin microscopie optică. ....	57	24
5.1.2. Caracterizarea suprafețelor obținute din punct de vedere a structurii stratului depus prin microscopie electronică. ....	64	25
5.1.3. Concluzii .....	69	29
5.2. Analiza prin calorimetrie diferențială de scanare (DSC) a celor două seturi de aliaje .....	70	30
5.2.1. Reprezentarea prin analiză termică a curbelor DSC pentru primul set de aliaje, Zn-Al.....	71	-
5.2.2. Reprezentarea prin analiză termică a curbelor DSC pentru al doilea set de aliaje, Zn-Al-Ti-B .....	77	-
5.2.3. Efectul parametrilor asupra temperaturilor transformărilor de fază la încălzire și răcire pentru setul de aliaje 1, Zn-Al și setul de aliaje 2, Zn-Al-Ti-B .....	82	30
5.2.4. Concluzii .....	89	35
5.3. Influența parametrilor tehnologici asupra grosimii stratului depus.....	89	36
5.3.1. Influența parametrilor tehnologici asupra grosimii stratului depus pentru aliajele Zn-Al .....	89	-
5.3.2. Influența parametrilor tehnologici asupra grosimii stratului depus pentru aliajele Zn-Al-Ti-B .....	98	-
5.3.3. Concluzii .....	105	36
5.4. Determinarea proprietăților mecanice în strat: microduritate și modul de		



elasticitate.....	107	38
5.4.1. Rezultatele experimentale ale determinărilor proprietăţilor mecanice în strat pentru setul de aliaje 1, Zn-Al.....	107	38
5.4.2. Rezultatele experimentale ale determinărilor proprietăţilor mecanice în strat pentru setul de aliaje 2, Zn-Al-Ti-B.....	121	41
5.4.3. Concluzii.....	130	42
5.5. Comportarea la coroziune.....	131	43
5.5.1. Rezultate experimentale pentru setul de aliaje 1, Zn-Al.....	131	43
5.5.2. Rezultatele experimentale pentru setul de aliaje 2, Zn-Al-Ti-B.....	133	-
5.5.3. Concluzii.....	135	43
<b>CAPITOLUL 6 CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE. DISEMINAREA REZULTATELOR.....</b>	<b>136</b>	<b>44</b>
<b>Bibliografie selectivă.....</b>	<b>143</b>	<b>50</b>
<b>Scurt rezumat (romană /engleză).....</b>	<b>-</b>	<b>54</b>
<b>CV.....</b>	<b>-</b>	<b>55</b>

## TABLE OF CONTENTS:

	Thesis page	Abstract page
<b>INTRODUCTION</b> .....	1	1
<b>CHAPTER 1 Hot-dip galvanization. Current state of knowledge</b> .....	2	2
1.1. Types of galvanic coatings .....	3	2
1.1.1. Electrolytic galvanization .....	4	-
1.1.2. Hot-dip galvanization.....	4	2
1.1.3. Physical vapor deposition (PVD) .....	5	-
1.2. The basic characteristics of the layers deposited by hot-dip galvanization	6	3
1.2.1. Layer thickness .....	6	3
1.2.2. Layer structure The Sandelin effect .....	6	3
1.2.3. Layer adhesion and compactness .....	10	6
1.2.4. Corrosion resistance. Corrosion behaviour .....	11	6
1.3. Factors influencing the deposited layer characteristics. The effect of technological factors. ....	12	7
1.3.1. The effect of the temperature and immersion time.....	12	7
1.3.2. The effect of the steel composition and of the galvanization bath.....	13	7
1.4. Technological procedures for hot-dip galvanization .....	23	-
1.4.1. Technologies for preparing the hot-dip galvanization bath.....	23	-
1.4.2. Technologies for making galvanic coatings .....	26	-
1.5. Conclusions .....	28	-
<b>CHAPTER 2 Objectives</b> .....	30	11
<b>CHAPTER 3 Research method</b> .....	32	12
3.1. Theoretical and experimental research programme .....	33	12
3.2. Materials used, equipment and procedures .....	35	13
3.2.1. Elaboration of the 2 sets of studied alloys .....	35	13
3.2.2. Determination of chemical composition .....	36	-
3.2.3. Deposition of galvanization layers .....	37	14
3.2.4. Determination of the deposited layer thickness. Working procedure.	39	16
3.2.5. Equipment used for determining the hardness and the nanotribological properties.....	39	16
3.2.6. Equipment used to characterize the microstructure of the layer deposited by optical and scanning electron microscopy (SEM).....	40	16
3.2.7. Equipment for DSC analysis.....	41	16
3.2.8. Procedure for determining the corrosion rate. Working method. ....	41	16
<b>CHAPTER 4 Modelling of binary and complex alloy systems for the Fe-Zn-Al system</b>		



.....	43	17
4.1. Thermodynamic modelling of binary and complex alloy systems.....	44	17
4.1.1. Steps leading to plotting equilibrium diagrams.....	44	17
4.1.2. Presentation of the Thermo-Calc software. Working method.....	45	-
4.2. Fe-Zn binary diagram.....	47	18
4.2.1. Comparative analysis between the optimized and the literature Fe-Zn binary diagram.....	49	19
4.3. Fe-Al binary diagram.....	49	19
4.3.1. Comparative analysis between the optimized and the literature Fe-Al binary diagram.....	50	20
4.4. Zn-Al binary diagram.....	50	20
4.4.1. Comparative analysis between the optimized and the literature Zn-Al binary diagram.....	52	21
4.5. Fe-Zn-Al ternary diagram.....	53	22
4.5.1. Comparative analysis between the optimized and the literature Fe-Zn-Al binary diagram.....	55	23
<b>CHAPTER 5 Experimental research results.....</b>	<b>56</b>	<b>24</b>
5.1. Structure of deposited layers.....	57	24
5.1.1. Optical microscopy characterization of the surfaces obtained in terms of the structure of the layer deposited. ....	57	24
5.1.2. Electron microscopy characterization of the surfaces obtained in terms of the structure of the layer deposited. ....	64	25
5.1.3. Conclusions.....	69	29
5.2. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of the two sets of alloys	70	30
5.2.1. Thermal analysis representation of the DSC curves for the first set of alloys, Zn-Al.....	71	-
5.2.2. Thermal analysis representation of the DSC curves for the second set of alloys, Zn-Al-Ti-B.....	77	-
5.2.3. The effect of parameters on phase transformation temperatures during heating and cooling for the 1st set of alloys Al-Zn and the 2nd set of alloys Al-Zn-Ti-B .....	82	30
5.2.4. Conclusions.....	88	35
5.3. Influence of technological parameters on the deposited layer thickness..	89	36
5.3.1. Influence of technological parameters on the deposited layer thickness for Zn-Al alloys.....	89	-
5.3.2. Influence of technological parameters on the deposited layer thickness for Zn-Al-Ti-B alloys.....	98	-
5.3.3. Conclusions.....	105	36
5.4. Determination of mechanical properties in the layer: microhardness and elastic		



modulus.....	107	38
5.4.1. Experimental results of determinations of mechanical properties in the layer for the 1st alloy set, Al-Zn .....	107	38
5.4.2. Experimental results of determinations of mechanical properties in the layer for the 2nd alloy set, Al-Zn-Ti-B .....	121	41
5.4.3. Conclusions.....	130	42
5.5. Corrosion behaviour .....	131	43
5.5.1. Experimental results for the 1st alloy set, Al-Zn.....	131	43
5.5.2. Experimental results for the 2nd alloy set, Al-Zn-Ti-B.....	133	-
5.5.3. Conclusions.....	135	43
<b>CHAPTER 6 FINAL CONCLUSIONS ORIGINAL CONTRIBUTIONS. FUTURE RESEARCH DIRECTIONS. DISSEMINATION OF RESULTS. ....</b>	<b>136</b>	<b>44</b>
<b>Bibliography selection.....</b>	<b>143</b>	<b>50</b>
<b>Short abstract (Romanian/English).....</b>	<b>-</b>	<b>54</b>
<b>CV.....</b>	<b>-</b>	<b>55</b>



## INTRODUCERE

Cercetările teoretice și experimentale cuprinse în prezenta teză de doctorat se referă la analiza caracteristicilor straturilor obținute prin galvanizarea termică a două tipuri de materiale utilizând două grupe diferite de aliaje de zinc.

În timpul procesului de zincare termică au loc o serie de reacții metalurgice complexe la interfața dintre oțel și topitura de zinc care duc la formarea de faze intermetalice Fe-Zn având compoziție și structură diferită și un strat de zinc pur la exteriorul acoperirii. Prezența și chiar grosimea fazelor intermetalice și a stratului de zinc pur este afectată de mai mulți factori, următorii având o importanță fundamentală: temperatura băii de zincare, textura suprafeței oțelului galvanizat, tipurile de prelucrări mecanice sau termice, și chiar grosimea peretelui oțelului galvanizat [5] [6].

Obiectivul principal al lucrării a fost stabilirea prin cercetări teoretice și experimentale a unor corelații între parametrii de lucru din procesul de galvanizare și calitatea acoperirilor în vederea obținerii unor acoperiri corespunzătoare calitativ și competitive pe piață.

Prezenta teză de doctorat este structurată în 6 capitole având următorul conținut rezumativ:

**Capitolul 1** tratează stadiul actual al cunoașterii privind acoperirile cu zinc, caracteristicile de bază ale straturilor depuse prin galvanizare la cald, efectul principalilor parametrii de lucru care guvernează procesul depunerii cu zinc și prezentarea unor tehnologii de zincare termică.

**Capitolul 2** prezintă obiectivele principale și secundare propuse precum și pașii urmăriți pentru atingerea obiectivelor.

**Capitolul 3** prezintă schema programului cercetărilor experimentale și etapele parcuse în vederea realizării acestuia. Acest capitol descrie de asemenea materialele și echipamentele utilizate în cadrul cercetărilor experimentale.

În cadrul **capitolului 4** s-a făcut un studiu teoretic prin modelare termodinamică a unor sisteme de aliaje prezente în galvanizarea la cald cu scopul obținerii unor informații importante privind structura straturilor depuse prin această metodă de acoperire.

**Capitolul 5** prezintă investigațiile experimentale realizate pentru determinarea caracteristicilor stratului depus și rezultatele studiilor efectuate. S-au făcut măsurări ale grosimii straturilor obținute, s-a determinat grosimea medie și s-au trasat grafice pentru a corela rezultatele obținute cu parametrii tehnologici utilizați în acoperirile galvanice. S-a examinat microstructura optică și electronică. Aprecierea fenomenelor de difuzie între substrat și stratul depus s-a făcut cu ajutorul unui studiu prin analiză termică DSC. S-au evaluat proprietățile mecanice în strat prin măsurători de microduritate respectiv nanoindentare și s-a determinat comportamentul la coroziune al probelor în mediu marin.

**Capitolul 6** sintetizează rezultatele obținute din cercetările experimentale și subliniază contribuțiile originale precum și direcțiile viitoare de cercetare. Diseminarea rezultatelor obținute s-a materializat prin publicarea de articole.

## CAPITOLUL 1 Zincarea termică. Stadiul actual al cunoaşterii

### 1.1. Tipuri de acoperiri galvanice

Acoperirile sunt aplicate în scop decorativ sau pentru realizarea unor proprietăţi mecanice de suprafaţă. Se cunosc diferite metode de acoperire cum ar fi zincarea termică, galvanizarea, acoperiri prin pulverizare termică, placarea, etc. precum şi evoluţii mai recente cum sunt acoperirile PVD (depunere fizică din vapori), CVD (depunere chimică din vapori) şi DLC (acoperiri pe bază de carbon) [7].

Dintre sistemele metalice folosite la acoperire depunerile cu zinc sunt uşor de aplicat, au un preţ scăzut, sunt eficiente şi reprezintă una dintre cele mai utilizate acoperiri metalice. Zincul este utilizat pe scară largă în construcţii, industria automobilelor, structuri marine şi infrastructură. Zincul poate fi aplicat prin zincare termică, prin pulverizare, galvanizare şi sherardizare (rostogolirea pieselor în pulbere de zinc la 250-370°C). Un strat activ de zinc poate fi aplicat şi prin utilizarea unei vopsele organice bogate în zinc. Longevitatea acoperirii va fi determinată de grosimea stratului de zinc. Acoperirile mai groase vor fi produse prin imersare la cald şi prin pulverizare. Zincarea la cald şi sherardizarea, datorită compuşilor metalici formaţi la interfaţa strat/substrat contribuie la creşterea durităţii, a densităţii şi a proprietăţilor de coroziune [8] [61] [62].

#### 1.1.2. Zincarea termică

Galvanizarea termică (denumită şi zincarea termică) este cunoscută ca metoda principală utilizată în aplicaţii de acoperiri pe oţel cu aliaje pe bază de zinc. Motivul utilizării extensive a acestei metode de acoperire este caracteristica sa de dublă protecţie. Ca acoperire de tip barieră, aceasta asigură o legătură solidă, metalurgică a depunerii de zinc care acoperă complet suprafaţa oţelului şi îl protejează împotriva coroziunii. În plus zincul protejează sacrificial oţelul chiar şi atunci când are loc o deteriorare sau o discontinuitate minoră pe suprafaţa sa. Procesul de zincare termică, oferă o combinaţie unică de proprietăţi superioare, cum ar fi rezistenţa ridicată, formabilitatea, greutatea redusă, rezistenţa la coroziune, costul redus şi reciclabilitatea [2] [59] [62].

Există două procese de zincare termică: a) zincarea termică continuă a tablelor de oţel, sârmă, plasă de sârmă şi tuburi, se face într-o instalaţie specială (zincarea benzilor de oţel este cea mai bine cunoscută). În acest proces banda de oţel de maxim 2 m lăţime este transportată printr-un cuptor de reducere şi oxidare închis, în zinc lichid. În cuptorul de oxidare şi de reducere suprafaţa este pregătită pentru proces. Stratul de zinc pe banda de oţel poate fi între 7 şi 30 micrometri grosime; b) în zincarea termică discontinuă obiectele din oţel pentru a fi acoperite sunt scufundate discontinuu într-o baie de zinc lichid la temperatura de 445 - 455°C, după curăţirea şi pregătirea anterioară a oţelului. Grosimea stratului poate varia între 50 şi 150 micrometri, în funcţie de grosimea oţelului [2] [96] [104].

Reacţia metalurgică dintre fier şi zinc în condiţii normale de lucru este influenţată de anumiţi factori cum ar fi starea şi grosimea oţelului, compoziţia sa chimică, tratamentul mecanic sau termic, chimia şi compoziţia băii de zinc, temperatura şi viteza de imersie, condiţiile de răcire. Zincarea la cald este prin urmare caracterizată printr-o gamă largă de modificări [16].

## 1.2. Caracteristicile de bază ale straturilor depuse prin zincare termică

### 1.2.1. Grosimea stratului

Grosimea stratului de zinc este un parametru hotărâtor, durata protecției anticorozive fiind aproximativ proporțională cu aceasta [20] [53]. Aceasta depinde de mai mulți factori cum ar fi compoziția chimică a oțelului, starea suprafeței, temperatura băii de zincare, timpul de imersie, etc. Compoziția chimică a oțelului este considerată de mulți autori cel mai important parametru [2] [21] [22].

Anumite studii au arătat că introducerea unor elemente de aliere în baia de galvanizare contribuie la obținerea unui strat subțire, neted, luminos și strălucitor având o structură avantajoasă, o rezistență îmbunătățită la coroziune, difuzie bună și plasticitate ridicată [6] [53].

### 1.2.2. Structura stratului. Efectul Sandelin

a) Structura straturilor depuse la zincarea termică. Prezența compușilor intermetalici.

În timpul galvanizării se produc numeroase reacții în funcție de compoziția băii de zinc și de elementele chimice prezente în oțel. Creșterea acoperirilor zincate termic se datorează interdifuziei atomilor de zinc și fier între baia de aliaj de zinc și probele de oțel scufundate în baie. Interdifuzia atomilor generează o acoperire neuniformă chimic și structural. În partea exterioară acoperirea este bogată în zinc în timp ce în zona interioară acoperirea este bogată în fier. Dinspre interior spre exterior diferitele raporturi fier/zinc generează diferite faze intermetalice. Prin urmare, acoperirea cu zinc poate fi considerată ca un sistem multistrat format în mod obișnuit din patru faze și caracterizat prin diferite grosimi și proprietăți mecanice. Câteva caracteristici ale acestor faze descrise de diagrama de echilibru binară Fe-Zn sunt prezentate în tabelul 1.2.:

Tabelul 1.2. Caracteristicile diferitelor faze ale sistemului Fe-Zn [2]

Faze Fe-Zn	Simbol	Structura	Formula stoichiometrică	Fe (wt%) la 450°C	Duritate (HV)
Fier	$\alpha$	CC	Fe	95	150
Gama	$\Gamma$	CC	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	23,5-28	330
	$\Gamma_1$	CFC	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	17-19,5	510-550
Delta	$\delta$	Hexagonal	$\text{FeZn}_{10}$	7-11,5	450-470
Zeta	$\zeta$	Monoclinic	$\text{FeZn}_{13}$	5-6	270
Eta	$\eta$	Hexagonal	Zn	<0,03	37

În figura 1.1 se prezintă morfologia unui strat de zincare obținut într-o baie de topitură de zinc pur. Prima fază formată pe materialul de bază este un strat subțire gamma ( $\Gamma$ ) prezentând o interfață plană între substratul de oțel și stratul delta, apoi stratul gamma1 ( $\Gamma_1$ ), faza delta ( $\delta$ ) compusă din două straturi prezentând aceleași caracteristici fizice dar structuri metalografice diferite. Faza delta ( $\delta$ ) are o structură columnară care duce la o creștere preferențial perpendiculară la interfață și prezintă un aspect de microfractură. Apoi un strat zeta ( $\zeta$ ), suprasaturat în fier care crește cu o morfologie columnară. Acesta poate reprezenta până la 50% din depunere. Și în cele din urmă chiar dacă nu este prezent pe diagrama de echilibru Fe-Zn, faza eta ( $\eta$ ) conținând zinc aproape pur care este în realitate o soluție solidă de fier în zinc [2] [27] [34] [59] [61] [83] [85] [86]. În general straturile gamma, delta și zeta sunt mai dure decât substratul de oțel (tabelul 1.2.) ceea ce conduce la o protecție excepțională împotriva abraziunii. Stratul eta fiind mai ductil îmbunătățește de asemenea rezistența la impact.

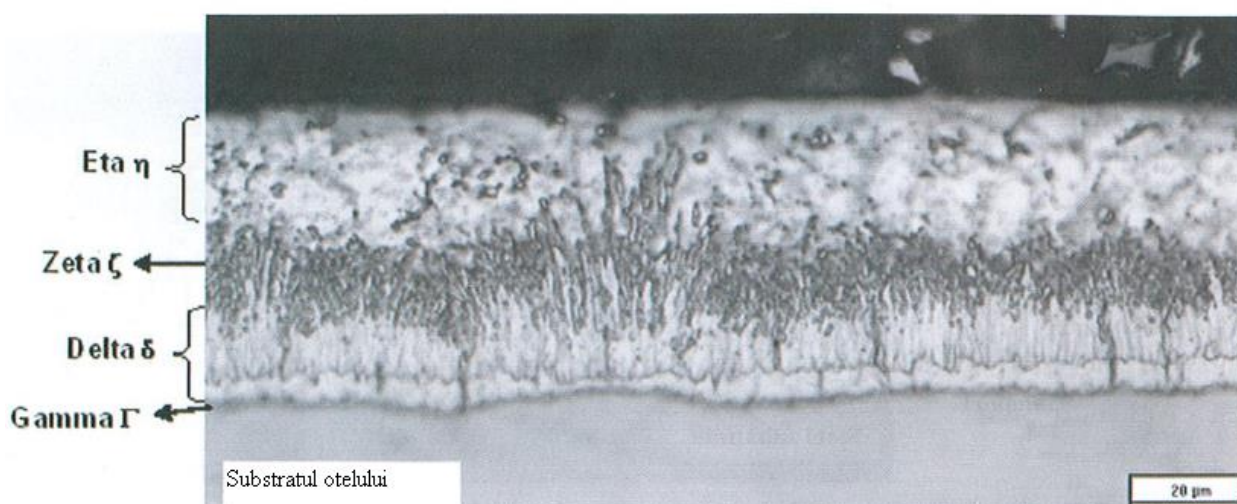
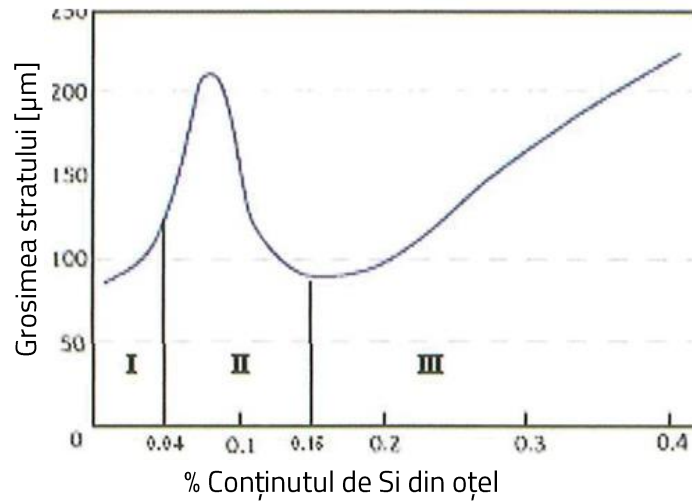


Figura 1.1. Microstructura unui strat de zincare termică pe o țeavă de oțel (atacată cu Nital 4 %) [2].

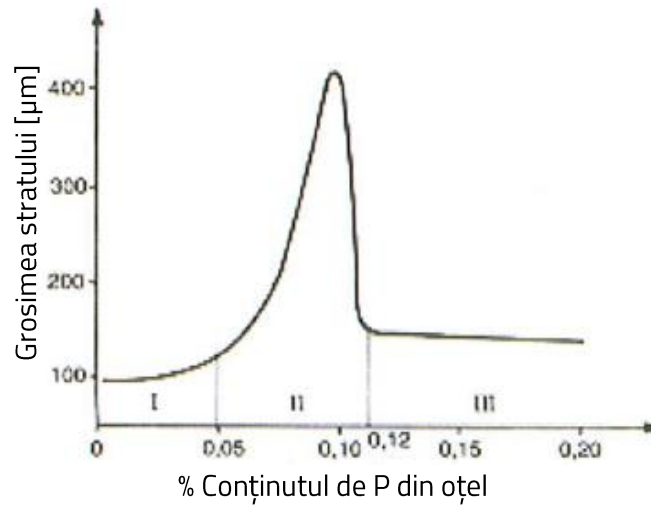
S-a dovedit că ductilitatea acoperirilor cu zinc pur este inferioară datorită fragilității fazelor Fe-Zn: gamma ( $\Gamma$ ), gamma1 ( $\Gamma_1$ ), delta ( $\delta$ ) și zeta ( $\zeta$ ). Pe de altă parte s-a demonstrat că adăugarea anumitor elementelor de aliere cum ar fi cuprul și cadmiul în baie de zinc este nocivă pentru ductilitatea acoperirii [24] [87] [88].

#### b) Efectul Sandelin

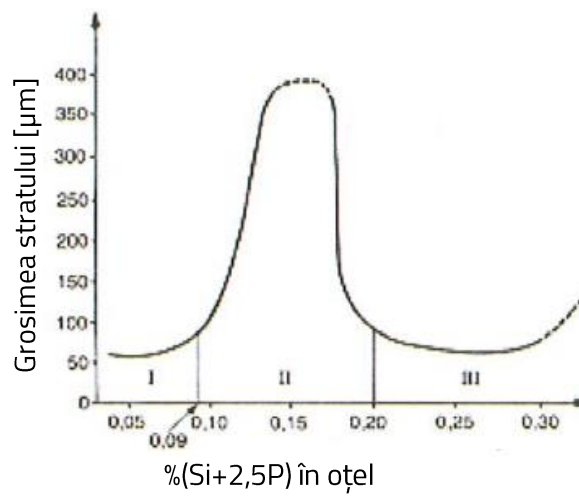
Compoziția chimică a oțelului este un factor determinant al calității acoperirii, aceasta poate modifica ritmul de creștere a diferitelor straturi de zinc pe materialul de bază în timpul zincării (de exemplu C, Al, Mn, Ti, Nb, etc.). Dar ceea ce influențează mai mult grosimea și structura straturilor de zincare sunt conținuturile de siliciu și fosfor din oțel. Aceste două elemente stau la originea formării depunerilor foarte groase, fragile și apariției exfolierii, cunoscute sub nume de 'efect Sandelin' (figura 1.2. și tabelul 1.3.) [2] [21] [22] [82] [89] [91] [100].



(a) Efectul siliciului



(b) Efectul fosforului



(c) Efectele combinate ale Si și P

Figura 1.2. Efectul Sandelin : a) al siliciului, b) al fosforului și c) al siliciului și fosforului [2].

Tabelul 1.3. Influenţa compoziţiei chimice a oţelului asupra straturilor de galvanizare [2]

Zona	% Si	% P	Aspectul depunerii
I	≤ 0,04	≤ 0,05	Creştere şi structuri normale.
II	0,04-0,15	0,05-0,12	Efect Sandelin. Zona cea mai dăunătoare. Depuneri foarte groase de Zn (până la 500 µm) şi o fază zeta care poate ajunge la 90% din grosimea depunerii, o fază subţire sau inexistentă delta şi o aderenţă slabă a depunerii.
III	≥ 0,15	≥ 0,12	Hiper Sandelin. Depunere groasă dar uneori acceptabilă, cu cristale groase de zeta a cărei grosime de strat poate ajunge la 75% din grosimea depunerii şi cu zinc pur la suprafaţă.

### 1.2.3. Aderenţa şi compactitatea stratului

Aderenţa acoperirii este guvernată de compoziţia chimică şi microstructura acoperirii şi a materialului de bază.

În general factorii care definesc calitatea unui strat protector sunt aderenţa şi compactitatea, care trebuie să aibă valori cât mai mari pentru ca stratul să fie de bună calitate. Astfel un film protector situat la interfaţa material/mediu agresiv este cu atât mai protector cu cât acesta este mai compact [25].

Într-un oţel zincat termic interfaţa dintre stratul de acoperire şi substratul de oţel ( $Fe_2Al_5/Fe$ ) are cea mai mare importanţă pentru aderenţă. Astfel unele elemente de aliere din compoziţia oţelului pot segrega la această interfaţă şi pot influenţa pozitiv aderenţa, printre acestea regăsindu-se P, Nb, Mo, V, Ni şi Ti, fosforul având cel mai mare efect. Pe de altă parte adaosurile de Cr, Mn, Si, Al, Zn, Mg, Sn şi Bi scad aderenţa la interfaţa  $Fe_2Al_5 / Fe(1-x)M(x)$ . Aceste efecte diferite sunt cauzate de influenţa elementelor respective asupra tensiunii interfazice la contactul aliaj de acoperire-substrat.

De asemenea aderenţa acoperirilor cu zinc pe oţelurile cu conţinut de siliciu este scăzută în comparaţie cu cea a oţelurilor fără Si. Totuşi investigaţiile referitoare la influenţa elementelor de aliere asupra aderenţei stratului de zinc la oţeluri sunt încă puţine. Numai pentru câteva elemente cum ar fi Al, Si şi Ni s-a demonstrat efectul lor asupra aderenţei stratului de zinc la substratul de oţel [25].

### 1.2.4. Rezistenţa la coroziune. Comportarea la coroziune

Acoperirile prin zincare termică se utilizează de mai bine de 200 de ani în scopul prevenirii coroziunii oţelului, a îmbunătăţirii proprietăţilor mecanice şi a creşterii rezistenţei la abraziune sau impact. Proprietăţile anticorozive se datorează faptului că acoperirile prin zincare termică dezvoltă o legătură metalurgică prin formarea unei serii de straturi de aliaje de Fe şi Zn cu proprietăţi protective. Studiile făcute până acum cu referire la coroziunea oţelului zincat au descris convenţional comportamentul la coroziune al oţelului zincat pe baza deteriorării stratului de zinc datorită faptului că protecţia acestor acoperiri se bazează pe dizolvarea sacrificială a zincului. După unii autori dintre toate fazele stratului de zincare (figura 1.1) doar faza eta ( $\eta$ ) oferă protecţie sacrificială. Totuşi chiar în prezenţa acestor straturi oţelurile zincate termic pot fi afectate de mediile corozive agresive [29] [48].

### 1.3. Factorii de influență a caracteristicilor stratului depus. Efectul unor factori tehnologici.

#### 1.3.1. Efectul temperaturii și a duratei de imersie

S-a constatat că pe lângă adaosurile din baia de zincare, obținerea unui produs acceptabil necesită o ajustare adecvată a parametrilor fizici, în special a timpului de imersie care controlează grosimea stratului aliajului depus, a vitezei de retragere din baie, care controlează cantitatea de zinc aderat și a temperaturii care afectează atât aliajul cât și straturile de zinc liber. Anumite studii au arătat că durata de imersare în baia de zincare depinde și de grosimea tablei de oțel [28] [29].

Temperatura de galvanizare este parametrul cheie în zincarea termică, efectul acesteia fiind determinant în obținerea unor acoperiri corespunzătoare. În general se constată o creștere liniară a reactivității între temperaturile 420°C și 480°C, apoi o accelerare mai mult sau mai puțin clară în funcție de natura oțelului la temperaturi de 500 - 520°C, ceea ce determină o creștere rapidă a depunerii de zinc urmată de o decelerare în cazul în care temperatura crește în continuare. După unii autori acest lucru determină alegerea unei temperaturi optime la zincare de aproximativ 445°C [2] [58].

#### 1.3.2. Efectul compoziției oțelului și băii de zincare

##### *Efectul compoziției oțelului*

S-a arătat că impuritățile conținute de oțel sunt de o importanță vitală pentru grosimea totală și compoziția acoperirii. Elemente ca Si, P, Al, S (în majoritatea cazurilor elemente însoțitoare în oțel) precum și C au efecte importante asupra grosimii, compoziției, aderenței și structurii stratului de acoperire prin galvanizare la cald, în absența controlului lor existând riscul obținerii unor straturi de acoperire cu proprietăți mecanice și de aderență necorespunzătoare asociate unui aspect final neconform [5] [62].

##### *Efectul compoziției băii de zincare. Caracteristicile stratului depus în urma microalierii băii de zincare și gradul de asimilare al elementelor în topitură.*

Durata de viață efectivă a acoperirilor prin zincare termică depinde de caracteristicile metalurgice ale acoperirii. Mai multe elemente adăugate în baia de zinc topit pot mări performanța acoperirii. Prezența unor elemente cum ar fi aluminiu, magneziu și nichel joacă un rol important în îmbunătățirea performanțelor galvanice a acoperirilor prin zincare la cald [62].

##### *a) Efectul microalierii topiturilor de zinc cu aluminiu*

Elementul de aliere primar utilizat în industria galvanică este aluminiul, acesta are capacitatea de a reduce viteza de oxidare a topiturii de zinc și de a contribui la uniformizarea acoperirii [55] [62]. Anumite studii au arătat că prin adăugarea unei concentrații de aluminiu formatoare de eutectic în aliajele de zinc se obține o îmbunătățire semnificativă a durtății, alungirii și tensiunii de curgere. Acest fapt se datorează micșorării dimensiunilor cristalelor, obținându-se grăunți cu o structură echiaxială, fină și uniformă [52] [84].

Datorită forței sale de interacțiune cu fierul, aluminiul contribuie la formarea unui strat fin de compuși intermetalici Fe-Al-Zn numit strat de inhibiție între tabla de oțel și stratul de galvanizare. Acest strat formează o barieră de protecție ce va conduce la îmbunătățirea considerabilă a proprietăților

mecanice a acoperirii și va împiedica difuzia atomilor de zinc către substratul de oțel și a atomilor de fier către baia de zincare, controlând cinetica de formare a compușilor intermetalici Fe-Zn tradiționali [14] [25] [60] [79] [80].

Formarea acestui compus intermetalic Fe-Zn-Al la interfața oțel/acoperire, obținut prin difuzia fierului și a elementelor din aliajul băii permite obținerea unei bune aderențe între tabla de oțel și stratul zincat, și astfel îmbunătățirea deformabilității pieselor zincate. Stratul fin de inhibiție nu favorizează dezvoltarea fisurilor interne, piesele zincate putând fi apoi deformate fără ca acoperirea să se degradeze [35] [55].

O microstructură tipică a unei table din oțel zincat la cald este prezentată în figura 1.5. a., aceasta cuprinde un strat de zinc, substratul de oțel iar între ele stratul de inhibiție, compusul  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Deasupra acestui strat subțire de inhibiție particule columnare de  $\text{FeZn}_{13}$  sunt adesea observate. Grosimea stratului de inhibiție este cuprinsă în intervalul  $0,1 - 0,2 \mu\text{m}$ . Particulele columnare  $\text{FeZn}_{13}$  apar în funcție de parametrii de depunere: timpul de imersie și temperatura băii de zincare. De aceea două sau mai multe interfețe care includ Zn sau aliaj de Zn / compus și compus / substratul oțelului există în mod normal în structura oțelului zincat la cald [25].

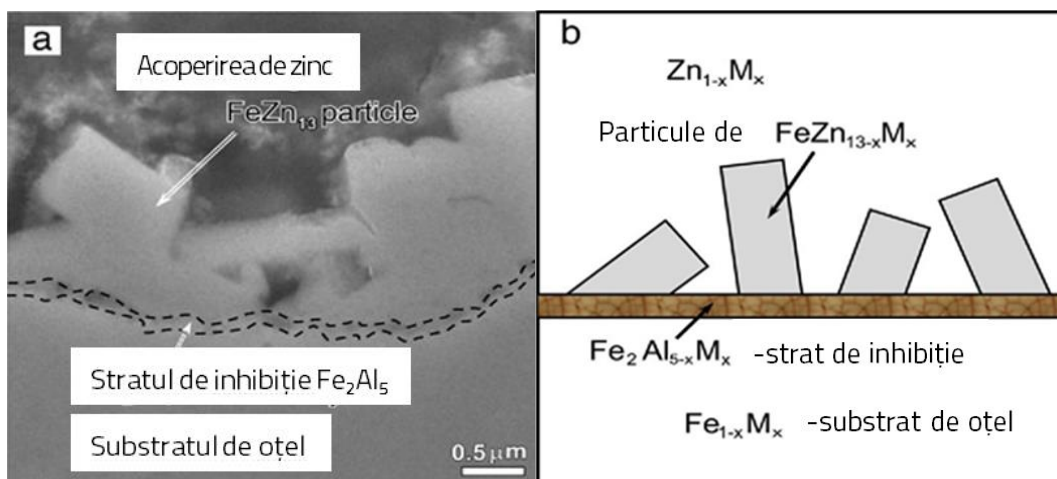


Figura 1.5. Secțiunea transversală a oțelului zincat la cald: (a) imagine SEM și (b) o reprezentare schematică a microstructurii [25].

Aliajele Zn-Al au devenit rapid cel mai utilizat material de acoperire folosit în baia de zincare pentru oțelurile cu aplicabilitate în industria siderurgică datorită rezistenței crescute la coroziune față de zincarea caldă tradițională. Acoperirile cu aliaj Zn-Al au proprietăți de rezistență la coroziune mai bune decât acoperirile cu zinc pur în mediu agresiv de clorură [15] [24] [39] [62].

#### a) Efectul microalierii topiturilor de zinc și aliaj de zinc cu titan și bor

Solubilitatea titanului în zinc lichid este de 0,3%. Acesta se introduce în baia de zincare pentru a controla reactivitatea excesivă indusă de conținutul de Si din oțel. Efectul Sandelin dispare atunci când cantități mici de Ti sunt introduse în baia de zinc la 450°C. Totuși adăugarea unor cantități mari de Ti ar putea duce la obținerea unor acoperiri defectuoase și precipitații excesive de zgură [55].



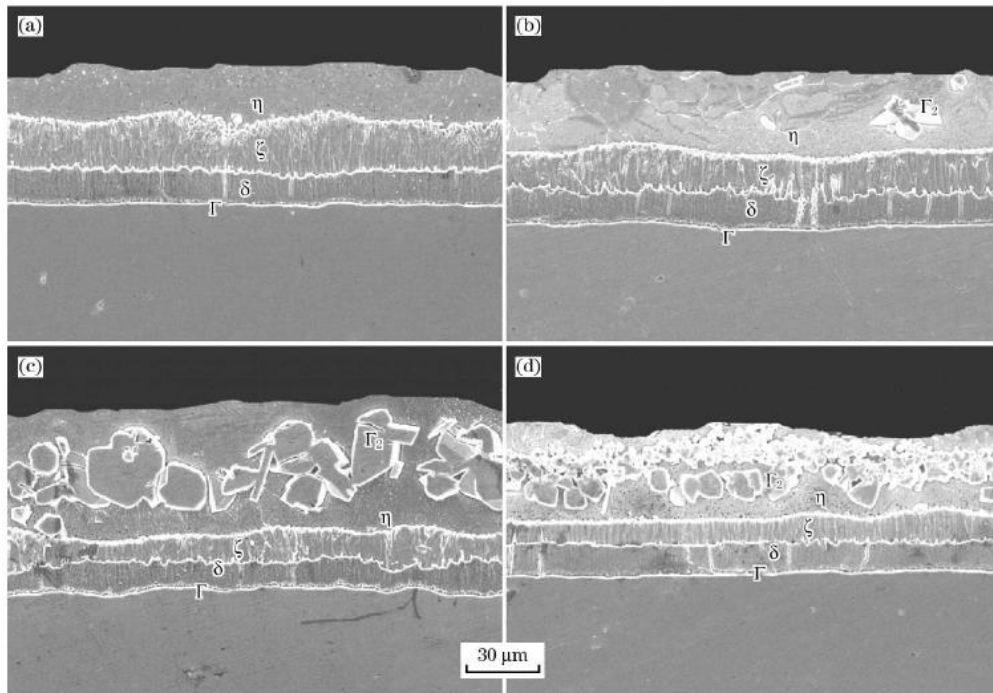


Figura 1.6. Microstructura acoperirii unui oţel cu 0,04%Si zincat la cald în baie de Zn-Ti la o temperatură de 450°C şi timp de imersie 5 min: a) Zn-0,03% Ti; b) Zn-0,05% Ti; c) Zn-0,08% Ti; d) Zn-0,1% Ti [53].

Zincarea termică cu aliaj Zn-Ti poate restrânge creşterea în exces a acoperirii (în special a fazei  $\zeta$ ) ducând la o mai bună rezistenţă la coroziune decât acoperirile cu zinc pur. Unele studii arată că atunci când se adaugă o cantitate scăzută de Ti (<0,03%) în baie de zincare nu sunt vizibile modificări ale microstructurii faţă de microstructura acoperirilor cu zinc pur (figura 1.6).

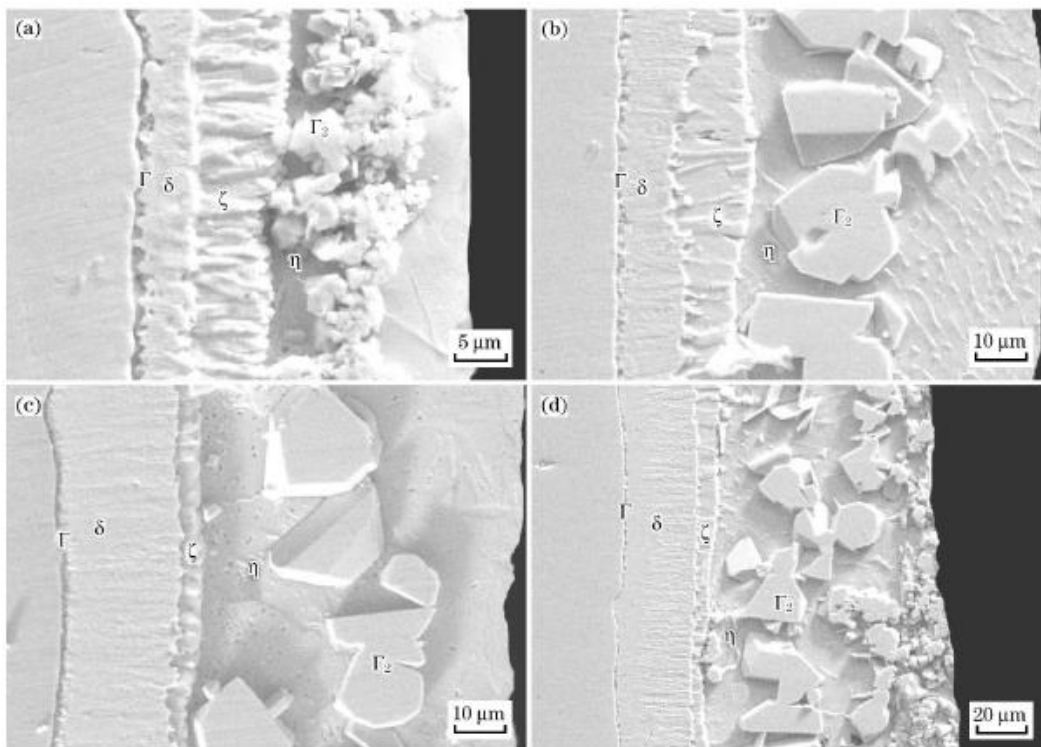


Figura 1.7. Microstructura acoperirii unui oţel cu 0,04%Si galvanizat la cald în baie de Zn-0,08%Ti la o temperatură de galvanizare de 450°C şi timp de imersie: a) 1 min.; b) 5 min.; c) 10 min. şi d) 15 min.

La o concentrație de  $Ti > 0,03\%$  particule de  $\Gamma_2$  se formează în stratul  $\eta$ , care nuclează obținându-se atomi de Ti din faza  $\eta$  și atomi de Fe din dizolvarea fazei zeta ( $\zeta$ ). Cu cât concentrația de Ti adăugat în baie crește cu atât apar mai multe particule specifice fazei  $\Gamma_2$ , aceste cristale cresc considerabil în acoperire odată cu prelungirea timpului de imersie (figura 1.7). Pentru o concentrație de  $0,1\%$  Ti grosimea acoperirii devine stabilă și particulele de  $\Gamma_2$  devin mai multe și mai mici. Pentru un timp de imersie de 1 minut particulele  $\Gamma_2$  sunt mici și grupate, faza  $\delta$  este foarte subțire și grosimea fazei zeta ( $\zeta$ ) este aproximativ de  $5 \mu m$ . Cu creșterea timpului de imersie particulele  $\Gamma_2$  cresc dispersat iar morfologia celorlalte faze se modifică [53].

Mai multe studii arată că Ti și Ti-B se adaugă în aliajele Al-Zn pentru obținerea unor structuri cu grăunți fini. Odată cu creșterea conținutului de TiB morfologia aliajului se modifică de la dendrite la grăunți echiaxiali datorită nucleației eterogene având loc rafinarea structurii grăunților. Pentru un conținut de maxim  $0,1\%$  Ti-B s-a constatat o creștere a durității și o îmbunătățire a tensiunii la curgere [54] [56] [57].

Adaosul de bor în topitura de zinc crește duritatea stratului și rezistența la coroziune. Pentru alierea băii de zincare cu B este recomandată utilizarea prealiajelor Fe-B [60] [63].

## CAPITOLUL 2 Obiective

Obiectivul principal al tezei a fost stabilirea prin cercetări teoretice și experimentale a unor corelații între parametrii de lucru din procesul de galvanizare și calitatea acoperirilor în vederea obținerii unor acoperiri corespunzătoare calitativ și competitive pe piață. Pentru realizarea acestui obiectiv s-au stabilit o serie de obiective secundare:

- Realizarea de cercetări teoretice prin modelare termodinamică a unor sisteme de aliaje prezente în galvanizarea termică cu scopul predeterminării structurilor din straturile de acoperire.
- Efectuarea de cercetări experimentale pentru stabilirea legăturilor dintre parametrii procesului de galvanizare (compoziția aliajelor de galvanizare, temperatura băii de galvanizare, durata de menținere în baie) și caracteristicile stratului depus (structură, grosime, compoziție chimică).
- Analiza caracteristicilor straturilor depuse în cercetarea experimentală din punct de vedere al compoziției, structurii, proprietăților mecanice.
- Studiul proceselor de difuzie între substratul de oțel și aliajul de galvanizare prin analiză termică (DSC) pentru controlul structurii stratului depus.
- Stabilirea pe baza cercetărilor teoretice și experimentale a corelațiilor optime dintre parametrii de lucru ai procesului de galvanizare și calitatea straturilor depuse.

## CAPITOLUL 3 Metoda de cercetare

### 3.1. Programul cercetărilor teoretice și experimentale

În cadrul cercetărilor din această teză s-a efectuat o modelare termodinamică cu ajutorul software-ului Thermo-Calc asupra echilibrului în sisteme binare (Fe-Zn, Fe-Al, Al-Zn) și ternare (Fe-Zn-Al). Rezultatele acestor cercetări prezentate în capitolul 4 au permis obținerea unor informații importante privind structura straturilor depuse prin galvanizare termică.

Pentru cercetările experimentale s-a întocmit un program de lucru prezentat în figura 3.1.

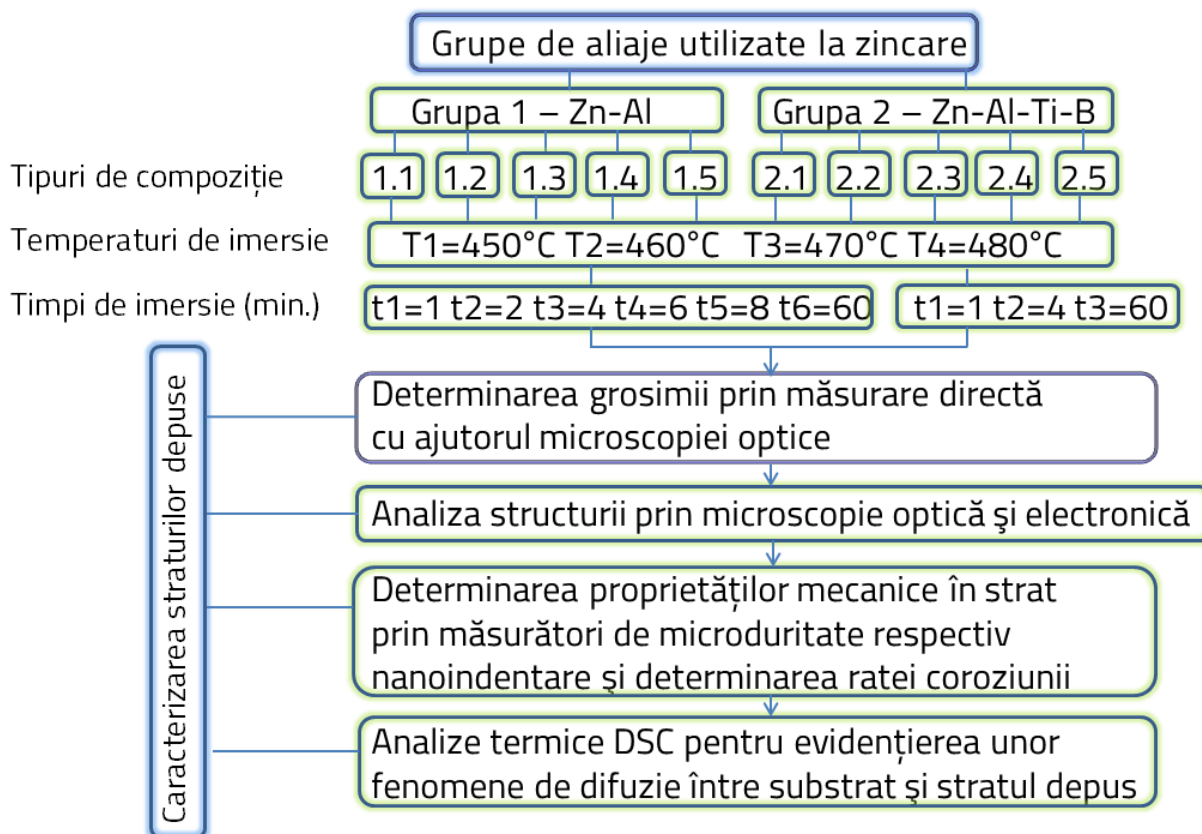


Figura 3.1. Programul cercetărilor experimentale

S-au utilizat două grupe de aliaje (Zn-Al și Zn-Al-Ti-B) pentru galvanizare. Din fiecare grupă s-au elaborat câte 5 compoziții și din fiecare compoziție s-au făcut depuneri la 4 temperaturi de galvanizare cuprinse între 450°C și 480°C. Pentru fiecare temperatură de depunere la primul grup de aliaje s-au utilizat 6 timpi de imersie între 1 și 60 de minute, iar pentru cel de-al doilea grup s-au utilizat 3 timpi de imersie. Reducerea timpilor de imersie la cel de-al doilea grup s-a făcut pe baza constatărilor din timpul depunerilor pentru primul grup de aliaje.

Pentru toate probele realizate s-au făcut următoarele caracterizări ale stratului depus:

- Determinarea grosimii prin măsurare directă cu ajutorul microscopiei optice;
- Analiza structurii prin microscopie optică și electronică;
- Determinarea proprietăților mecanice în strat prin măsurători de microduritate respectiv nanoindentare și determinarea ratei coroziunii;
- Analize termice DSC pentru evidențierea unor fenomene de difuzie între substrat și stratul depus.

### 3.2. Materiale utilizate, aparatură și proceduri

#### 3.2.1. Elaborarea celor 2 seturi de aliaje studiate

Experimentele s-au realizat folosind 2 seturi de aliaje: setul 1 - Zn-Al și setul 2 - Zn-Al-Ti-B, fiecare dintre acestea având 5 tipuri diferite de aliaje cu compozițiile chimice prezentate în tabelele 3.1. și 3.2.

Tabelul 3.1. Compoziția chimică a aliajelor Zn-Al

Set aliaj 1	Compoziția chimică [%]							
	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Zn
1.1	0.0008	0.001	0.868	0.000	0.007	0.0014	0.069	99.053
1.2	0.0006	0.001	0.713	0.000	0.005	0.0021	0.065	99.213
1.3	0.0007	0.001	3.790	0.000	0.011	0.0018	0.056	96.139
1.4	0.0008	0.001	3.994	0.000	0.012	0.0016	0.045	95.946
1.5	0.007	0.001	5.276	0.001	0.015	0.0020	0.038	94.668

Tabelul 3.2. Compoziția chimică a aliajelor Zn-Al-Ti-B

Set aliaj 2	Compoziția chimică [%]									
	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Ti	B	Sn	Cu	Zn
2.1	0.0139	0.001	1.107	0.003	0.003	0.055	0.011	0.0014	0.026	98.820
2.2	0.0120	0.001	2.137	0.003	0.005	0.430	0.080	0.0008	0.014	97.319
2.3	0.0221	0.001	2.198	0.003	0.005	0.430	0.080	0.0035	0.034	97.223
2.4	0.0181	0.001	2.518	0.003	0.003	0.500	0.100	0.0017	0.027	96.828
2.5	0.0103	0.001	2.559	0.003	0.003	0.510	0.100	0.0005	0.013	96.802

Pentru elaborarea primului set de aliaje s-a dizolvat Al în baia de zinc topit aflată la temperatura de 480°C. În cazul aliajelor din setul 2 pentru elaborare s-au utilizat două cuptoare cu rezistență (figurile 3.1. și 3.2.). Zincul și prealiajul Al-5Ti-1B au fost topite separat în cele două cuptoare cu rezistență. După ce a fost realizată preîncălzirea zincului la temperatura de 500°C, acesta a fost turnat peste prealiajul Al-5Ti-1B care a fost supraîncălzit la temperatura de 850°C. Pentru amestecare, aliajul rezultat s-a turnat în al treilea creuzet.

Materialele utilizate la elaborarea aliajului au fost: creuzet din grafit, fondantul de protecție utilizat pentru a îmbunătăți aderența stratului de zinc la substratul din oțel.



Figura 3.1. Cuptor de elaborare cu rezistență pentru topirea zincului



Figura 3.2. Cuptor de elaborare cu rezistență pentru topirea prealiajul Zn-Al și Zn-Al-5Ti-1B

### 3.2.3. Depunerea straturilor de galvanizare

În cercetările experimentale s-au efectuat 2 depuneri pe probe din tablă de oțel (figura 3.4.): prima depunere cu aliaj de tip 1, Zn-Al s-a realizat pe un oțel având următoarea compoziție chimică: C: 0,035; Mn: 0,592; P: 0,024; S: 0,019; Cr: 0,019; Ni: 0,018; Mo: 0,0013; Al: 0,018; Co: 0,0012; Nb: 0,0038; Ti: 0,0013; V: 0,0017; W: 0,011; Sn: 0,0017; Pb: 0,0078; N: 0,325 și Fe: 98,66. Probele au avut următoarele dimensiuni: 50 mm x 20 mm x 3 mm.

A doua depunere cu zinc prealiat cu Al-5Ti-1B (figura 3.5.) s-a realizat pe table de oțel având următoarea compoziție chimică: C: 0,022; Si: 0,0054; Mn: 0,228; P: 0,013; S: 0,0088; Cr: 0,032; Mo: 0,017; Ni: 0,022; Al: 0,012; Co: 0,0012; Cu: 0,037; W: 0,011; Sn: 0,0037; N: 0,024; Fe: 99,56. Probele au avut dimensiunile de 115 mm x 54 mm x 1 mm.



Figura 3.4. Probele din tablă de oțel



Figura 3.5. Masa de aliaj pe bază de Zn-Al-Ti-B

Înainte de imersarea în baia de aliaj de Zn probele de oțel s-au pregătit corespunzător prin degresare într-o soluție alcalină (sodă caustică) urmată de o curățare chimică prin imersie în acid clorhidric la rece la temperatura camerei, având o concentrație de 15% (figura 3.6.) și într-o soluție de apă tare având următoarea compoziție: H<sub>2</sub>O >70%, acid clorhidric <20% și ZnCl<sub>2</sub> >10% în scopul îndepărtării ruginii (figura 3.7.). A urmat spălarea pentru îndepărtarea

reziduurilor acide și pentru a opri acțiunea decapantului. După decapare s-a realizat o fluxare într-o soluție de clorură de zinc. Această operație de fluxare este importantă deoarece contribuie la îmbunătățirea aderenței stratului de zinc la substratul oțelului influențând pozitiv calitatea acoperirii.



*Figura 3.6. Modul de decapare chimică cu soluție de HCl    Figura 3.7. Decapare chimică utilizând apă tare*

Aliajele de tip 1 Zn-Al și tip 2 Zn-Al-Ti-B s-au menținut în stare topită într-un creuzet de grafit situat în interiorul unui cuptor pentru temperaturi înalte Nabertherm HT 16/16 (figura 3.8.) cu posibilitate de control precis al temperaturii în vederea efectuării zincării termice.



*Figura 3.8. Cuptor pentru temperaturi înalte Nabertherm HT 16/16*

Depunerile s-au făcut la temperaturile: 450°C, 460°C, 470°C și 480°C. La fiecare temperatură durata de imersie a probelor de oțel în baia de zincare a fost de 1 minut, 2 minute, 4 minute, 6 minute, 8 minute și 60 de minute pentru primul set de aliaje Zn-Al iar pentru aliajele Zn-Al-Ti-B s-au utilizat doar trei timpi de imersie: 2 minute, 4 minute și 60 de minute. Apoi piesele au fost răcite normal în aer.

După acoperire probele au fost supuse unor studii pentru realizarea unor caracterizări ale stratului depus. Pentru pregătirea eșantioanelor din probele zincate s-au utilizat următoarele materiale: discuri de tăiere, hârtie abrazivă pentru șlefuire metalografică, pâslă, emulsie de alumină, soluție de diamant, rășină epoxidică și Dentacril tehnic pentru înglobarea probelor. Echipamentele utilizate la pregătirea metalografică a probelor au fost: o mașină de debitat și o mașină automată de șlefuit/lustruit Buehler Phoenix Beta.

#### 3.2.4. Determinarea grosimii stratului depus. Procedura de lucru.

Pentru determinarea grosimii stratului depus s-a utilizat o metodă distructivă. Probele s-au secţionat transversal și grosimea stratului s-a măsurat cu ajutorul unui microscop optic Nikon după o pregătire corespunzătoare a probelor în secțiunea de măsurare. Verificări ale grosimii s-au făcut și cu ajutorul microdurimetrului *Future-Tech FM-700*.

#### 3.2.5. Aparatura utilizată pentru determinarea durtății și a proprietăților nanotribologice.

Analiza durtății s-a realizat prin metoda Vickers utilizând microdurimetrului *Future-Tech FM-700* și prin nanoindentare cu Nanoindentorul NHT-2 produs de către CSM Instruments ambele aflate în dotarea Centrului de Cercetare – C08 – MMC, Universitatea "Transilvania", Braşov [102].

#### 3.2.6. Aparatura utilizată pentru caracterizarea microstructurii stratului depus prin microscopie optică și electronică (SEM).

În cadrul studiului structurii prin microscopie optică s-a utilizat microscopul metalografic Nikon menționat mai sus. Studiul s-a realizat pe probe atacate (cu reactiv Nital 3%) și neatacate la mărimi cuprinse între 200x și 500x.

#### 3.2.7. Aparatura pentru analiza DSC

Pentru o evaluare mai exactă a caracteristicilor stratului de depunere, respectiv pentru determinarea caracteristicilor transformărilor de fază în ansamblul substrat – strat depus, din probele imersate timp de 60 de minute (la care se poate presupune o evoluție mai importantă cantitativ a interacțiunii dintre baia de zincare și suportul de oțel) s-au prelevat epruvete mici de ~80 mg, care să conțină o porțiune din strat și substrat și s-au supus unui studiu de analiză termică prin calorimetrie diferențială, pe un echipament DSC 200 F3 Maia de la Netzsch.

#### 3.2.8. Procedura de determinare a ratei coroziunii. Modul de lucru.

Aprecierea rezistenței la coroziune a probelor studiate, în mediu marin, se poate face prin determinarea ratei coroziunii.

S-au tăiat eşantioane mici de ~1 cm din fiecare set de aliaje pentru fiecare temperatură de galvanizare și un timp de imersie de 4 minute, rezultând în total 40 de probe. Înainte de testarea rezistenței la coroziune probele au fost curățate folosind alcool pur după care s-au acoperit capetele cu lac de protecție, s-au cântărit și s-au măsurat determinându-se aria. S-a preparat o soluție de apă cu sare de mare de concentrație 35 g/kg, aceasta fiind concentrația medie a oceanelor din toată lumea și s-au introdus probele în această soluție. Experimentul a durat un an timp în care probele s-au recântărit lunar.



## CAPITOLUL 4 Modelarea sistemelor de aliaje binare și complexe pentru sistemul Fe-Zn-Al

### 4.1. Modelarea termodinamică a sistemelor de aliaje binare și complexe

#### 4.1.1. Etape premergătoare realizării diagramelor de echilibru

Ținând cont de faptul că microstructura și proprietățile acoperirilor sunt influențate de compoziția chimică a straturilor, compoziție care apare în diagramele de echilibru a sistemelor de aliaje studiate (depuse în mod obișnuit în aplicații industriale) și având în vedere existența unor programe de generare a diagramelor de echilibru, s-a considerat necesar să se facă un studiu comparativ referitor la cunoștințele actuale legate de aceste diagrame. Cu ajutorul programului Thermo-Calc s-au calculat diagramele de echilibru în sistemele binare și ternare din grupa elementelor Zn-Fe-Al, cu utilitate în stabilirea tehnologiilor de lucru în cadrul unor procese industriale de acoperire ce implică aceste elemente. S-au comparat diagramele din bibliografie cu cele teoretice obținute prin modelare termodinamică cu scopul de a vedea dacă sunt diferențe în evoluția microstructurii care ar putea interveni în explicarea și interpretarea unor rezultate.

Pentru realizarea acestora a fost necesară îndeplinirea următoarelor obiective:

- culegerea datelor termodinamice pentru a fi introduse în fișierul .tdb: entalpia și entropia; o parte a acestor date termodinamice sunt rezultatul optimizării cu ajutorul modulului Parrot al software-ului Thermo-calc, altele au fost obținute experimental prin analiză termică;
- culegerea de relații matematice de calcul a unor mărimi termodinamice:

$$G = H - T \times S \quad [65] \quad (4.1)$$

unde:

G- reprezintă energia Gibbs;

H- reprezintă entalpia;

T- reprezintă temperatura;

S- reprezintă entropia.

- însușirea modului de lucru și de optimizare a calculelor de echilibru termodinamic utilizând Thermo-Calc;
- analiza diagramelor obținute și îmbunătățirea lor prin optimizare cu ajutorul Thermo-Calc;

Pentru realizarea unei diagrame de echilibru cu ajutorul software-ului Thermo-Calc s-au parcurs următoarele etape:

- a) generarea fișierului original cu modulul GES al software-ului Thermo-Calc după care s-a calculat și s-a trasat diagrama de echilibru;
- b) introducerea datelor termodinamice (entalpia și entropia) în fișierul .tdb din modulul TDB;
- c) introducerea unor parametri (presiune, temperatură, număr de moli și concentrația molară) în modulul POLY;
- d) trasarea diagramei de echilibru cu ajutorul modulului POST.

## 4.2. Diagrama binară Fe-Zn

În diagrama Fe-Zn, figura 4.2., cei patru compuși intermetalici  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma$  și  $\Gamma_1$ , hcp\_Zn sunt considerați ca fiind stoichiometrici. Parametrii binari de interacțiune între fier și zincul lichid precum și energia de formare Gibbs a compușilor intermetalici Fe-Zn au fost optimizați utilizând atât diferite solubilități ale fierului în zincul lichid precum și reacția zincului la diferite temperaturi [43].

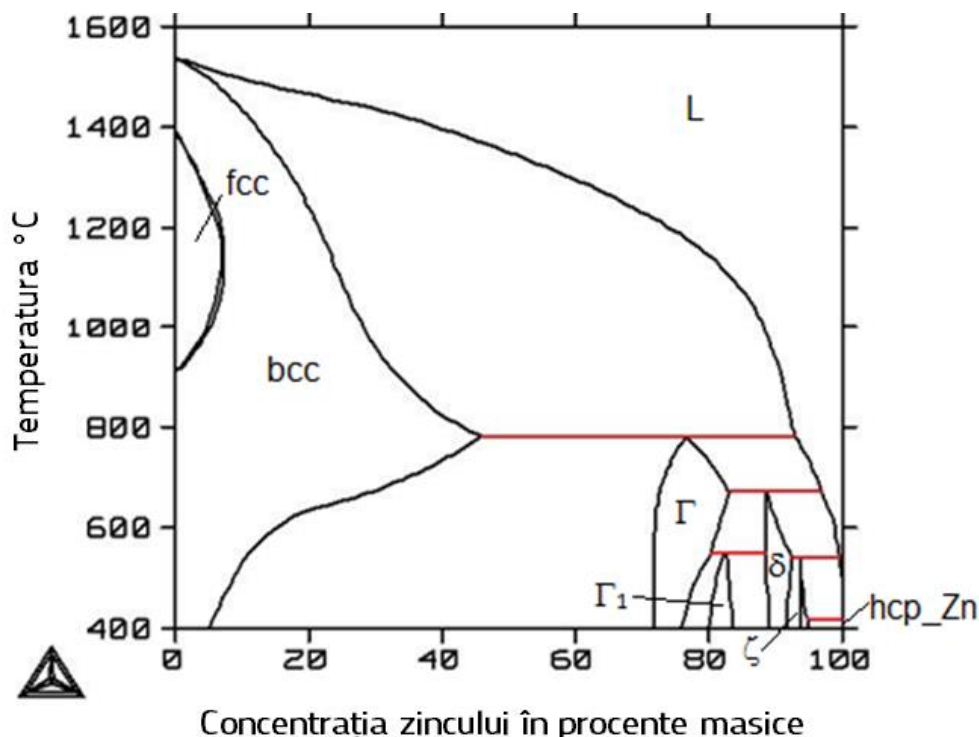


Figura 4.2. Diagrama binară Fe-Zn calculată cu ajutorul software-ului Thermo-calc [77].

Compușii intermetalici  $\Gamma_1$  și  $\Gamma_2$  non stoichiometrici, formează fiecare un strat subțire și sunt regrupați într-un singur strat  $\Gamma$ .

Structura cristalografică a fazei  $\Gamma_1$ (Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>) este cubică cu volum centrat și are un conținut în fier cuprins între 23,5 și 28% la temperatura de 450°C [69]. Ea provine din reacția peritectică la temperatura de 782°C între fierul  $\alpha$  și lichid. Faza  $\Gamma_2$ (Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>) are o structură cubică cu fețe centrate și o concentrație în fier cuprinsă între 17 și 19,5 % la temperatura de 450°C. Această fază este rezultatul unei reacții peritectoide între fazele  $\Gamma_1$  și  $\delta$  la temperatura de 550 ± 10°C.  $\Gamma_2$  este faza a cărei duritate este mai mare.

Faza solidă  $\delta$ (FeZn<sub>10</sub>) este un compus non stoichiometric având o concentrație în fier între 7 și 12% și o structură hexagonală. Aceasta fază se formează plecând de la o reacție peritectică între faza  $\Gamma_1$  și lichid la o temperatură de 665°C.

Faza  $\zeta$ (FeZn<sub>13</sub>) conține aproximativ 5÷6% fier și se formează plecând de la reacția peritectică între fazele  $\delta$  și zincul lichid la temperatura de 530 ± 10°C [70].

La temperatura de galvanizare de 450°C conform diagramei binare Fe-Zn sunt prezenți compușii intermetalici  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\delta$  și  $\zeta$  și pot să se formeze la suprafața piesei metalice prin difuzie, în urma reacției dintre soluția solidă  $\alpha$  Fe și zincul lichid.

#### 4.2.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Fe-Zn optimizată și cea din literatura de specialitate

În figura 4.3. este prezentată diagrama binară Fe-Zn din literatura de specialitate. La compararea celor două diagrame binare Fe-Zn se observă că în diagrama realizată cu Thermo-calc scade domeniul fazei  $\delta$  și crește domeniul fazei  $\xi$ . Această modificare se poate datora introducerii aluminiului în baza de date.

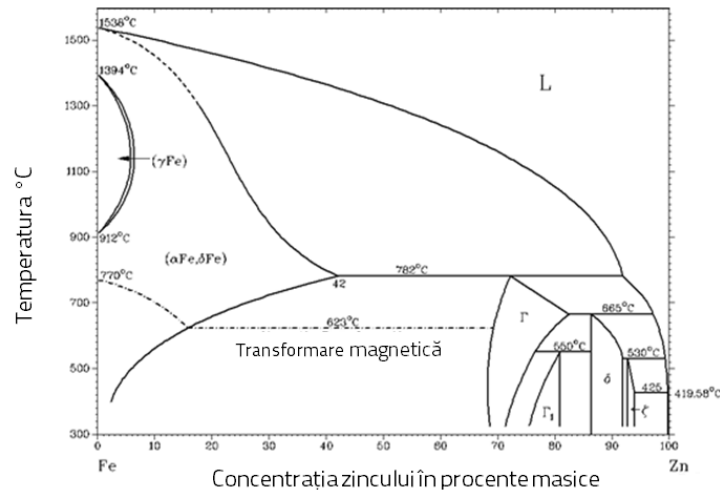


Figura 4.3. Diagrama binară Fe-Zn din literatura de specialitate [33].

#### 4.3. Diagrama binară Fe-Al

Fierul este practic insolubil în alumiul în stare solidă. Concentrația sa în punctul eutectic (655°C) este de 0,052%. Toate fazele sistemului Fe-Al cu excepția compusului  $\text{Fe}_4\text{Al}_5$  dizolvă zincul.

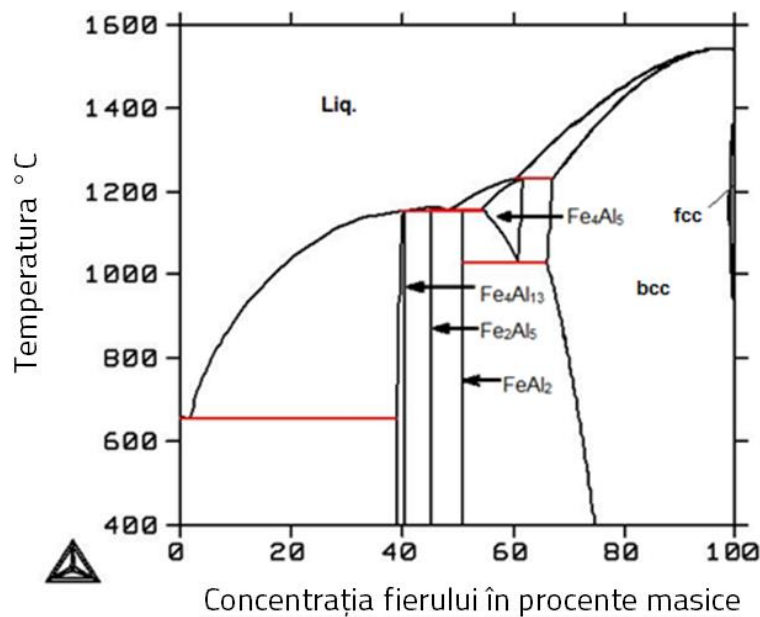


Figura 4.4. Diagrama binară Fe-Al realizată cu ajutorul software-ului Thermo-calc.

#### 4.3.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Fe-Al optimizată și cea din literatura de specialitate

În figura de mai jos este prezentată diagrama binară Fe-Al. La compararea celor două diagrame binare nu se observă nici o diferență între acestea.

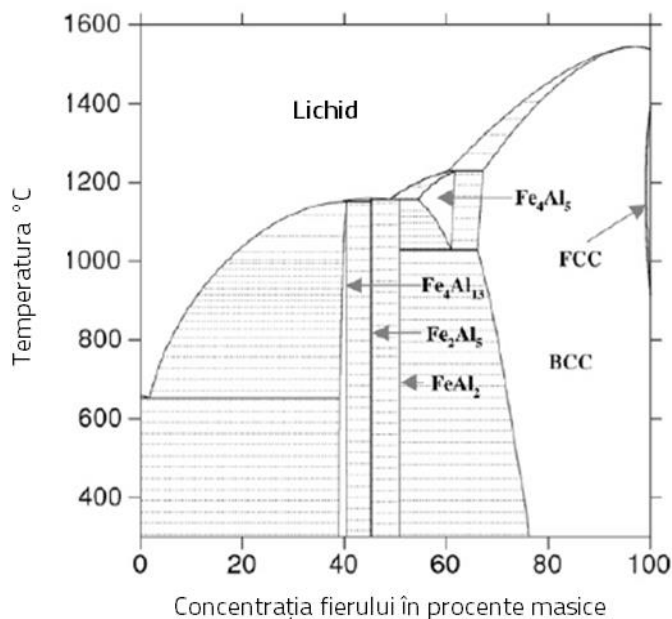


Figura 4.5. Diagrama binară Fe-Al din literatura de specialitate [71].

#### 4.4. Diagrama binară Zn-Al

Zincul formează cu aluminiul un eutectic cu un conținut de Al de 5,1%, la temperatura de 382°C. Soluția solidă η - hcp (Zn), bogată în Zn dizolvă mai mult aluminiu la temperaturi înalte decât la temperaturi joase. La temperatura de galvanizare de 450°C solubilitatea în aluminiu a fazei lichide de zinc este aproape de 60% Al [72].

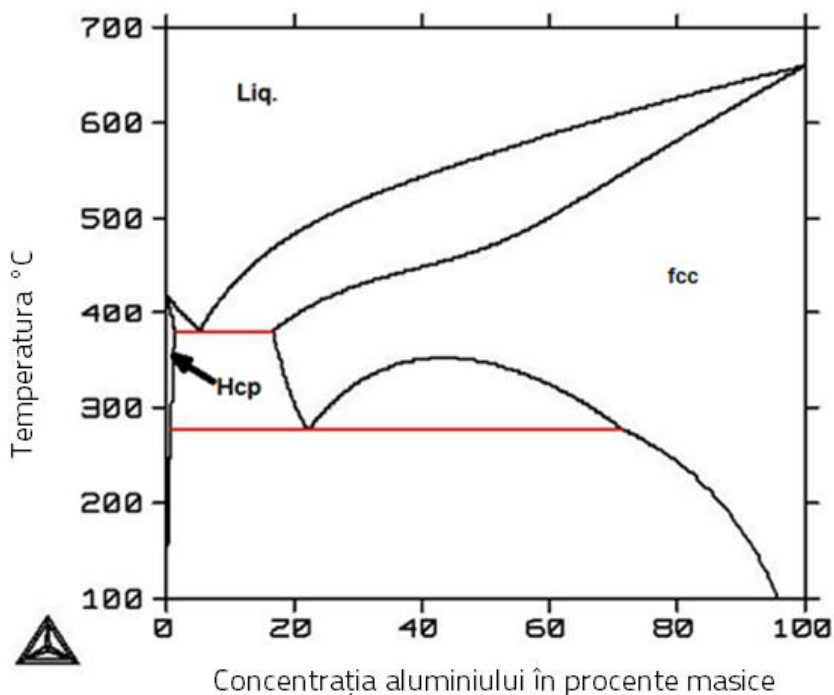
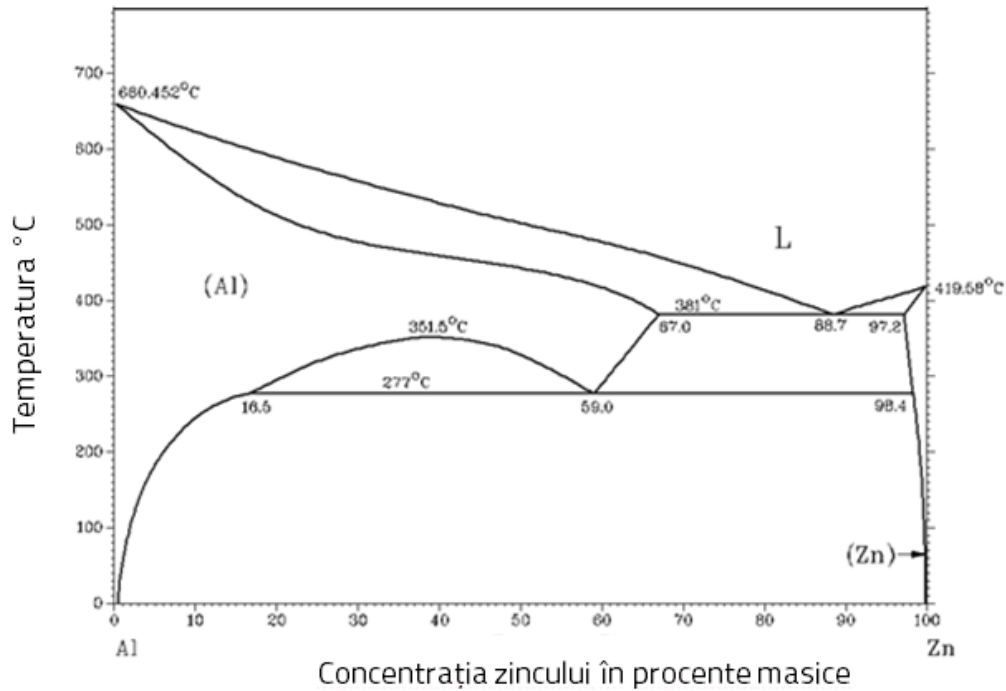


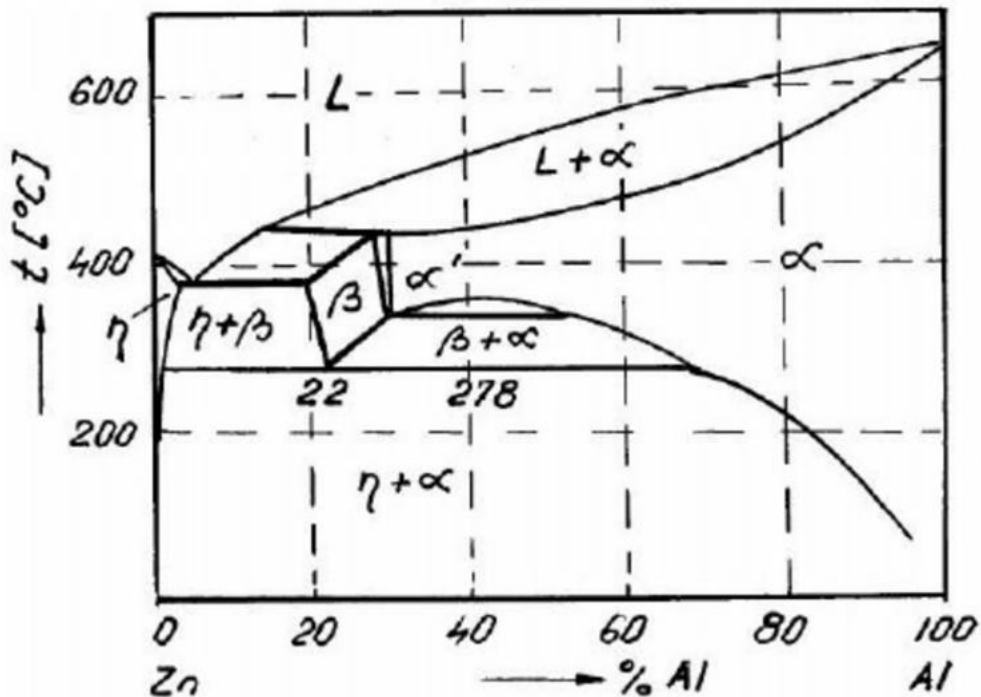
Figura 4.6. Diagrama binară Zn-Al realizată cu ajutorul software-ului Thermo-calc [77].

#### 4.4.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Zn-Al optimizată și cea din literatura de specialitate

În figura 4.7. a) și b) sunt prezentate cele două variante ale diagramei binare Zn-Al din literatura de specialitate. Diagrama realizată cu Termo-calc s-a generat conform primei variante de diagramă a sistemului Zn-Al (figura 4.7. a). La compararea celor două diagrame (figurile 4.6. și 4.7. a) nu se observă nici o diferență.



a)



b)

Figura 4.7. Diagrama binară Zn-Al din literatura de specialitate: a) [72] și b) [78].

#### 4.5. Diagrama ternară Fe-Zn-Al

Primele cercetări care acoperă întreaga diagramă Fe-Zn-Al la 450°C au fost efectuate de către Koster și Gödecke [74] cu ajutorul observațiilor metalografice, analizei termice și difracției de raze X, pe diferite aliaje Fe-Zn-Al. Aceste rezultate au fost apoi confirmate de către Kirkaldy și Urednicek [75].

Cele mai recente studii privind sistemul Fe-Zn-Al la 450°C, sunt concentrate în principal pe colțul bogat în zinc, care ajută la determinarea solubilității aluminiului în zincul lichid și a zincului în diferiți compuși intermetalici Fe-Al. Acesta ajută și la cunoașterea echilibrelor existente între zincul lichid și compușii intermetalici Fe-Zn-Al prezenți în baia de galvanizare la temperatura de 450°C.

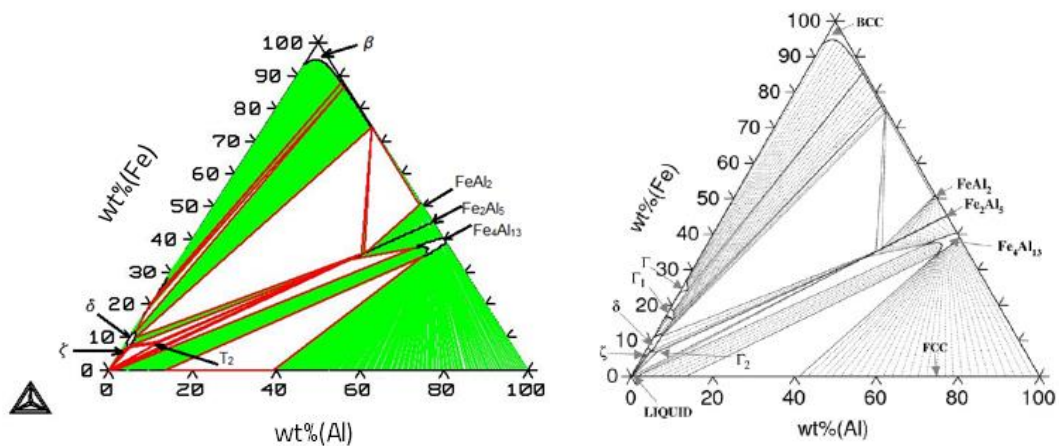


Figura 4.9. Secțiunea izotermă a diagramei de faze Fe-Zn-Al la temperatura de 450°C (în dreapta diagrama experimentală [71] și în stânga diagrama calculată cu Thermo-calc [77]).

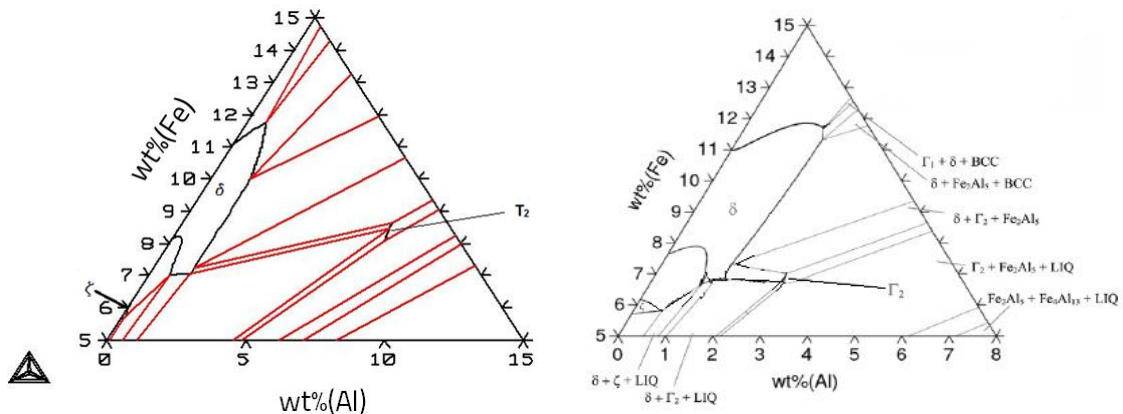


Figura 4.10. Colțul bogat în Zn al diagramei de faze Fe-Zn-Al la temperatura de 450°C (în dreapta diagrama experimentală [71] și în stânga diagrama optimizată cu Thermo-calc [77]).

Diagrama optimizată în totalitate, figura 4.9. permite regăsirea compușilor intermetalici descriși experimental:  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  ( $\text{FeAl}_3$ ),  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_4\text{Al}_5$  ( $\text{FeAl}$ ),  $T_2$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$  și faza lichidă. Faza  $T_2$  coincide cu faza  $\Gamma_2$ . Optimizarea punctului lichidus la 450°C este prezentată în figura 4.11.

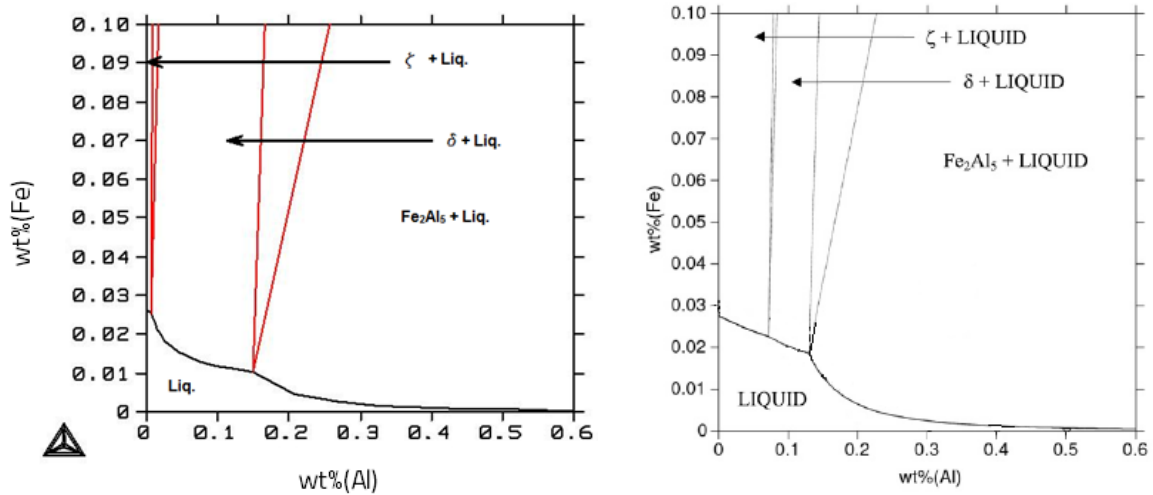


Fig. 4.11. Descrierea punctului lichidus al diagramei de faze Fe-Zn-Al la temperatura de 450°C (în dreapta diagrama experimentală [71] și în stânga diagrama optimizată cu Thermo-calc [77]).

Faza lichidă se găsește în echilibru cu compușii intermetalici pentru un conținut ridicat de aluminiu.

#### 4.5.1. Analiza comparativă dintre diagrama binară Fe-Zn-Al optimizată și cea din literatura de specialitate

La descrierea diagramelor ternare Fe-Zn-Al cu secțiunea izotermă se observă deplasarea fazei  $T_2$  și lipsa fazelor  $\Gamma$  și  $\Gamma_1$  (figura 4.9). Aceste modificări se datorează compoziției diferite a fazelor.

Comparând diagramele cu colțul bogat în Zn se observă aceeași deplasare a fazei  $T_2$  și micșorarea/deplasarea domeniului fazei  $\delta$ , lucru care se vede și în diagramele cu descrierea punctului lichidus.

## CAPITOLUL 5 Rezultate experimentale de cercetare

### 5.1. Structura straturilor depuse

Structura realizată în straturile depuse s-a analizat prin microscopie optică și electronică.

#### 5.1.1. Caracterizarea suprafețelor obținute din punct de vedere a structurii stratului depus prin microscopie optică.

Analizele structurale prin microscopie optică reprezintă microstructuri în secțiunea transversală a acoperirii prin zincare a unor probe reprezentative din lotul cercetărilor efectuate. Structura metalografică a probelor a fost pusă în evidență în urma atacului cu reactiv Nital (3% acid azotic în alcool etilic). În straturile depuse în cadrul cercetărilor experimentale s-au constatat anumite diferențe în dimensiunile și delimitarea zonelor descrise în figura 1.1 din capitolul 1. Structura obținută pe probele acoperite prin zincare termică are un aspect tipic, stratificat, pentru toate situațiile realizate în cercetările experimentale. Primul strat format pe substratul de oțel este foarte subțire ( greu vizibil). Al doilea strat de grosime mai mare este compact, spre exterior cristalele lui au în majoritate o formă columnară. Aspectul acestor zone diferă în funcție de condițiile de realizare a acoperirii galvanice.

Figura 5.6. prezintă o comparație între structura și distribuția cristalelor unui aliaj din grupa Zn-Al cu o concentrație de Al de 0.868% (tipul 1.1) cu temperatura de imersie de 450°C și un aliaj din grupa Zn-Al-Ti-B cu 2.137% Al și temperatura de imersie de 470°C (tipul 2.2). La conținuturi mai mici de aluminiu cristalele au o formă poliedrică mai pronunțată. În cazul aliajului de tip 2.2 grosimile straturilor structurale diferă foarte mult de cele din cazul aliajelor din grupa 1 (figura 5.6, b comparativ cu figura 5.6, a). O cauză a acestor mari diferențe este și compoziția diferită a substratului în acest caz. Compușii care apar în structură pot avea o distribuție foarte variată, spre interfața strat/substrat (figura 5.6, a) sau spre exteriorul depunerii (figura 5.6, b), în funcție de condițiile efective de realizare a depunerilor, un rol important avându-l în principal temperatura mai ridicată de depunere.

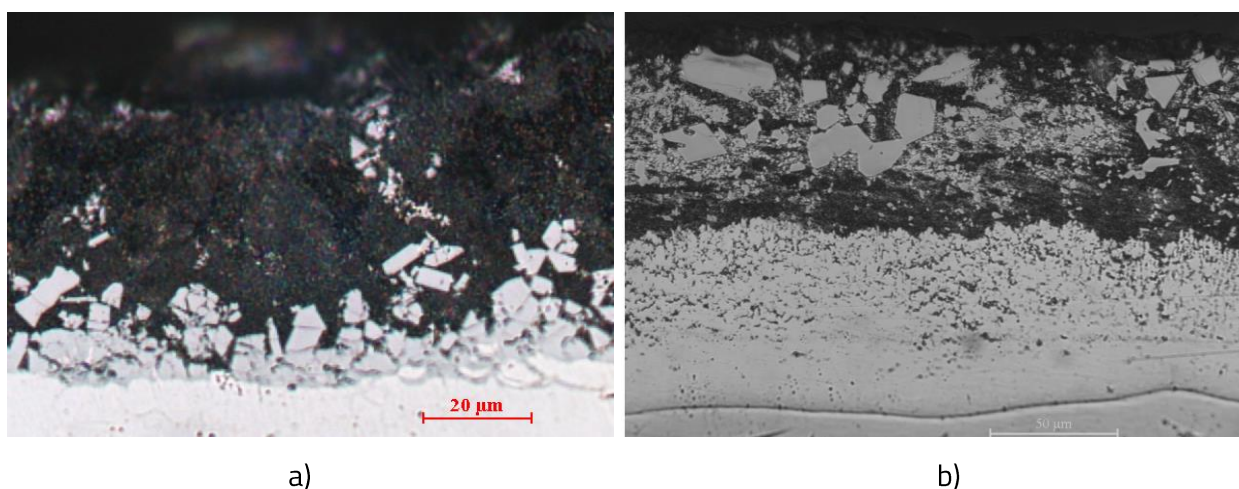


Figura 5.6. Microstructura straturilor depuse: a) proba din aliajul 1.1 cu temperatura de depunere de 450°C și menținerea în baie timp de 60 minute; b) proba din aliajul 2.2 cu temperatura de depunere de 470°C și menținerea în baie timp de 60 minute.



În cazul aliajului de tip 2.2 structura obținută este asemănătoare celei din literatura de specialitate (figura 1.1.), forma stratificată a depunerii este bine definită, iar grosimea stratului este considerabil mai mare. Prima fază formată pe suprafața substratului de oțel este faza gamma ( $\Gamma$ ). Faza delta ( $\delta$ ) aflată deasupra fazei gamma este compactă și are un aspect de microfractură similar micrografiei din figura 1.1. Urmează faza zeta ( $\zeta$ ) care reprezintă ~50% din acoperire. Faza eta ( $\eta$ ) nu este una tipică fiind un amestec de faze și compuși intermetalici unii dintre ei ajungând la mărimi de până la 50 de micrometri.

Conform diagramei de echilibru Al-Zn din figura 5.7. [101] pentru conținuturi de Al în aliajul de galvanizare de până la 5,276% (conținutul maxim de Al din aliajele de galvanizare utilizate) structura stratului de acoperire ar trebui să fie constituită din amestec de soluții solide  $\alpha$  și  $\eta$ , la temperatura ambiantă. La conținuturi de până la 1,00% Al structura după solidificare este formată din soluție solidă  $\eta$  de Al în Zn (cu rețea hexagonală) din care la răcire până la temperatura de 275°C precipită soluția solidă  $\beta$  (cubică cu fețe centrate) mai bogată în aluminiu. La această temperatură structura se modifică în urma unei reacții eutectice, soluția solidă  $\beta$  transformându-se în soluție solidă  $\alpha$  (cubică cu fețe centrate). Proporția de  $\alpha$  crește odată cu creșterea procentului de aluminiu.

Difuzia fierului din substratul de oțel în stratul de acoperire împreună cu prezența și a altor elemente în compoziția aliajului de galvanizare are efecte foarte importante asupra constituenților structurali din strat determinând în fapt existența zonelor distincte din acesta. Deși solubilitatea Fe în Zn este foarte limitată (figura 5.8), în prezența acestuia pot să apară o serie de compuși intermetalici. La temperatura de galvanizare de 450-480°C, conform diagramei binare Fe-Zn, compușii intermetalici  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ , și soluțiile solide  $\delta$  și  $\zeta$  pot să se formeze în stratul depus prin galvanizare ca urmare a difuziei fierului în acesta.

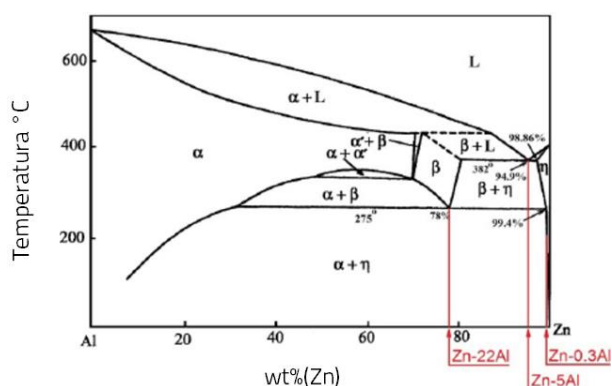


Figura 5.7. Diagrama binară Al-Zn [101]

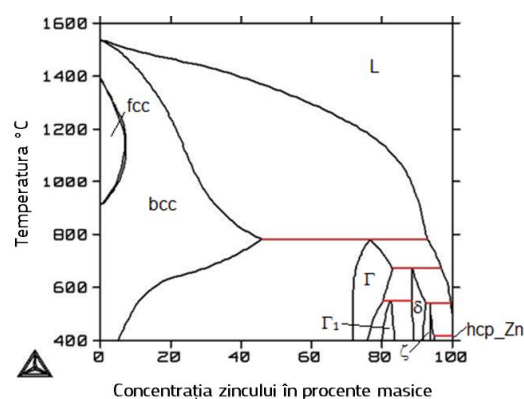


Figura 5.8. Diagrama binară Fe-Zn realizată cu ajutorul software-ului Thermo-calc

### 5.1.2. Caracterizarea suprațetelor obținute din punct de vedere a structurii stratului depus prin microscopie electronică.

Analizele SEM cu EDX pun în evidență existența unor faze și compuși cu compoziții chimice foarte diferite rezultate în special în urma difuziei fierului din substrat în strat. Pentru aceasta s-au făcut determinări de compoziție ale unor grăunți ca cel din fig. 5.9. din care s-a dovedit faptul că fierul a difuzat în stratul de acoperire.

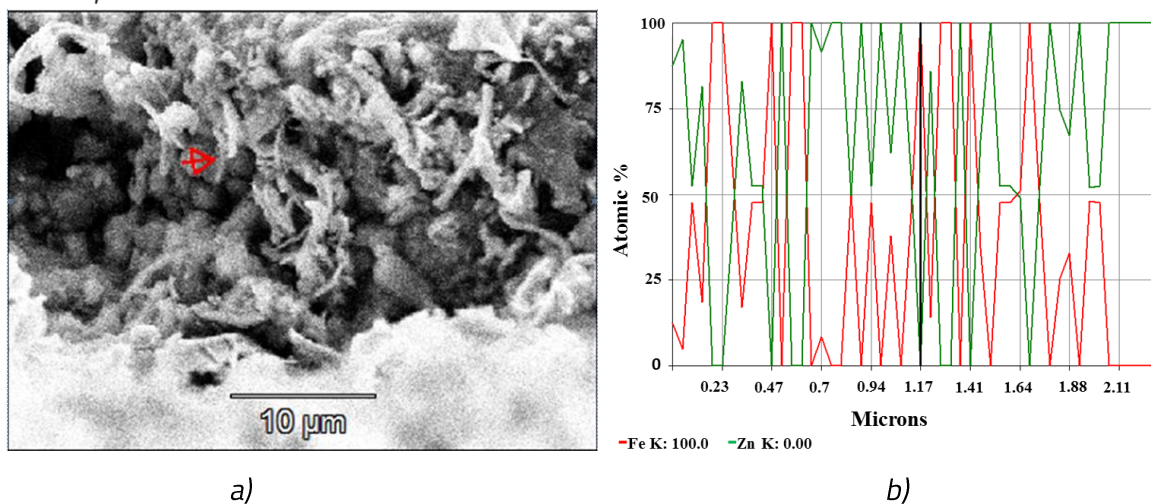


Figura 5.9. a) Microstructura stratului depus prin microscopie electronică pentru proba 1.5 galvanizată la temperatura de 480°C și menținută în baie timp de 60 minute (tensiunea de accelerare: 15 kV); b) variația compoziției în zona marcată cu sageată în figura a (compus binar).

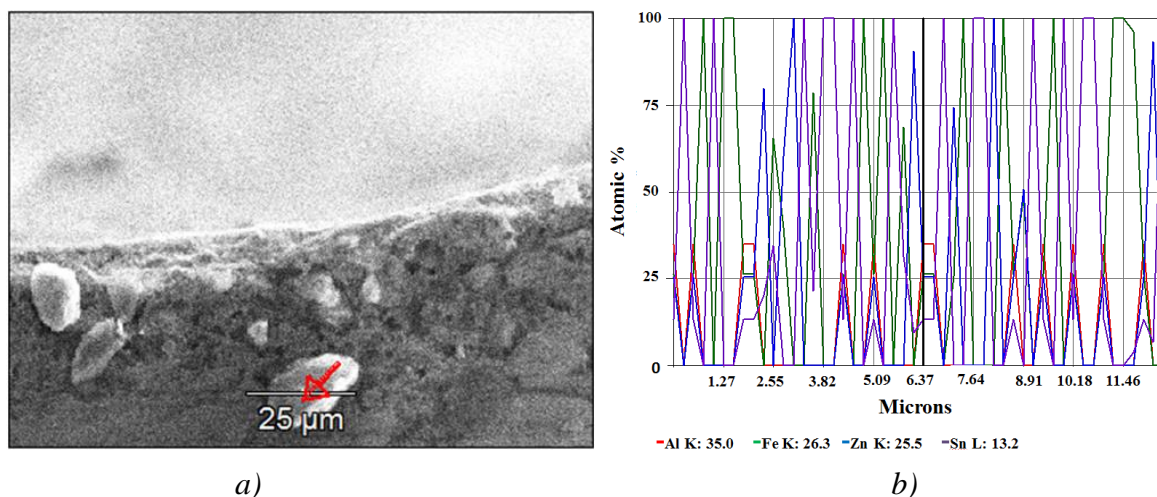


Figura 5.10. a) Microstructura stratului depus prin microscopie electronică pentru proba 1.2 galvanizată la temperatura de 480°C și menținută în baie timp de 60 minute (tensiunea de accelerare: 15 kV); b) variația compoziției în zona marcată cu sageată în figura a (compus complex).

În figurile 5.9. și 5.10. sunt prezentate analize de compoziție pe direcții și lungimi ale zonei studiate alese aleator în zona stratului (marcate prin săgeți în figurile 5.9, a și 5.10, a). Prin trasarea unei verticale în figura 5.9, b și figura 5.10, b se poate determina compoziția chimică în fiecare punct începând din capătul săgeților către vârful acestora. În ambele situații se observă pe lungimea studiată variații importante ale compoziției chimice pentru elementele identificate (imaginile din partea dreaptă a figurilor).

Comparând imaginile din figurile de mai jos (5.11. și 5.12.) se observă compoziții foarte diferite ale zonelor studiate din strat pentru cele două probe din grupa de aliaje Zn-Al. Cu cât zonele analizate sunt mai apropiate de substratul de oțel conținutul de Fe este mai ridicat. În același timp spre exteriorul stratului crește conținutul de Zn, lucru vizibil în analiza spectrală 4, în care zincul este predominant ceea ce este specific fazei  $\eta$  și reprezintă ~50% din acoperire în acest caz.

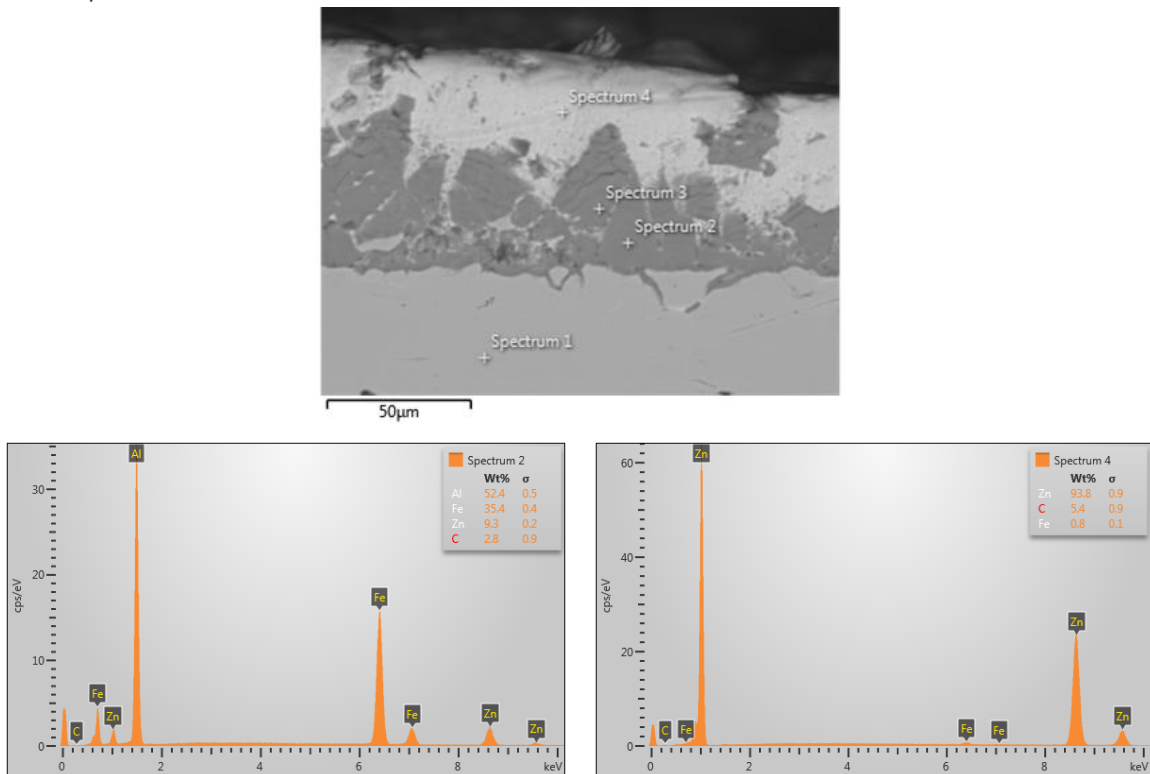


Figura 5.11. Analiza SEM/EDX pentru proba 1.5 galvanizată la temperatura de 450°C și menținută în baie timp de 60 de minute.

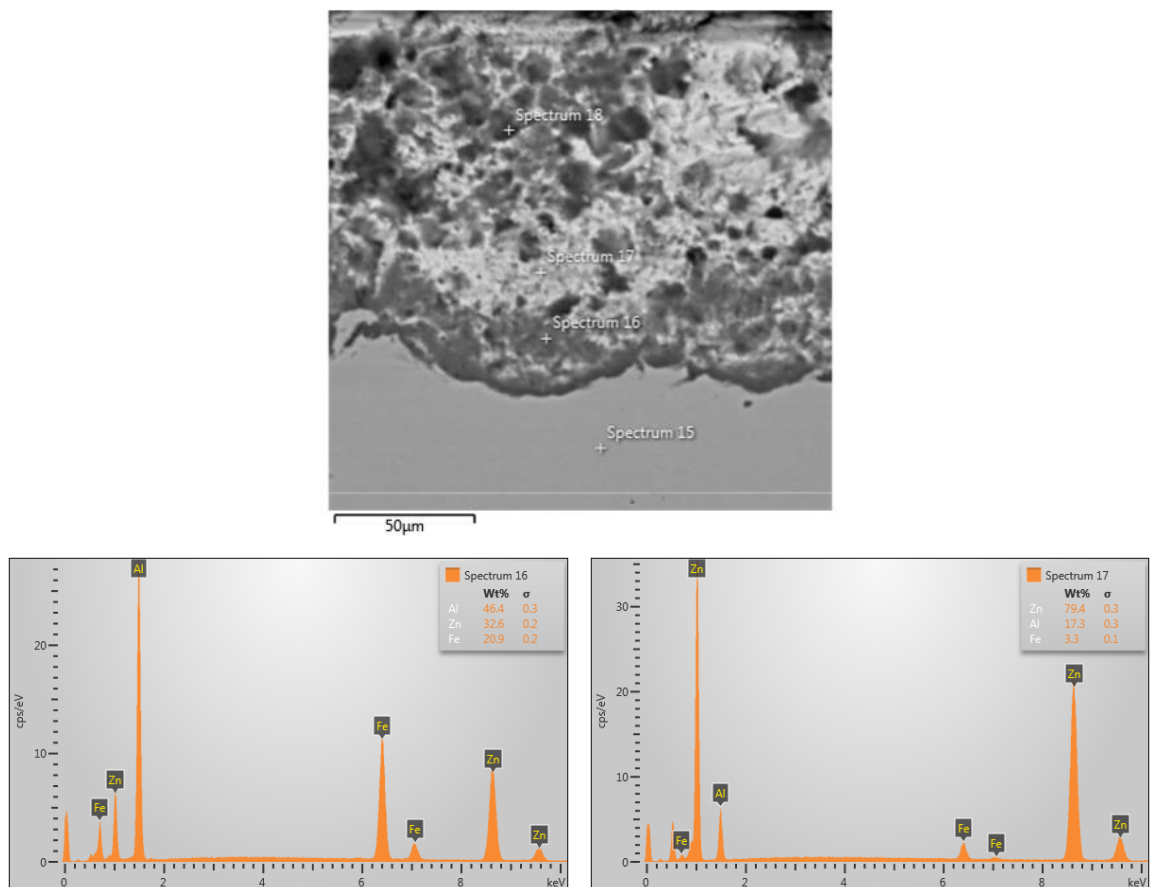


Figura 5.12. Analiza SEM/EDX pentru proba 1.2 galvanizată la temperatura de 450°C și menținută în baie timp de 60 de minute.

Pentru cea de-a doua grupă de aliaje, Zn-Al-Ti-B (figura 5.13) se observă în vecinătatea substratului o zonă cu un conţinut de Fe de 7% care este specific fazei delta (cu conţinut mediu de Fe cuprins între 7-11,5 %) [13]. Rezultatele analizei compoziţionale din spectrele 9 şi 11 arată faptul că acei grăunţi de culoare închisă sunt compuşi ternari Fe-Al-Zn pe bază de Al, iar cel de culoare deschisă (alb) este pe bază de Zn.

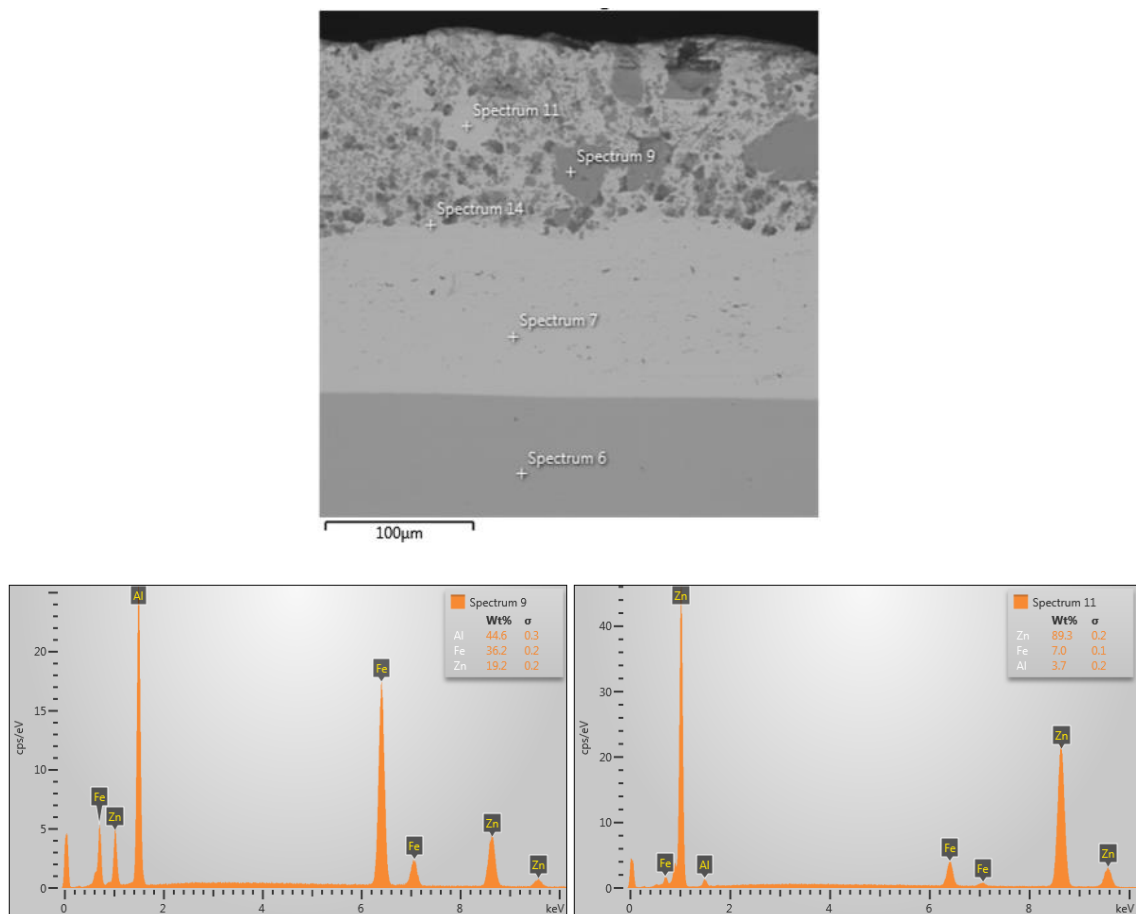


Figura 5.13. Analiza SEM/EDX pentru proba 2.5 galvanizată la temperatura de 480°C și menținută în baie timp de 60 de minute.

Figurile 5.14. și 5.15. prezintă analizele EDX a suprafețelor unor probe din grupa 1, Zn-Al, respectiv grupa 2 de aliaje, Zn-Al-Ti-B cu un conţinut minim de aluminiu.

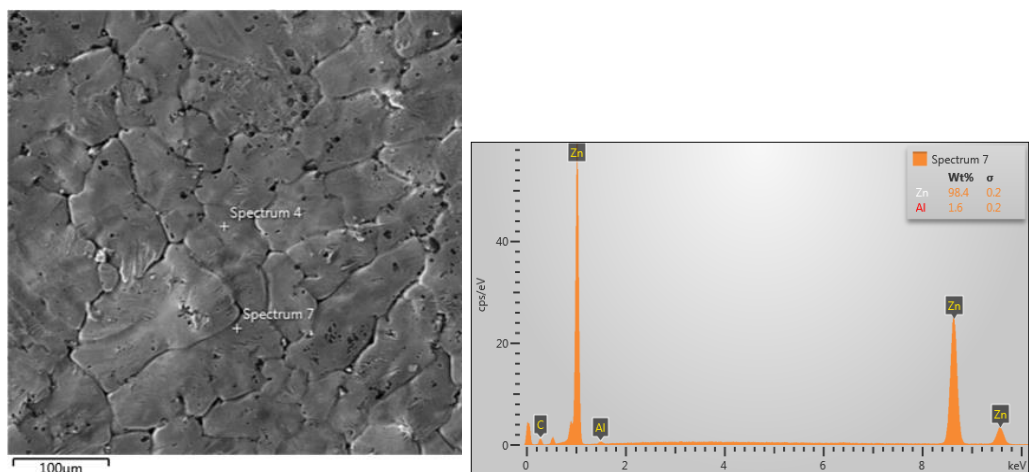


Figura 5.14. Analiza SEM/EDX pe suprafața probei 1.2 galvanizată la temperatura de 450°C și menținută în baie timp de 60 de minute.

Structura stratului zincat are o formă regulată, constând din cristale cu conţinut de zinc-aluminiu sau zinc-aluminiu-fier pentru aliajul din grupa 1, respectiv zinc-aluminiu-fier-titan pentru aliajul din grupa 2.

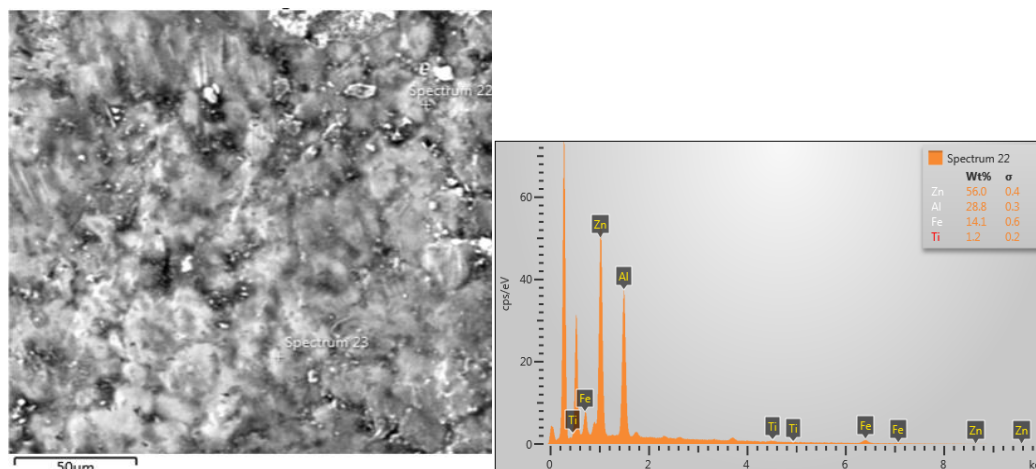


Figura 5.15. Analiza SEM/EDX pe suprafața probei 2.1 galvanizată la temperatura de 450°C și menținută în baie timp de 60 de minute.

### 5.1.3. Concluzii

- Structurile obținute pe probele acoperite prin galvanizare termică au un aspect tipic, stratificat, pentru toate situațiile realizate în cercetările experimentale. Aceste straturi prezintă particularități de aspect, dimensiuni și compoziție corelate cu factorii tehnologici la care s-au realizat depunerile.
- La concentrații mai mici de aluminiu apar cristalele de formă poliedrală.
- Temperatura și timpul de imersie mai ridicate conduc la creșterea conținutului de compuși intermetalici și la migrarea acestora din vecinătatea substratului către ultimul strat al acoperirii, faza  $\eta$ . Aceștia pot avea mărimi până la 50 de micrometri în condițiile zincării la temperatură mai ridicată (480°C).
- În mai multe cazuri faza  $\eta$  nu este una tipică pură aceasta fiind un amestec de faze și compuși intermetalici, iar grosimea acesteia este influențată de temperatura de depunere.
- Analizele SEM cu EDX pun în evidență existența unor faze și compuși cu compoziții chimice foarte diferite rezultate în special în urma difuziei fierului din substrat în strat.
- La analiza EDX a stratului depus în secțiune se constată un conținut de fier mai ridicat în apropierea substratului de oțel care scade treptat spre exteriorul acoperirii unde predomină zincul.
- La investigarea compoziției chimice pe lungimea grăunților prezenți în structură se constată variații procentuale mari a tuturor elementelor identificate.
- Aspectul suprafeței acoperirii este unul uniform, dat de faza  $\eta$  aflată în exteriorul stratului depus.

## 5.2. Analiza prin calorimetrie diferențială de scanare (DSC) a celor două seturi de aliaje

Analizele structurale ale straturilor depuse realizate prin microscopie optică și electronică au pus în evidență neomogenitatea chimică a acestora determinată în special de difuzia fierului din substratul de oțel în stratul de acoperire. Aprecierea cantitativă a acestui fenomen este imposibilă prin măsurători chimice directe. În consecință s-a apelat la analiza termică (DSC). Realizată în domeniul proceselor de topire și solidificare a stratului depus, această analiză a permis determinarea temperaturilor critice ale acestor transformări (lichidus, solidus, eutectică) și prin intermediul lor aprecierea indirectă a nivelului difuziei fierului în stratul depus, având pentru aceasta orientarea după diagrama de echilibru Fe-Zn.

Dintre probele realizate conform programului cercetărilor experimentale redat în figura 3.1, au fost supuse analizei termice numai probele menținute în baia de zincare 60 min (pentru toate compozițiile din cele două seturi de aliaje și pentru toate temperaturile băii de zincare). Motivul acestei opțiuni a fost acela de a supune analizei termice probe cu structuri în strat aflate cât mai aproape de echilibrul termodinamic, astfel încât durata relativ mare de realizare a analizei termice (din cauza vitezelor mici de încălzire-răcire) să nu influențeze în mare măsură rezultatele studiului (difuzia dintre substratul de oțel și stratul depus să fie minimă în timpul analizei termice).

### 5.2.3. Efectul parametrilor asupra temperaturilor transformărilor de fază la încălzire și răcire pentru setul de aliaje 1, Zn-Al și setul de aliaje 2, Zn-Al-Ti-B

Pentru a putea stabili mai clar dependențele studiate prin analizele termice din curbele DSC s-au extras valorile temperaturilor critice analizate (lichidus, solidus și eutectică) și s-au construit diagrame de regresie liniară în funcție de parametrii modificați în cercetare (temperatură de depunere, compoziție chimică și timp de imersie).

#### **A. Efectul temperaturii de depunere și a conținutului de aluminiu asupra temperaturilor transformărilor eutectice la încălzire și răcire pentru aliajele de depunere Zn-Al**

În figurile 5.36. și 5.37. sunt reprezentate dependențele temperaturii eutectice la încălzire și răcire de temperaturile de depunere și de conținutul de aluminiu pentru grupa 1 de aliaje, Zn-Al. Regresiile liniare pentru temperaturile eutectice la încălzire (i) sunt trasate cu linie continuă, iar cu linie întreruptă regresiiile liniare pentru temperaturile eutectice la răcire (r). Se observă că temperaturile eutectice la încălzire sunt ușor crescute față de cele de la răcire.

Din figura 5.36. se observă că temperatura eutectică la încălzire scade pentru aliajele de tipul 1.3 (3,790% Al) și 1.4 (3,994% Al) în timp ce pentru aliajul 1.5 (5,276% Al) are loc o creștere a temperaturii eutectice odată cu creșterea temperaturii de galvanizare. La răcire lucrurile stau exact invers, pentru aliajele 1.3 și 1.4 se înregistrează o creștere a temperaturii eutectice, iar pentru aliajul 1.5 are loc o scădere a temperaturii.

Conținutul de aluminiu al aliajelor determină creșterea temperaturii eutectice la încălzire pentru toate temperaturile de galvanizare în afara celei de 450°C pentru care are loc o scădere a temperaturii eutectice.

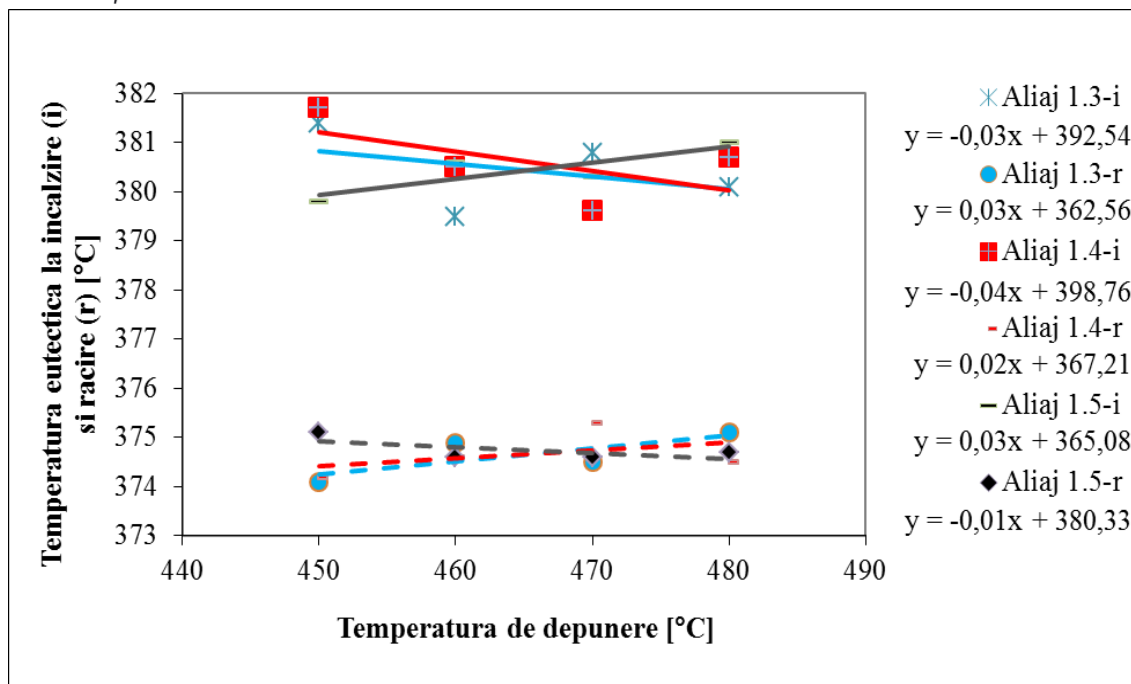


Figura 5.36. Efectul temperaturii de depunere asupra temperaturilor transformărilor eutectice la încălzire și răcire pentru setul de aliaje 1, Zn-Al

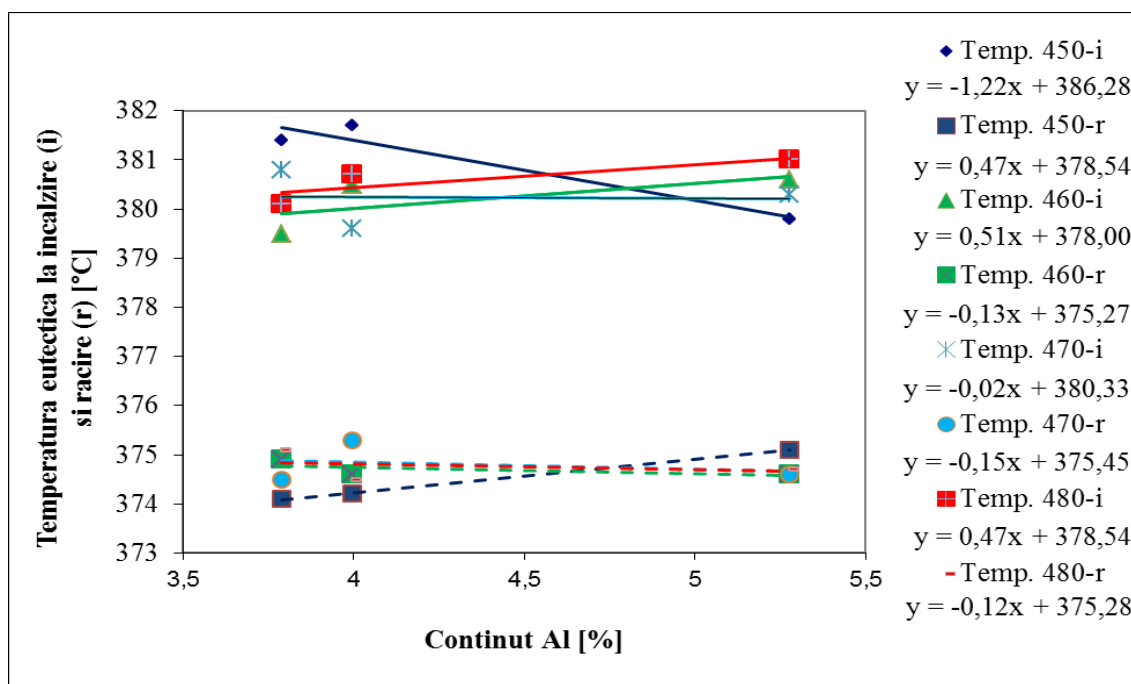


Figura 5.37. Efectul conținutului de aluminiu asupra temperaturilor transformărilor eutectice la încălzire și răcire pentru setul de aliaje 1, Zn-Al

Din cele două grafice de mai sus se observă că temperatura de transformare eutectică a aliajelor este foarte puțin influențată atât de temperatura de depunere cât și de conținutul de Al, valorile temperaturilor eutectice la încălzire și răcire se mențin aproximativ la același nivel. Practic, aceste variații minore observate pot fi încadrate în limitele acurateții echipamentului utilizat în cercetare, și anume, precizia temperaturii care este de 0,1 K.

## B. Efectul temperaturii de depunere asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă la topire și solidificare pentru Zn-Al și Zn-Al-Ti-B

Figurile 5.38. și 5.39. arată că temperaturile lichidus și solidus sunt mai puternic influențate de temperatura băii de galvanizare. Cu excepția unui singur aliaj 1.1, pentru toate celelalte atât temperaturile lichidus cât și cele solidus cresc odată cu temperatura de galvanizare. Aceste diferențe subliniază clar prezența unor fenomene de difuzie între strat și substrat. Deoarece fierul este elementul predominant în acest proces de difuzie răspândirea (migrarea) acestuia din substrat în aliajul de galvanizare determină creșterea temperaturii pentru toate aliajele depuse.

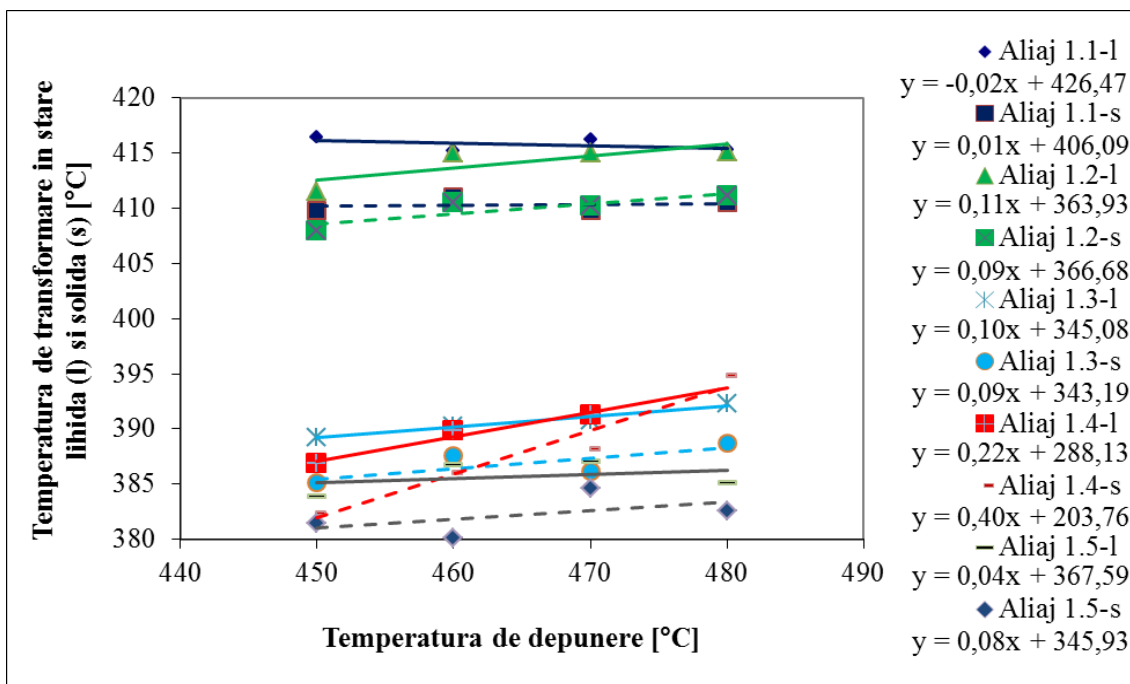


Figura 5.38. Efectul temperaturii de depunere asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă pentru aliajele Zn-Al

Același tip de dependență se observă și în cazul aliajelor Zn-Al-Ti-B. Pentru grupa a doua de aliaje efectele sunt mai puternice cantitativ decât efectele primei grupe de aliaje.

Liniile din figura 5.39. au pante mult mai mari decât cele din figura 5.38., această diferență poate fi atribuită diferențelor mici de compoziție a substraturilor de oțel, dar într-o măsură mai mare prezenței titanului și borului în al doilea grup de aliaje folosite la galvanizare (tabelele 3.1. și 3.2. din capitolul 3).

Din figurile 5.38. și 5.39. se constată că odată cu creșterea temperaturii de depunere are loc o ușoară creștere a temperaturii lichidus pentru aliajele 1.1 și 1.2 care au un conținut mai scăzut de Al, în timp ce aliajele cu un conținut de aluminiu >3,7% nu sunt influențate semnificativ de către acest parametru.



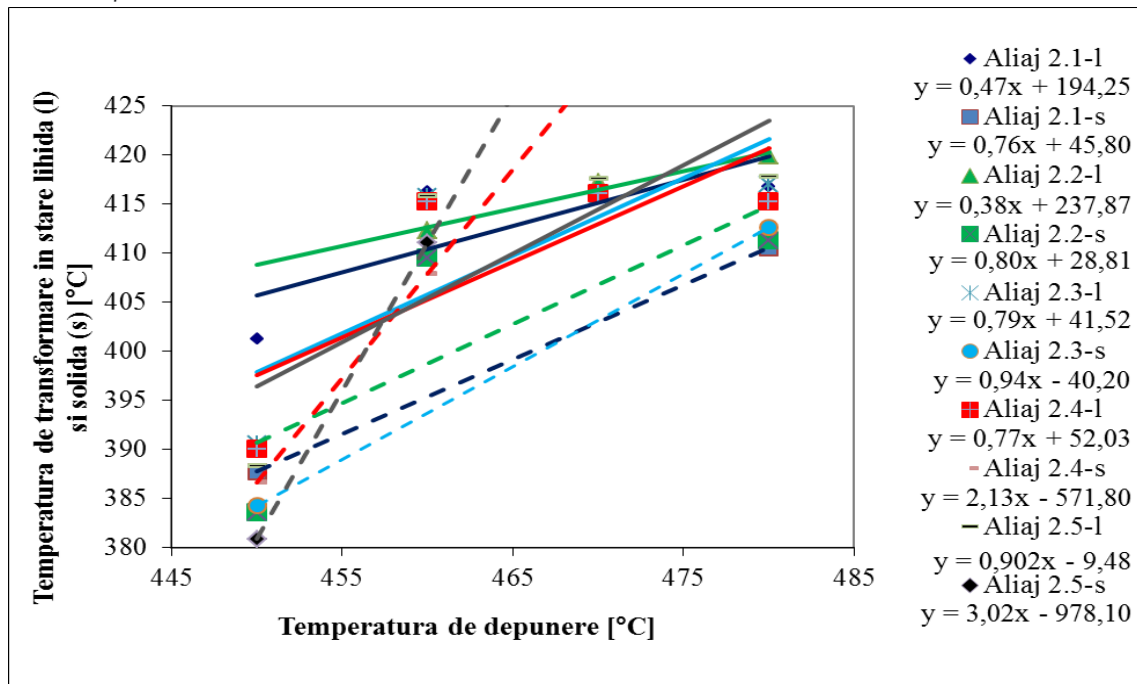


Figura 5.39. Efectul temperaturii de depunere asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă pentru aliajele Zn-Al-Ti-B

### C. Efectul compoziției chimice asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă la topire și solidificare pentru Zn-Al și Zn-Al-Ti-B

Efectul compoziției chimice trebuie analizat în corelație cu aspectul diagramei de echilibru a sistemului Zn-Al (fig. 5.40).

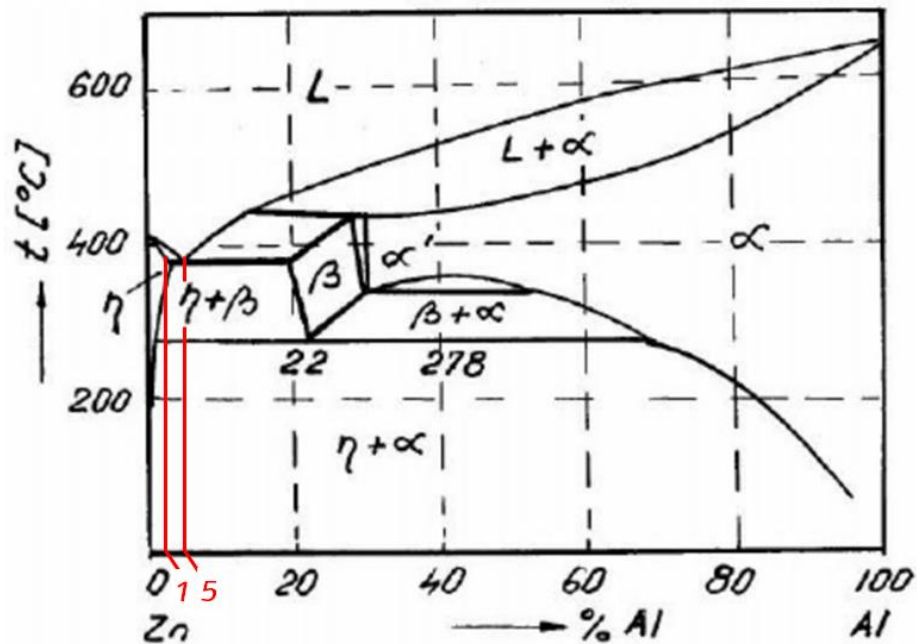


Figura 5.40. Diagrama de fază a aliajului Zn-Al [78]

Compozițiile chimice se află în partea stângă a diagramei, deci cu cât procentul de Al respectiv suma Al-Ti-B este mai mică cu atât temperaturile lichidus și solidus sunt mai ridicate (figurile 5.41. și 5.42).

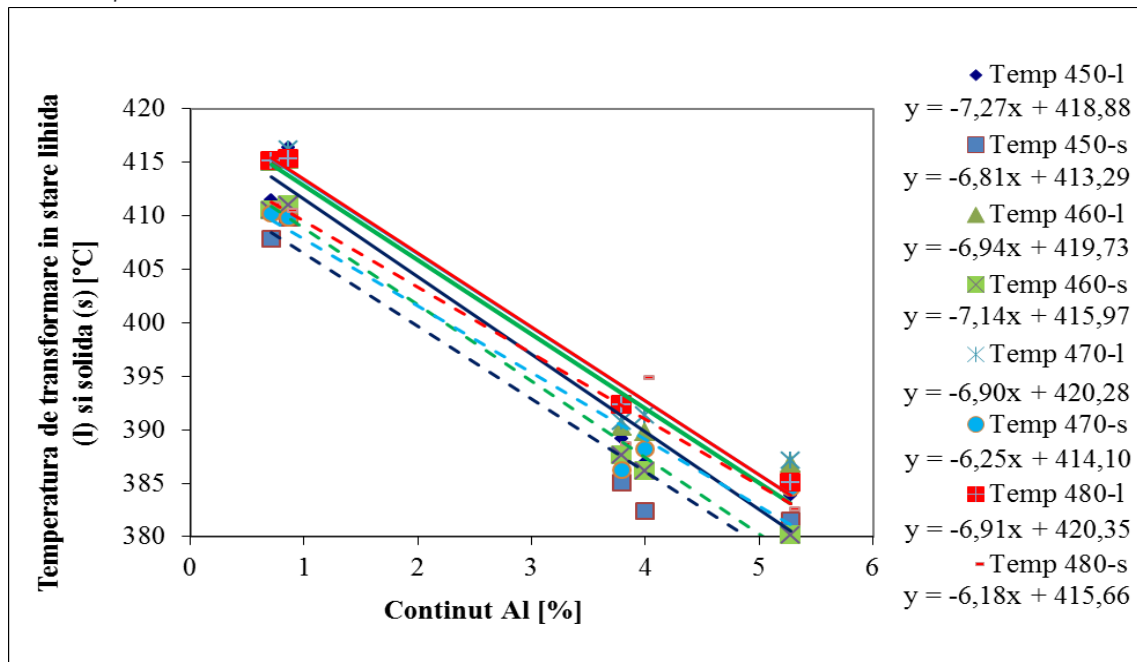


Figura 5.41. Efectul compoziției chimice asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă la topire și solidificare pentru aliajele Zn-Al

Din acest punct de vedere există diferențe semnificative și între cele două grupe de aliaje. Astfel, pentru aliajele grupului Zn-Al (figura 5.41.), efectul observat al compoziției chimice este același în cazurile studiate (pantele liniilor sunt aceleași, fiind practic paralele). Aceasta indică faptul că modificările temperaturii de topire și de solidificare sunt determinate în principal de acțiunea altor factori modificați în proces (temperatura și timpul de imersare a băii de galvanizare). Ramân însă valabile unele observații precizate la interpretarea figurii 5.38. asupra efectului fierului corelat cu modificarea compoziției aliajului de galvanizare.

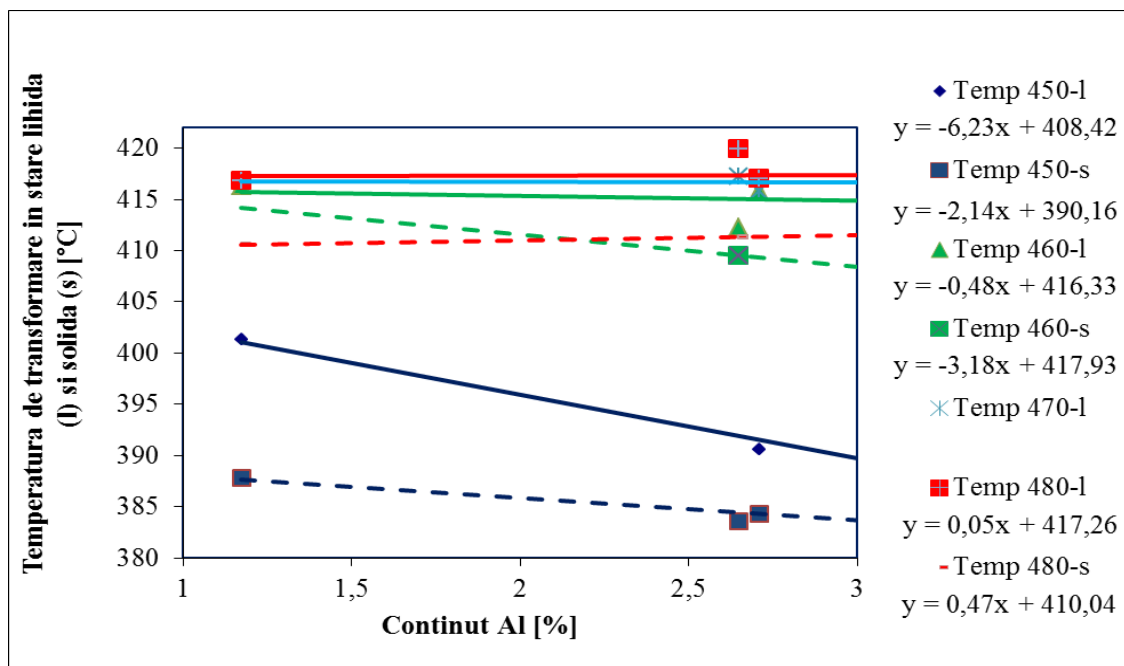


Figura 5.42. Dependența temperaturii de transformare în stare lichidă și solidă de compoziția chimică pentru aliajele Zn-Al-Ti-B

#### D. Efectul timpului de imersie asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă la topire și solidificare pentru aliajele Zn-Al

Efectul timpului a dat informații relativ controversate în sensul că odată cu creșterea timpului de imersie pentru un aliaj din prima grupa Tlichidus crește și Tsolidus scade. Fierul difuzat în stratul de acoperire determină creșterea diferenței dintre temperaturile de topire și solidificare, o asemenea influență este prezentată în figura 5.43. pentru aliajul de acoperire 1.1.

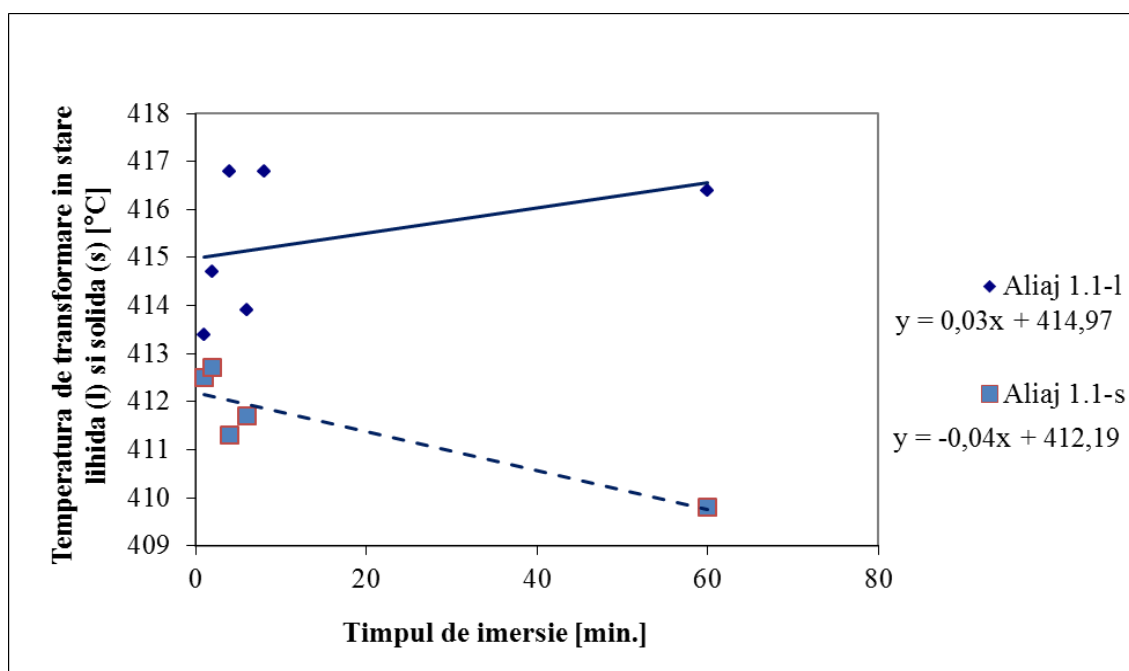


Fig. 5.43. Efectul timpului de imersie asupra temperaturilor transformărilor de fază lichidă și solidă la topire și solidificare pentru aliajul 1.1 la temperatura de 450°C.

#### 5.2.4. Concluzii

Temperatura de transformare eutectică în cazul aliajelor de galvanizare din grupa 1, Zn-Al este în mică măsură influențată de parametrii modificați în studiu, efectul nu este uniform, pentru unele aliaje are o ușoară creștere sau scădere, însă diferențele sunt mici.

În ceea ce privește temperaturile lichidus și solidus se observă că odată cu creșterea procentului de Al respectiv a sumei Al-Ti-B în compoziția aliajului de zincare temperaturile de transformare de stare la încălzire și răcire scad, acest lucru fiind valabil pentru toate tipurile de aliaje.

În cazul aliajelor din grupa 2, Zn-Al-Ti-B, se observă diferențe importante față de cele din grupa 1, Zn-Al (fig. 5.39.). Cu cât temperatura băii de galvanizare este mai mare, cu atât este mai mic impactul compoziției chimice a băii asupra difuziei fierului din substrat în strat, fiind totuși mai activ decât în cazul aliajelor din sistemul Zn-Al (corelația dintre figura 5.39. și figura 5.42). Prezența elementelor de adaos Ti și B, în aliajul de galvanizare favorizează formarea compușilor intermetalici și legarea în aceștia a unui procent mai mare din fierul difuzat în strat. Ca urmare soluțiile solide din structură conțin mai puțin Fe și temperaturile lor critice sunt mai puțin influențate de prezența acestuia.

### 5.3. Influenţa parametrilor tehnologici asupra grosimii stratului depus

Pentru fiecare din probele realizate conform planului cercetărilor experimentale din figura 3.1, în secţiune transversală, s-au efectuat un număr de 20 de măsurători ale grosimii stratului depus prin microscopie optică. Media acestor valori a fost utilizată ulterior în analizele efectuate.

Rezultatele probelor analizate din grupa 1, Zn-Al arată atât uşoare creşteri cât şi scăderi ale grosimii stratului depus pentru toţi timpii de imersie. În cazul unora dintre aliaje pentru anumiţi timpi de imersie se constată o scădere a grosimii depunerii odată cu creşterea temperaturii de galvanizare datorită fluidităţii crescute a băii de zincare şi a încălzirii mai rapide a substratului oţelului.

Pentru probele zincate din grupa a doua, Zn-Al-Ti-B cu un timp de imersie de 60 de minute grosimea depunerii scade odată cu creşterea temperaturii de galvanizare, pentru toate aliajele din setul 2 (figura 5.70.).

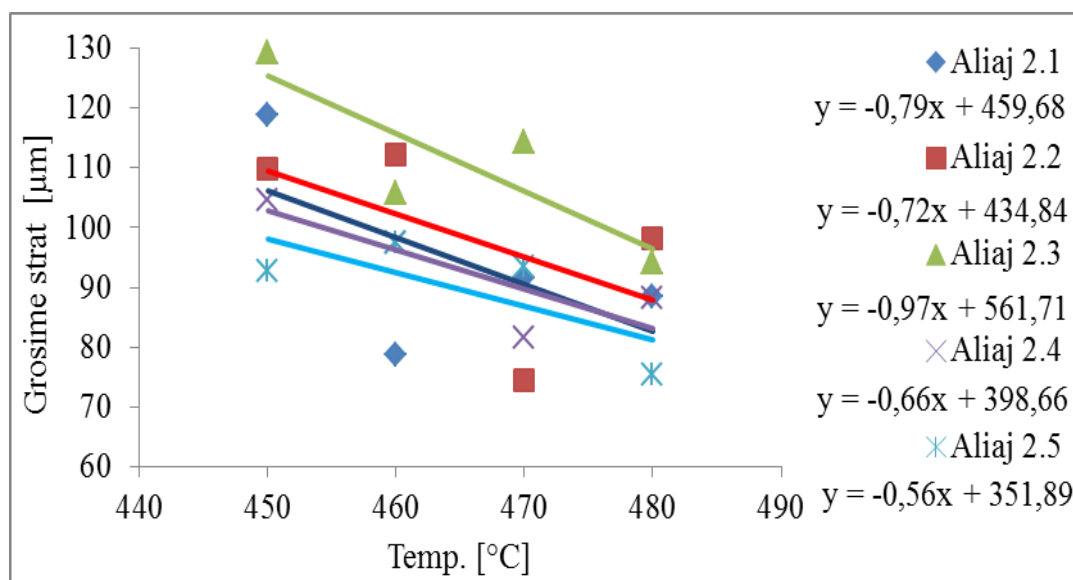


Figura 5.70. Dependenţa grosimii depunerii de temperatura de galvanizare pentru un timp de imersie de 60 de minute.

Din reprezentările grafice s-a constatat că odată cu creşterea temperaturii şi a timpului de imersie grosimea depunerii scade pentru aliajele 2.1 şi 2.2 cu un conţinut mai redus de aluminiu. Pentru aliajele cu conţinut mai ridicat de aluminiu, 2.3, 2.4 şi 2.5 grosimea stratului depus creşte uşor pentru un timp de imersie de 4 minute. La un timp de imersie de 60 de minute grosimea acoperirii scade odată cu creşterea temperaturii pentru toate cele 5 aliaje ale grupei Zn-Al-Ti-B. Aceasta se poate datora faptului că odată cu creşterea temperaturii de imersie a băii de zincare scade tensiunea superficială a aliajului lichid depus ceea ce duce la subţierea stratului aderent.

#### 5.3.3. Concluzii

Dependenţa grosimii depunerii de temperatura de galvanizare este corelată cu compoziţia băii, dar mai ales cu timpul de imersie în baie. Pentru timpi mici de imersie a probelor în baia de galvanizare, temperaturile mici pot determina grosimi relativ ridicate ale stratului depus, însă cu caracteristici structurale şi de aderenţă necorespunzătoare. Aceasta se datorează faptului că aliajul de zincare se răceşte rapid în contact cu probele de oţel, solidificându-se fără să existe alte interacţiuni importante.

Odată cu creşterea temperaturii, baia de zincare îşi menţine mai bine fluiditatea la contact cu probele, stratul devine mai uniform, de grosimi ceva mai mici şi cu caracteristici mai bune. Cu cât timpul de imersie creşte, cu atât efectul temperaturii băii asupra grosimii stratului de depunere devine mai redus. Practic la timpi mai mari de 4 minute efectul temperaturii este nesemnificativ, în cadrul studiului de faţă.

De asemenea concentraţia de aluminiu influenţează grosimea stratului depus într-o corelaţie complexă cu ceilalţi factori (temperatura şi timpul de imersie). Un aspect general al acestei influenţe este tendinţa uşoară de creştere a grosimii stratului odată cu creşterea procentului de aluminiu din baia de zincare în special pentru probele zincate cu aliaje din grupa Zn-Al.

Rezultatele referitoare la influenţa temperaturii şi a timpului de imersie în baie asupra grosimii stratului depus sunt uneori contradictorii, grosimea nu creşte continuu (în toate cazurile) cu timpul sau nu scade continuu cu creşterea temperaturii băii. Aceasta s-ar putea explica prin aceea că cei doi factori au influenţe opuse. Cu creşterea temperaturii băii scade tensiunea superficială a aliajului lichid depus ceea ce ar putea duce la subţierea stratului aderent, lucru constatat în cazul probelor galvanizate cu aliaje Zn-Al-Ti-B, la care pentru timpul de imersie de 60 de minute grosimea depunerii scade odată cu creşterea temperaturii de galvanizare. Pe de altă parte odată cu creşterea timpului de menţinere în baie, creşte temperatura la care se încălzeşte substratul de oţel şi se accelerează şi procesul de difuzie şi vitezele de reacţie ceea ce ar putea duce la creşterea grosimii stratului depus. Ca urmare la anumite temperaturi şi durate de imersie este posibil ca rezultanta acestor două influenţe să fie în favoarea sau defavoarea creşterii grosimii de strat.

#### 5.4. Determinarea proprietăţilor mecanice în strat: microduritate şi modul de elasticitate.

Pentru determinările de microduritate şi modul de elasticitate s-a utilizat metoda Vickers şi nanoindentarea. Pe baza datelor obţinute la determinările prin microduritate şi nanoindentare s-au trasat grafice ce reprezintă repartiţia valorilor microdurităţii Vickers determinate prin ambele metode şi a valorilor modulului de elasticitate de la substratul de oţel către marginea depunerii pentru ambele seturi de aliaje. S-a determinat microduritatea prin metoda Vickers pentru toate tipurile de aliaje iar măsurătorile au fost făcute pe trei zone diferite: la interfaţa dintre substratul de oţel şi stratul depus, la mijlocul stratului şi la marginea exterioară a stratului. Pentru determinările făcute prin nanoindentare s-au ales două compoziţii din aliajele Zn-Al şi 3 din aliajele Zn-Al-Ti-B, urmărindu-se în principal cele cu concentraţii minime şi maxime de aluminiu la temperatura maximă de zincare de 480°C.

##### 5.4.1. Rezultatele experimentale ale determinării proprietăţilor mecanice în strat pentru setul de aliaje 1, Zn-Al

###### A. Analiza microdurităţii cu metoda Vickers

Valorile medii ale durităţilor obţinute pentru cele trei zone investigate sunt comparabile cu cele din literatura de specialitate (figura 5.71.), în care se observă că fazele sistemului fier-zinc sunt mai dure decât substratul de oţel. Stratul exterior de zinc (faza  $\eta$ ) este relativ moale iar straturile aliate de sub acesta (fazele  $\zeta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ) sunt mult mai dure. Aceste straturi de compuşi intermetalici sunt de 4-6 ori mai rezistente la uzură decât zincul pur [108].

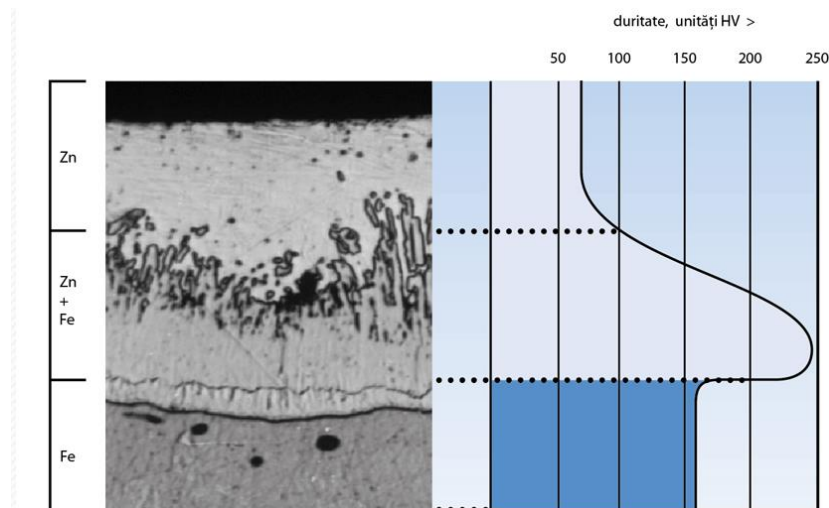
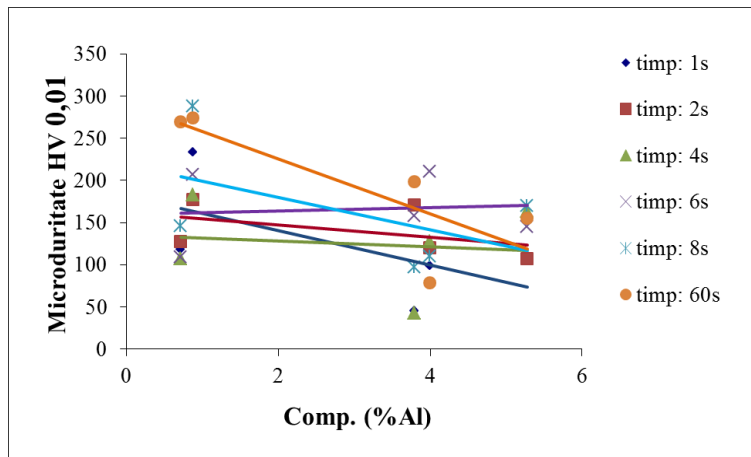
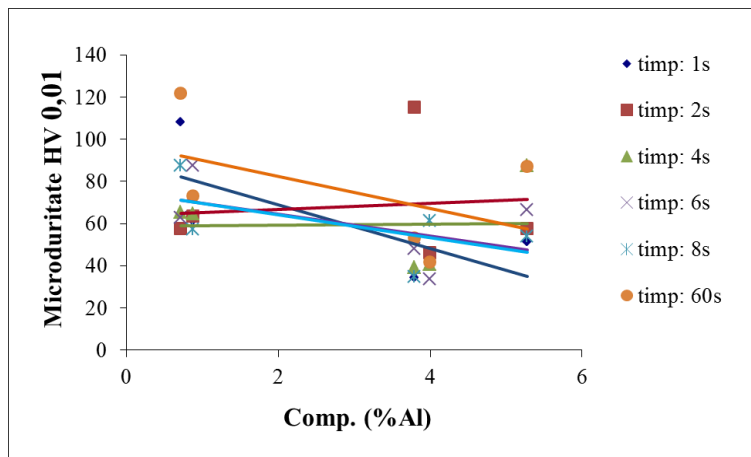


Figura 5.71. Microstructura unui strat zincat termic și variația gradientului de duritate în strat.

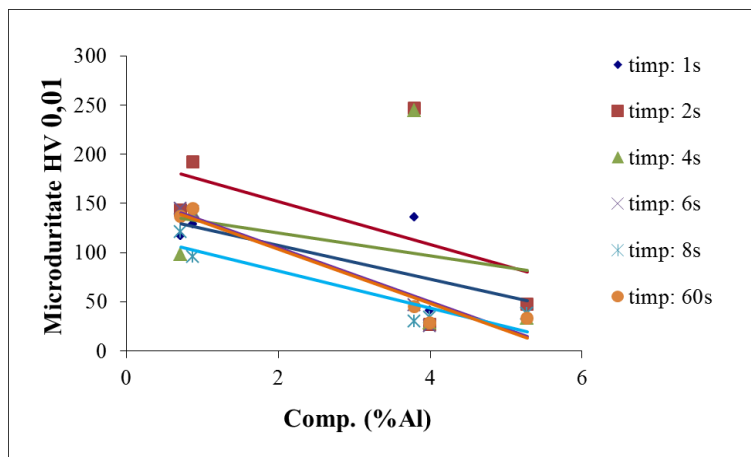
Pentru temperaturi de depunere mai ridicate se observă o dependență a durităților de conținutul de aluminiu pentru toți timpii de depunere, valorile durității scad odată cu creșterea procentului de aluminiu, în zona de margine a stratului. Pentru celelalte două zone se înregistrează o scădere mai ușoară a valorilor durităților odată cu creșterea conținutului de aluminiu (figura 5.75). Cu cât temperatura de zincare este mai ridicată cu atât stratul este mai uniform (fără compuși intermetalici de formă poliedrală care dau variații bruște ale durității) iar duritatea scade uniform odată cu creșterea procentului de aluminiu din strat.



a)



b)



c)

Figura 5.75. Dependența microdurității de conținutul de aluminiu pentru temperatura de galvanizare de 480°C, zona: a) strat / substrat; b) mijloc strat; c) margine strat.

Pentru majoritatea aliajelor din grupa 1, Zn-Al duritățile zonei de mijloc a stratului sunt ușor mai scăzute decât cele din zona de margine a acestuia, excepție făcând-o aliajul de tipul 1.5. Acest lucru se datorează prezenței compușilor intermetalici la aliajele cu conținut mai scăzut de aluminiu, așa cum s-a constatat în subcapitolul 5.1. acești compuși migrează spre exteriorul stratului odată cu creșterea temperaturii de depunere contribuind la creșterea durității stratului.

## B. Analiza proprietăţilor mecanice determinate prin nanoindentare

La determinarea proprietăţilor mecanice prin nanoindentare s-au ales două aliaje reprezentative din grupa 1, Zn-Al şi anume tipurile de aliaje 1.2 şi 1.5 cu concentraţii minime şi maxime de aluminiu, cu menţinerea în baie timp de 60 de minute şi temperatura maximă de galvanizare de 480°C. Pentru ambele aliaje s-au ales două zone distincte de analiză, s-au făcut mai multe măsurători şi s-au calculat valorile medii. Pentru toate determinările prin metoda nanoindentării s-a utilizat o forţă maximă de 10 mN (0,001 kgf HV 0,001), tipul penetratorului fiind piramidă triedrică Berkovich cu indenter de diamant.

În cazul probei de tipul 1.5 din figurile 5.80. şi 5.81. galvanizată la temperatura de 480°C având concentraţia maximă de aluminiu se observă o tendinţa de scădere a valorilor proprietăţilor mecanice dinspre zona de strat/substrat spre marginea stratului, evoluţia este lină pentru prima zonă (figura 5.80.), pentru a doua zonă observându-se o creştere bruscă a valorii durităţii în zona de mijloc a stratului alb (figura 5.81.).

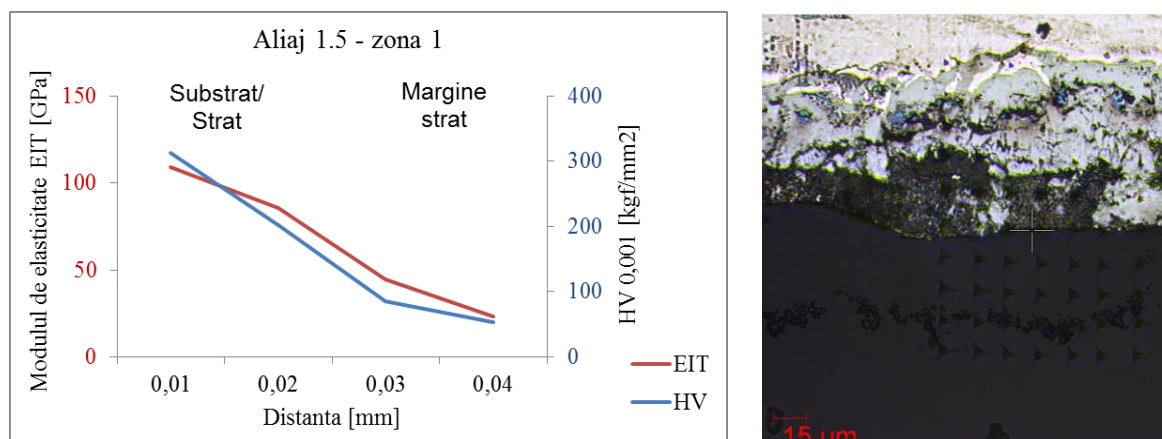


Figura 5.80. Variaţia modulului de elasticitate şi a durităţii Vickers pentru proba 1.5 galvanizată la temperatura de 480°C; în partea stângă: variaţia durităţii pe zona de nanoindentare; în partea dreaptă: structura în zona de nanoindentare – zona 1.

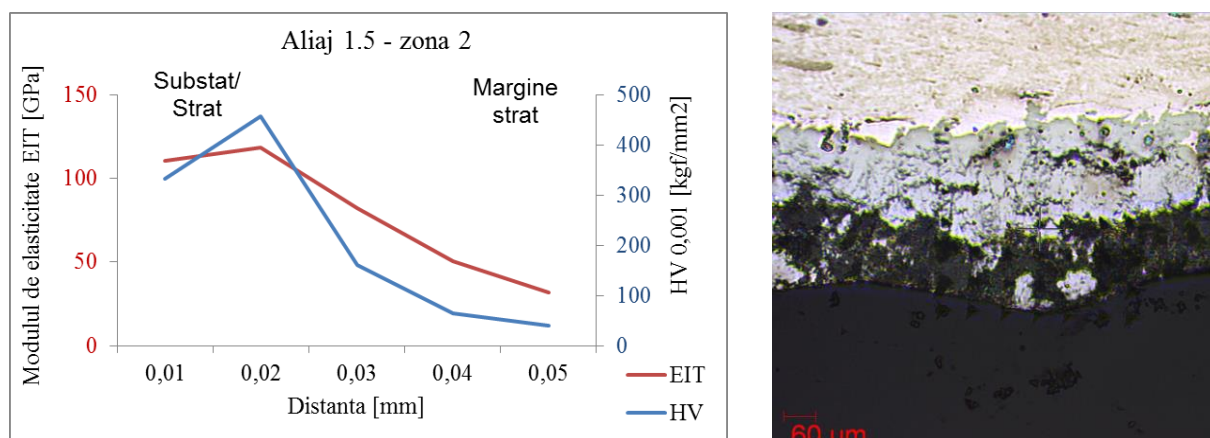


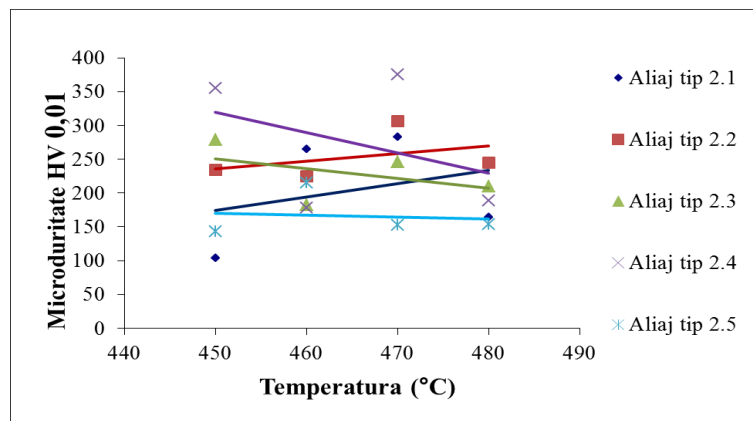
Figura 5.81. Variaţia modulului de elasticitate şi a durităţii Vickers pentru proba 1.5 galvanizată la temperatura de 480°C; în partea stângă: variaţia durităţii pe zona de nanoindentare; în partea dreaptă: structura în zona de nanoindentare – zona 2.



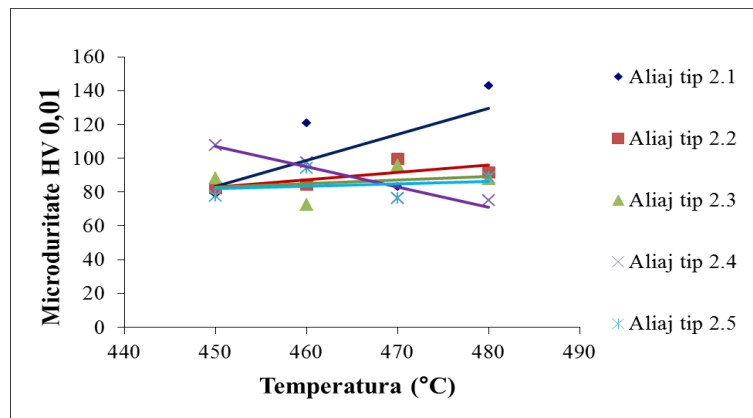
## 5.4.2. Rezultatele experimentale ale determinării proprietăţilor mecanice în strat pentru setul de aliaje 2, Zn-Al-Ti-B

### A. Analiza microdunităţii cu metoda Vickers

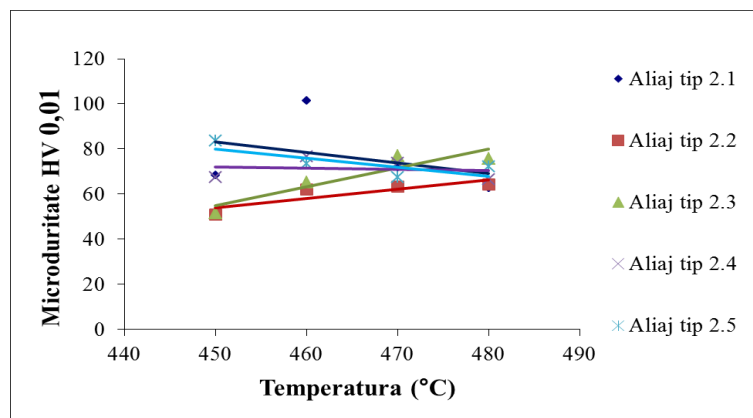
Pentru aliajele din grupa a doua, Zn-An-Ti-B, concentraţiile de aluminiu au valori apropiate, iar influenţele acestui factor asupra dunităţii stratului sunt ne semnificative. Creşterea temperaturii de imersie are un efect de uşoară scădere a dunităţii stratului, spre exteriorul acestuia (figura 5.82., c).



a)



b)



c)

Figura 5.82. Dependenţa microdunităţii de temperatura de galvanizare pentru un timp de imersie de 60 de minute, zona: a) strat / substrat; b) mijloc strat; c) margine strat.

## B. Analiza proprietăţilor mecanice determinate prin nanoindentare

În vederea determinării proprietăţilor mecanice prin nanoindentare pentru grupa a doua de aliaje, Zn-Al-Ti-B s-au ales trei aliaje, având temperaturile de galvanizare de 470°C și 480°C. La fel ca pentru aliajele din grupa 1, Zn-Al s-au ales câte două zone distincte de analiză pentru fiecare tip de aliaj.

În figura 5.84. s-au determinat valorile proprietăţilor mecanice ale unui cristal aflat în jumătatea dinspre exterior a acoperirii. Se observă că valorile maxime sunt atinse în zona de mijloc a cristalului. Valorile modulul de elasticitate și a durtății au variații bruște în vecinătatea cristalului.

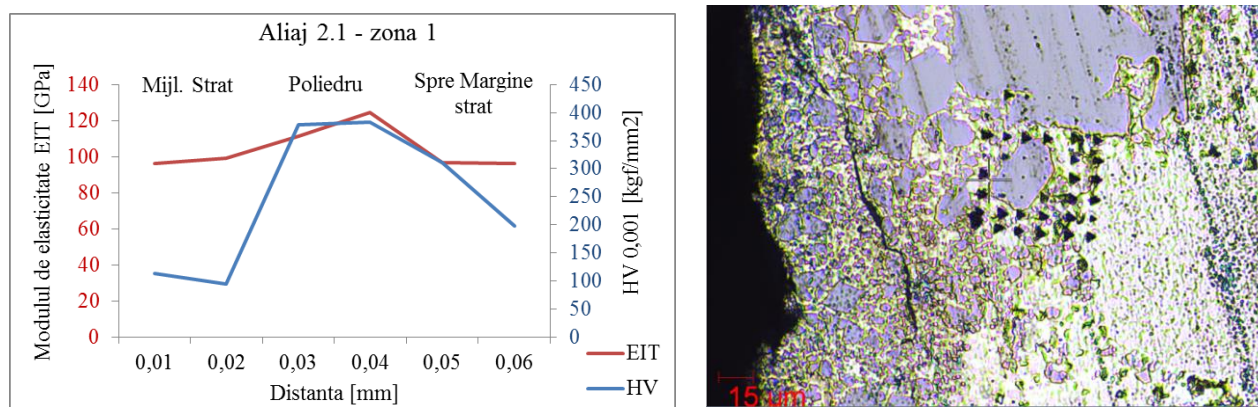


Figura 5.84. Variația modulului de elasticitate și a durtății în zona compușilor din stratul de acoperire la proba de tipul 2.1 zincată la temperatura de 480°C, cu menținerea în baie timp de 60 de minute; în partea stângă: variația durtății pe zona de nanoindentare; în partea dreaptă: structura în zona de nanoindentare – zona 1.

### 5.4.3. Concluzii

În cadrul analizei durtății cu Microdurimetrul Future-Tech FM-700 s-au constatat următoarele:

- pentru aliajele din grupa 1, Zn-Al durtatea acoperirii are o dependență invers proporțională de conținutul de aluminiu în special pentru temperatura de imersie de 450°C.
- temperatura de galvanizare influențează durtatea într-o măsură nesemnificativă ambele tipuri de aliaje.
- în zona de mijloc a stratului variația valorilor durtăților este mică pentru toate temperaturile de galvanizare. Acest lucru se datorează faptului că în general în aceasta zonă structura este mai omogenă. Pe de altă parte variațiile neuniforme sunt cauzate de prezența compușilor de forma poliedrală, cu durtăți mai ridicate care se identifică în mare parte în zona din apropierea substratului sau la marginea acoperirii.

Din observațiile structurale de ansamblu s-a constatat că prezența compușilor este cu atât mai mare cantitativ cu cât temperatura de galvanizare și timpul de menținere în baie sunt mai mari. Prezența acestor compuși influențează decisiv proprietățile mecanice ale straturilor, în primul rând omogenitatea valorilor obținute în urma analizei acestor proprietăți. Studiul acestor proprietăți prin nanoindentare utilizând o platformă de nanoindentare CSM Instruments a pus în evidență diferențe considerabile între compuși și restul stratului. S-a constatat de asemenea că pentru aliajele din grupa 1, Zn-Al valorile proprietăților mecanice au o tendință de scădere dinspre zona strat/substrat către marginea stratului față de aliajele din grupa 2, Zn-Al-Ti-B unde variațiile modulului de elasticitate și a

durităţii sunt mai mici, observându-se doar o uşoară descreştere a valorilor acestora spre exteriorul stratului.

## 5.5. Comportarea la coroziune

Rezistenţa la coroziune a acoperirilor a fost apreciată prin efectuarea unui test de comportare la coroziune în soluţie de apă cu sare de mare pentru o perioadă de 12 luni. Probele s-au cântărit lunar urmărindu-se variaţia greutateii acestora şi s-a calculat rata coroziunii.

### 5.5.1. Rezultate experimentale pentru setul de aliaje 1, Zn-Al

În figura 5.90. sunt prezentate două diagrame de regresie liniară care reprezintă variaţiile greutateii probelor din setul 1 datorate coroziunii.

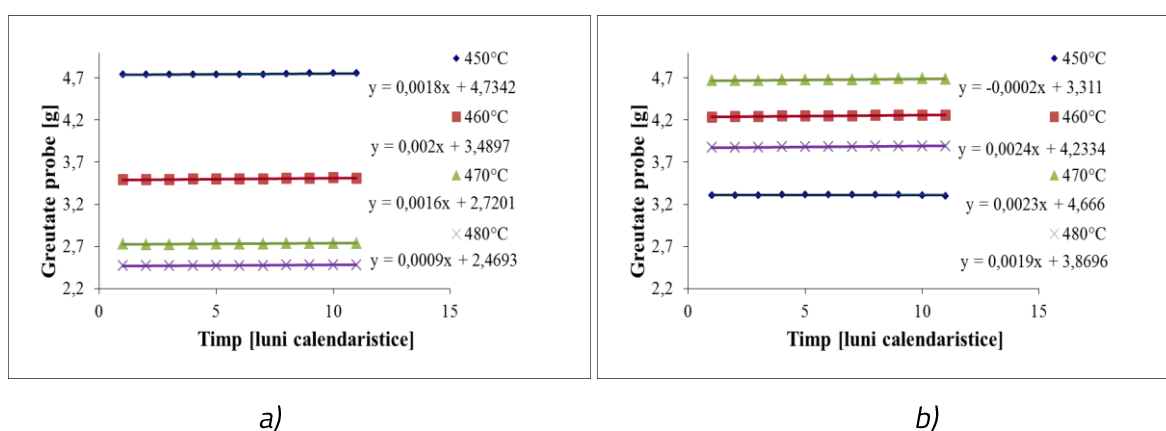


Figura 5.90. Variaţia greutateii probelor datorată coroziunii pentru aliajele de tipul: a) 1.1 şi b) 1.2.

Majoritatea dependenţelor liniare au panta de regresie pozitivă, constatându-se creşteri foarte uşoare de greutate în timp. Aceste creşteri pot fi datorate produşilor rezultaţi din zone de coroziune situate la limita de contact a lacului de protecţie cu probele. S-a observat la controlul vizual al probelor existenţa unor asemenea fenomene de coroziune (figura 3.17). Exceptând aceste abateri evidente nu s-au observat pierderi de masă importante care să sugereze o rezistenţă slabă la coroziune a probelor testate. La dimensiunea probelor pierderile din grosimea stratului de ordinul 2-5  $\mu\text{m}/\text{an}$  (conforme cu literatura de specialitate) nu pot fi evidenţiate prin cântărire. Deci o aparenta constanţă a masei aşa cum se observă din studiul realizat reflectă în fapt o rezistenţă corespunzătoare la coroziune în mediul marin.

Şi în cazul probelor din setul 2 de aliaje, Zn-Al-Ti-B se observă acelaşi trend de uşoară creştere a greutateii probelor supuse testului de rezistenţă la coroziune.

### 5.5.3. Concluzii

Rata de coroziune a probelor menţinute timp de un an în soluţie de apă cu sare de mare prezintă o variaţie similară pentru toate tipurile de aliaje din cele două grupe, Zn-Al şi Zn-Al-Ti-B. Rezultatele obţinute arată o bună performanţă de rezistenţă la coroziune pentru toate aliajele studiate.

## **CAPITOLUL 6 Concluzii finale. Contribuții originale. Direcții viitoare de cercetare. Diseminarea rezultatelor.**

### **Concluzii finale.**

Din studiul literaturii de specialitate a rezultat o strânsă dependență între parametrii tehnologici ai procesului de galvanizare termică (compozițiile chimice ale suportului de oțel și băii de galvanizare, temperatura băii și durata de menținere în baie) și calitatea straturilor depuse. Multe din aspectele acestor dependențe necesită a fi cercetate în continuare pentru o mai bună cunoaștere. Prin obiectivele asumate și cercetările efectuate această lucrare se încadrează unor asemenea eforturi.

Structura straturilor depuse este determinantă pentru calitatea lor. O posibilă previzionare a structurii poate constitui o cale de orientare spre compoziții chimice recomandate pentru materialele implicate: suportul de aliaj feros și baia de galvanizare. În acest sens s-a considerat necesară realizarea unui studiu teoretic prin modelare termodinamică asupra unor sisteme de aliaje prezente la galvanizarea la cald. Studiul a dat informații utile privind structurile în sistemele binare și ternare, implicate ulterior în cercetarea experimentală (Zn-Al, Zn-Fe, Zn-Fe-Al). Valabilitatea studiului prin modelare a fost dovedită de similitudinile structurale ale diagramelor obținute prin modelare cu diagrame obținute prin cercetări experimentale în condiții parametrice similare. Odată dovedită această valabilitate oferă posibilitatea ca prin modelare să se obțină informații despre echilibrele sistemelor cercetate la valori ale parametrilor (compoziții, temperaturi) pentru care nu există date rezultate din cercetări experimentale (în general greu de realizat și foarte costisitoare).

Din cercetările experimentale realizate pe probe zincate termic cu aliaje Zn-Al și Zn-Al-Ti-B pentru stabilirea legăturilor dintre parametrii tehnologici (compoziții chimice, temperaturile băii de galvanizare și timpul de imersie în baie) și calitatea acoperirilor au rezultat o serie de concluzii : **Analiza microstructurii** prin microscopie optică și electronică a pus în evidență următoarele:

- Structura straturilor probelor zincate termic are un aspect tipic, stratificat, pentru ambele grupe de aliaje utilizate în cercetările experimentale. Aceste straturi prezintă particularități de aspect, dimensiuni și compoziție corelate cu factorii tehnologici la care s-au realizat depunerile.
- În cazul probelor cu concentrații mai mici de aluminiu se constată prezența unor cristale de formă poliedrală.
- Temperatura și timpul de imersie mai ridicate conduc la creșterea conținutului de compuși intermetalici și la migrarea acestora din vecinătatea substratului către ultimul strat al acoperirii, faza eta. Acești compuși intermetalici au forme și mărimi diferite unii dintre ei atingând până la 50 de micrometri în condițiile zincării la temperatură mai ridicată.
- În mai multe cazuri faza eta ( $\eta$ ) aflată la exteriorul acoperirii este un amestec de zinc pur și de compuși intermetalici, grosimea acesteia fiind influențată de temperatura de depunere.
- Analizele SEM cu EDX pun în evidență existența unor faze și compuși cu compoziții chimice foarte diferite rezultate în special în urma difuziei fierului din substrat în strat.

- În urma analizei EDX a stratului depus în secţiune se constată un conţinut de fier mai ridicat în apropierea substratului de oţel care scade treptat spre exteriorul acoperirii unde predomină zincul.
- La investigarea compoziţiei chimice pe lungimea grăunţilor prezenţi în structură se constată variaţii procentuale mari a tuturor elementelor identificate.
- Imaginile SEM ale suprafeţei probei relevă un aspect uniform al acoperirii.

**Analizele termice** prin calorimetrie cu scanare diferenţială (DSC) a probelor zincate termic cu un timp de imersie de 60 de minute arată următoarele aspecte:

- În cazul aliajelor Zn-Al temperaturile de transformare eutectică sunt în mică măsură influenţate de parametrii modificaţi în studiu, efectul nu este uniform, pentru unele aliaje se înregistrează o uşoară creştere sau scădere, însă diferenţele sunt mici.
- În ceea ce priveşte temperaturile lichidus şi solidus se constată că odată cu creşterea procentului de Al respectiv a sumei Al-Ti-B în compoziţia aliajului de zincare temperaturile transformărilor de fază la încălzire şi răcire scad, acest lucru fiind valabil pentru toate tipurile de aliaje.
- Referitor la aliajele din grupa a doua, Zn-Al-Ti-B, se observă diferenţe importante faţă de cele din prima grupa, Zn-Al, şi anume, cu cât temperatura băii de galvanizare este mai mare, cu atât este mai mic impactul compoziţiei chimice a băii asupra difuziei fierului din strat în strat, fiind totuşi mai activ decât în cazul aliajelor din sistemul Zn-Al (corelaţia dintre figura 5.39. şi figura 5.42). Prezenţa elementelor de adaos Ti şi B, în aliajul de galvanizare favorizează formarea compuşilor intermetalici şi legarea în aceştia a unui procent mai mare din fierul difuzat în strat. Ca urmare soluţiile solide din structură conţin mai puţin fier şi temperaturile lor critice sunt mai puţin influenţate de prezenţa acestuia.

În urma **determinării grosimii stratului** s-au constatat următoarele:

Dependenţa grosimii depunerii de temperatura de galvanizare este corelată cu compoziţia băii, dar mai ales cu timpul de imersie în baie. Anumite condiţii de lucru cum ar fi timpi mici de imersie a probelor în baia de galvanizare în combinaţie cu temperaturi mici de galvanizare pot contribui la obţinerea unor grosimi relativ ridicate ale stratului depus, însă cu caracteristici structurale şi de aderenţă necorespunzătoare. Aceasta se datorează faptului că aliajul de zincare se răceşte rapid în contact cu probele de oţel, solidificându-se fără să existe alte interacţiuni importante. Odată cu creşterea temperaturii, baia de zincare îşi menţine mai bine fluiditatea la contact cu probele, stratul devine mai uniform, de grosimi ceva mai mici şi cu caracteristici mai bune. Cu cât timpul de imersie creşte, cu atât efectul temperaturii băii asupra grosimii stratului de depunere devine mai redus. În cadrul studiului de faţă s-a constatat că la timpi mai mari de 4 minute efectul temperaturii este nesemnificativ.

De asemenea concentraţia de aluminiu influenţează grosimea stratului depus într-o corelaţie complexă cu ceilalţi doi factori, temperatura şi timpul de imersie. Un aspect general al acestei

influenţe este tendinţa de uşoară creştere a grosimii stratului odată cu creşterea procentului de aluminiu din baia de zincare în special pentru probele zincate cu aliaje din grupa Zn-Al.

În general rezultatele referitoare la influenţa temperaturii şi a timpului de imersie în baie asupra grosimii stratului depus sunt contradictorii, grosimea nu creşte continuu (în toate cazurile) odată cu creşterea timpului de imersie sau nu scade continuu cu creşterea temperaturii băii. Aceasta s-ar putea explica prin aceea că cei doi factori au influenţe opuse. Odată cu creşterea temperaturii băii scade tensiunea superficială a aliajului lichid depus ceea ce ar putea duce la subţierea stratului aderent. Pe de altă parte odată cu creşterea timpului de menţinere în baie creşte temperatura la care se încălzeşte substratul de oţel şi se accelerează şi procesul de difuzie şi vitezele de reacţie ceea ce ar putea duce la creşterea grosimii stratului depus. Ca urmare la anumite temperaturi şi durate de imersie este posibil ca rezultanta acestor două influenţe să fie în favoarea sau defavoarea creşterii grosimii de strat.

**Determinarea proprietăţilor mecanice** ale stratului prin investigaţii de microduritate şi nanoindentare au arătat următoarele:

Pentru aliajele Zn-Al duritatea acoperirii are o dependenţă invers proporţională de conţinutul de aluminiu în special pentru temperatura de imersie mai scăzută, 450°C.

S-a constatat ca temperatura băii de zincare influenţează duritatea într-o măsură nesemnificativă pentru toate probele acoperite.

În zona de mijloc a stratului variaţia valorilor durităţilor este mică pentru toate temperaturile de galvanizare. Acest lucru se datorează faptului că în general în aceasta zonă structura este mai omogenă. În general variaţiile neuniforme sunt cauzate de prezenţa compuşilor de formă poliedrală, cu durităţi mai ridicate care se identifică în mare parte în zona din apropierea substratului sau la marginea acoperirii. Pentru toate probele acoperite cu aliaje din grupa Zn-Al-Ti-B valorile durităţilor în zona de strat/substrat sunt aproximativ duble faţă de restul acoperirii.

Din observaţiile structurale de ansamblu s-a constatat că prezenţa compuşilor este cu atât mai mare cantitativ cu cât temperatura de galvanizare şi timpul de menţinere în baie sunt mai mari. Prezenţa acestor compuşi influenţează decisiv proprietăţile mecanice ale straturilor, în primul rând omogenitatea valorilor obţinute în urma analizei acestor proprietăţi. Studiul acestor proprietăţi prin nanoindentare utilizând o platformă de nanoindentare CSM Instruments a pus în evidenţă diferenţe considerabile între compuşi şi restul stratului. S-a constatat de asemenea că pentru aliajele din grupa Zn-Al valorile proprietăţilor mecanice au o tendinţă de scădere dinspre zona de strat/substrat către marginea stratului faţă de aliajele din grupa Zn-Al-Ti-B unde variaţiile modulului de elasticitate şi a durităţii sunt mai mici, observându-se doar o uşoară descreştere a valorilor acestora spre exteriorul stratului.

În ceea ce priveşte **testul de rezistenţă la coroziune** rezultatele obţinute arată o bună performanţă de rezistenţă la coroziune pentru toate aliajele studiate.

## Contribuții originale.

Pe baza cercetărilor teoretice și experimentale realizate în cadrul studiului se pot evidenția următoarele contribuții personale:

- realizarea unui studiu de sinteză din literatura de specialitate în cadrul căruia s-au urmărit informațiile și datele despre efectul unor factori tehnologici asupra calității acoperirilor;
- pe baza acestui studiu s-a elaborat programul cercetărilor proprii pentru atingerea obiectivelor stabilite (figura 3.1);
- studiul prin modelare termodinamică oferă posibilitatea obținerii de informații importante privind structurile în sistemele de aliaje cercetate pentru plaje parametrice în afara celor cercetate experimental; trasarea diagramelor de echilibru pentru tipurile de aliaje cu care s-a lucrat cu ajutorul programului de calcul și compararea cu diagrame cunoscute în literatura de specialitate;
- programul cercetărilor experimentale a presupus obținerea unui număr foarte mare de probe astfel încât rezultatele să poată fi prelucrate statistic;
- s-au realizat în condiții de laborator aliajele de galvanizare la compozițiile stabilite în program;
- realizarea depunerilor experimentale în condițiile de lucru stabilite, cu parametrii de lucru modificați progresiv: temperatură și timp de imersie, compoziția chimică a stratului depus și compoziția chimică a substratului de oțel;
- pregătirea și prelucrarea probelor procesate în vederea determinării caracteristicilor urmărite;
- toate probele s-au cercetat utilizând proceduri și aparatură corespunzătoare cerințelor din punct de vedere științific:
  - pentru analiza structurii s-a utilizat microscopia optică și electronică de baleiaj;
  - analiza termică s-a făcut cu ajutorul calorimetriei cu scanare diferențială;
  - proprietățile mecanice au fost determinate utilizând microdurimetrul Vickers și platforma de nanoindentare;
- s-au stabilit dependențe între compoziția chimică a aliajelor de galvanizare, timpul de imersie în baia de galvanizare, temperatura băii de galvanizare și:
  - structura straturilor;
  - variația temperaturilor transformărilor de fază;
  - grosimea stratului obținut;
  - proprietățile mecanice ale straturilor;
- prelucrarea statistică, prezentarea grafică și interpretarea datelor a tuturor dependențelor precizate anterior;
- utilizarea analizei termice ca metodă de studiu a difuziei fierului din substratul de oțel în stratul de acoperire prin înregistrarea temperaturilor critice la topirea și solidificarea stratului

depus; această analiză a permis stabilirea dependenţelor dintre difuzia fierului și factorii tehnologici:

- efectul compoziţiei chimice a aliajelor;
- efectul temperaturii de galvanizare;
- efectul timpului pentru o singură compoziţie;
- stabilirea de concluzii privind influenţa parametrilor tehnologici modificaţi asupra caracteristicilor fizico - chimice și structurale urmărite;

### **Direcţii viitoare de cercetare:**

Viitoarele direcţii de cercetare pot viza următoarele aspecte:

- continuarea cercetărilor prin studiul influenţei altor factori, cum ar fi grosimea probelor supuse acoperirii, această grosime având influenţă asupra temperaturii la care se încălzeşte substratul oţelului. Pentru o grosime mai mare, la timpi mici de imersie temperatura substratului rămâne joasă ceea ce poate influenţa grosimea de strat aderent;
- posibilitatea studierii atât a altor compoziţii ale stratului de bază cât și a altor compoziţii ale aliajului depus cu diferite adaosuri de elemente de aliere;
- se pot realiza cercetări asupra altor metode de acoperire cu zinc;
- efectuarea de studii comparative privind rezultatele obţinute prin zincare termică cu celelalte procedee din punct de vedere al caracteristicilor fizico-chimice, al comportării în exploatare, al costurilor și a investiţiilor necesare.
- Urmărirea atât a modificării proprietăţilor mecanice ale straturilor probelor supuse testului de rezistenţă la coroziune în timp cât și a aspectului exterior al suprafeţei probelor.

### **Diseminarea rezultatelor:**

Rezultatele obţinute în urma cercetărilor experimentale au fost utilizate la elaborarea următoarelor articole:

#### ***Lucrări științifice realizate:***

Reviste indexate ISI:

1. G. Reumont, S. Ciuca, E.-L. Tiron, A. Crişan. Contribution of modelling the galvanizing industrial process. *Metalurgia International*, Special Issue Nr. 2, 2013, Vol. 18, p14, ISSN 1582-2214 (Impact Factor 0,18).
2. E. L. Tiron, A. Crişan, T. Bedő, M. Stoicănescu, M. A. Pop, D. Cristea. The influence of galvanizing parameters on the structural development of Zn-Al-based coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, DOI :10.1007/s11665-018-3555-8, August 2018, ISSN 1544-1024 (Impact Factor:1,331).



Reviste B+:

3. E. L. Tiron, A. Crişan. Improving the quality of surfaces by electrolytic coating. Working parameters. Metallurgy and New Materials Researches, Nr. 4, 2013, Vol. XXI, ISSN 1221-5503.
4. E. L. Tiron, S.C. Matei, M. Coşniţă, A. Crişan. The effect on some controlling factors of quality of hot-dip galvanized coatings. Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Vol. 10 (59) No. 2 2017.

*Lucrări prezentate la conferinţe:*

1. E. L. Tiron, A. Frunză, M. A. Pop, A. Crişan, B. Varga. Effect of several technological factors on the galvanic -9<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT, 5 - 7 martie 2015 Braşov, România.
2. E. L. Tiron, S.C. Matei, M. Coşniţă, A. Crişan. The effect on some controlling factors of quality of hot-dip galvanized coatings. Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Vol. 10 (59) No. 2 – 2017. - 3<sup>rd</sup> International Conference for Doctoral Students - IPC 2017, 22 - 23 iunie 2017, Braşov, România.
3. E. L. Tiron, A. Crişan, T. Bedő, M. Stoicănescu, M. A. Pop, D. Cristea. Study on the behaviour of some galvanic coatings using the thermal analysis Simpozionul de analiză termică si calorimetrie "Eugen Segal" Bucureşti, România 15 aprilie 2016.

## Bibliografie selectivă

- [2] Delaunois, F., Guerlement, G., *L'acier galvanisé à chaud au trempé dévoile ses atouts*. Galvano-Organo, No. 771, 2007, pag. 26-30.
- [5] Pokorný, P., Kolisko, J., Balik, L., Novák, P., *Effect of chemical composition of steel on the structure of hot-dip galvanized coating*. Metalurgija 55 (1), 2016, ISSN 0543-5846, pag. 115-118.
- [6] Boonyongmaneerat, Y., Saengkiettiyut, K., Rattanawaleedirojn, P., Angkaprasert, C., Wanichsampan, J., Saenapitak, S., *Effect of NiCl<sub>2</sub>-Based Fluxes on Interfacial Layer Formation of Hot Dip Galvanized Steels*. Journal of iron and steel research, International, Vol. 17 (8), 2010, pag. 74-78.
- [7] Gabe, D.R., Wilcox, G.D., Carter, V.E., *General Principles of Protection by Coatings*. Department of Materials. Shreir's Corrosion, Vol. 4, 2010, pag. 2519-2531.
- [8] Taylor, S.R., *Coatings for Corrosion Protection: Metallic*. University of Virginia, Charlottesville, Virginia, USA, 2003.
- [13] Anh Quang Vu, *Etude des mécanismes de corrosion-cicatrisation d'aciers revêtus par des alliages d'aluminium: sur tranche et en zone confinée - Approche expérimentale et numérique*. These de doctorat, Université de Bourgogne, Sciences et Techniques, 2012.
- [14] Coni, N., Gipiela, M. L., D'Oliveira, A. S. C. M., Marcondes, P. V. P., *Study of the Mechanical Properties of the Hot Dip Galvanized Steel and Galvalume*. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. Vol. 31, No. 4, 2009, ISSN 1678-5878, pag. 319-326.
- [15] Zortea, L., Volpe, Volpe, Natali, S., Di Cocco, V., Iacoviello, F., *Damage investigation of Zn-Al alloy coatings on steel wires*. Convegno Nazionale IGF XXII, Roma, Italia, 2013, ISBN 978-88-95940-47-2, pag. 31-35.
- [16] Kuklík, V., Kudláček, J., *Morphology of hot-dip galvanized coatings*. Hot Dip Galvanizing of Steel Structures. 2016, pag. 41-65.
- [19] Tiron, E.L., Crişan, A., *Improving the quality of surface by electrolytic coating. Working parameters*. Cercetări Metalurgice și de noi Materiale, Vol 21, Nr. 4, 2013, pag. 13-22.
- [20] Tiron, E.L., Matei, S.C., Coşniţă, M., Crişan, A., *The effect on some controlling factors of quality of hot-dip galvanized coatings*. Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Vol. 10 (59), 2017, pag. 141-148.
- [21] Avettand-Fenoel, M.N., David, N., Reumont, G., Fiorani, J.M., Vilasi, M., Perrot, P., *Assessment of the Fe-Sn-Zn phase diagram at 450°C. Application to the batch galvanizing*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 90, 2007, pag. 329-332.
- [22] Che, C.S., Lu, J.T., Kong, G., Xu, Q.Y., Chen, J.H., *Influence of silicon in steel on galvanized coatings*. Acta Metallurgica Sinica (Engl. Lett.), Vol. 19, No.2, 2006, pag. 85-90.
- [24] Manna, M., *Effect of fluxing chemical: An option for Zn-5wt.%Al alloy coating on wire surface by single hot dip process*. Surface & Coatings Technology, Vol. 205, 2011, pag. 3716-3721.
- [25] Song, G. M., Sloof, W.G., *Effect of alloying element segregation on the work of adhesion of metallic coating on metallic substrate: Application to zinc coatings on steel substrates*. Surface & Coatings Technology, Vol. 205, 2011, pag. 4632-4639.
- [27] Pokorný, P., Kolisko, J., Balik, L., Novák, P., *Description of structure of Fe-Zn Intermetallic compounds present in hot-dip galvanized coatings on steel*. Metalurgija, Vol. 54 (4), 2015, ISSN 0543-5846, pag. 707-710.

- [28] Nasr, J. B., Snoussi, A., Bradai, C., Halouani, F., *Optimization of hot-dip galvanizing process of reactive steels: Minimizing zinc consumption without alloy additions*. Materials Letters, Vol. 62, 2008, pag. 3328–3330.
- [29] Tachibana, K., Morinaga, Y., Mayuzumi, M., *Hot dip fine Zn and Zn–Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area*. Corrosion Science, Vol. 49, 2007, pag. 149–157.
- [33] Massalski, T.B., *Phase Diagrams*. ASM Metals Handbook, Vol. 3, 206, 1992.
- [34] Younes, B., *Structure and hardness of intermetallic compounds obtained by galvanization*. 2ème Conférence Internationale des Energies Renouvelables CIER-2014 Proceedings of Engineering and Technology PET.
- [35] Fourmentin, R., *Modelisation thermodynamique du systeme Fe–Zn–Al–Cr a 460°C et son impact sur les procedes de galvanisation*. These de doctorat, Université Lille1, Sciences et Technologies, 2004.
- [39] Sullivan, J., Weirman, C., Kennedy, J., Penney, D., *Influence of steel gauge on the microstructure and corrosion performance of zinc alloy coated steels*. Corrosion Science, Vol. 52, 2010, pag. 1853–1862.
- [43] Reumont, G., Mathon, M., Fourmentin, R., Perrot, P., *The Fe–Cr–Zn system in relation with the galvanizing process in chromium-added zinc bath*. International Journal of Materials Research, Vol. 94, 2003, pag. 411–418.
- [48] Kartsonakis, I. A., Stanciu, S. G., Matei, A.A., Hristu, R., Karantonis, A., Charitidis, C. A., *A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel*. Corrosion Science, Vol. 112, 2016, pag. 289–307.
- [52] Zhilin, L., Riqing, L., Ripeng, J., Xiaoqian, L., Mingxing, Z., *Effects of Al addition on the structure and mechanical properties of Zn alloys*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 687, 2016, pag. 885–892.
- [53] Gui, Y., Xu, Q.Y., Guo, Y.L., *Change Rules of 2 Particles in Hot – dipped Zn–Ti Coating*. Journal of Iron and Steel Research, International, Vol. 21, Issue 3, 2014, pag. 396–402.
- [54] Sang-Soo, S., Gil-Yong, Y., Tae-Yang, K., Ik-Min, P., *Microstructure and Mechanical Properties of TiB-Containing Al–Zn Binary Alloys*. Journal of Materials Science & Technology, Vol. 32, 2016, pag. 653–659.
- [55] Yanga, S., Su, X., Wang, J., Yin, F., Li, Z., Tu, H., Haoping Peng, H., *The Zn-rich corner of the Zn–Al–Ti system at 723K*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 499, 2010, pag. 194–199.
- [56] García, F., Salinas, A., Nava, E., *The role of Si and Ti additions on the formation of the alloy layer at the interface of hot-dip Al–Zn coatings on steel strips*. Materials Letters, Vol. 60, 2006, pag. 775–778.
- [57] Huang J., Wang J., Su X., Jiang L., Wu C., Li J., *Modification effect of Al–30Zn–5Zr–1B on ZnAl4Y alloy*. Materials Characterization, Vol. 71, 2012, pag. 41 – 48.
- [58] Wang, J., Tu, H., Peng, B., Wang, X., Fucheng Yin, Xuping Su, X., *The effects of zinc bath temperature on the coating growth behavior of reactive steel*. Materials Characterization, Vol. 60, 2009, pag. 1276 – 1279.
- [59] Peng B., Wang J., Su X., Li Z., Yin F., *Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing*. Surface & Coatings Technology, Vol. 202, 2008, pag. 1785–1788.
- [60] Ma, S., Xing, J., Fu, H., Yi, D., Li, Y., Zhang, J., Zhu, B., Gao, Y., *Microstructure and interface characteristics of Fe–B alloy in liquid 0.25 wt.% Al–Zn at various bath temperatures*. Materials Chemistry and Physics, Vol. 132, 2012, pag. 977–986.
- [61] Di Cocco, V., Iacoviello, F., Natali, S., *Damaging micromechanisms in hot-dip galvanizing Zn based coatings*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, Vol. 70, 2014, pag. 91–98.
- [62] Shibli, S.M.A., Meena, B.N., Remya, R., *A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process*. Surface & Coatings Technology, Vol. 262, 2015, pag. 210–215.

- [63] Yin, F., Ruan, X., Zhao, M., Liu, Y., Li, Z., *The 600 °C and 450 °C isothermal sections of the Zn–Fe–B system*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 565, 2013, pag. 79–84.
- [65] Gâdea, S., Petrescu, M., *Metalurgie fizică și studiul metalelor*. Editura Tehnică, București, 1981.
- [69] Gellings, P.J., De Bree, E.W., G. Gierman, G., *Synthesis and characterization of homogeneous intermetallic Fe–Zn compounds - part 1. The delta 1 phase*. Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques. Vol. 70, 1979, pag. 312–314.
- [70] Su, X., Tang, N.Y., Toguri, J.M., *Thermodynamic evaluation of Fe–Zn system*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 325, 2001, pag. 129–136.
- [71] Nakano, J., Malakhov, D.V., Yamaguchi, S., Purdy, G.R., *A full thermodynamic optimization of the Zn–Fe–Al system within the 420–500 °C temperature range*. Calphad, Vol.31, Issue 1, 2007, pag. 125–140.
- [72] Murray, J.L., *The Al–Zn (Aluminium–Zinc) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol.4, Issue 1, 1983, pag. 55–73.
- [74] Ghosh, G., *Aluminium – Iron – Zinc Ternary Systems, Light Metal Systems*. Part 3, 2003, pag. 28–48.
- [75] Kirkaldy, J.S., Urednicek, M., *Mechanism of iron attack inhibition arising from additions of aluminium to liquid Zn (Fe) during galvanizing at 450°C*. Zeitschrift für Metallkunde 64, 1973, pag. 899–910.
- [77] Reumont, G., Ciuca, S., Tiron, E.L., Crişan, A., *Contribution of modelling the galvanizing industrial process*. Metalurgia international, Vol. 18, Nr. 12, 2013, pag. 14–18.
- [78] Agapie, M., Peter, I., Varga, B. (2015). *Structure of cooled Zn–Al eutectoid based alloys in biphasic domain*. Journal of optoelectronics and advanced material. Vol. 17, No. 11–12, 2015, pag. 1842 –1848.
- [79] Dionne, S., *The Characterization of Continuous Hot-Dip Galvanized and Galvannealed Steels*. JOM, Vol. 58 (3), 2006, pag. 32–40.
- [80] Kollárová, M., Džupon, M., Leško, A., L'Parilák, *Formation of outburst structure in hot – dip galvannealed coatings on IF steels*. Metalurgija, Vol. 46 (1), 2007, ISSN 0543-5846, pag. 9–14.
- [82] Sepper, S., Peetsalu, P., Saarna, M., *Methods for evaluating the appearance of hot dip galvanized coatings*. Agronomy Research, Vol. 1, 2011, pag. 229–236.
- [83] Reumont, G., Voct, J.B., Iost, A., Foct, J., *The effects of an Fe–Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behaviour of a hot-dip galvanised steel*. Surface and coatings technology, Vol. 139, 2001, pag. 265–271.
- [84] De, Abreu Y., Da Silva, A., Ruiz, A., Réquíz, R., Angulo, N., Alanis, R., *Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques*. Surface and Coatings Technology, Vol. 120–121, 1999, pag. 682–686.
- [85] Belin R., Tillard M., Monconduit L., *Redetermination of the iron-zinc phase FeZn<sub>13</sub>*. Acta Crystallographica (Section C), Vol. 56, 2000, pag. 267–268.
- [86] Bastin, G.F., van Loo, F.J.J., Rieck, G.D., *On The δ-Phase in The Fe–Zn System*. Metallkunde, Vol. 68, 1977, pag. 359–361.
- [87] M.C. Andrade, A. Macias, *Galvanized reinforcement in concrete*. Surface Coating Vol. 2, 1988, pag. 143.
- [88] Katiforis, N., Papadimitriou, G., *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, Vol. 78, 1996, pag. 185–195.
- [89] Che, C., Lu, J., Kong, G., Xu, Q., *Role of silicon in steels on galvanized coatings*. Acta Metallurgica Sinica (English Letters) Vol. 22, 2009, pag. 138–145.



- [91] Song, G.M., Vystavel, T., van der Pers, N., De Hosson, J.Th.M., Sloof, W.G., *Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel*. Acta Materialia, Vol. 60, 2012, pag. 2973–2981.
- [96] Marder, A.R., *The Metallurgy of Zinc-Coated Steel*. Progress in Materials Science, 2000, Vol. 45 (3), pag. 191-271.
- [100] Foct, J., Perrot, P., Reumont, G., *Interpretation of the role of silicon on the galvanizing reaction based on kinetics, morphology and thermodynamics*. Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 28 (10), 1993, pag. 1195-1200.
- [101] Demirtas, M., Purcek, G., Yanar, H., Zhang, Z.J., Zhang, Z.F., *Effect of Chemical Composition and Grain Size on RT Superplasticity of Zn-Al alloys processed by ECAP*. Letters on materials. Vol. 5 (3), 2015, pag. 328-334.
- [102] <http://www.unitbv.ro/portals/17/cercetare/pliantc08.pdf> - 10.10.2017
- [104] <http://www.collini.eu/en/products/products/hot-dip-galvanising> - 18.01.2016
- [108] [http://www.anaz.ro/3\\_car\\_fizice.html](http://www.anaz.ro/3_car_fizice.html) - 22.05.2018

## ***Scurt rezumat***

Prezenta teză de doctorat constă din cercetări teoretice și experimentale asupra efectului principalilor parametri de lucru din procesul de zincare termică asupra calității depunerilor. S-au utilizat două grupe de aliaje (Zn-Al și Zn-Al-Ti-B), fiecare grupă având câte 5 compozitii, pentru fiecare compozitie din cele 2 grupe s-a făcut galvanizarea la 4 tipuri de temperaturi de depunere cuprinse între 450°C și 480°C. Pentru primul grup de aliaje s-au utilizat 6 timpi de imersie între 1 și 60 min., iar pentru cel de-al doilea grup s-au redus timpii la 3 în baza observațiilor făcute la primul grup. Cercetările teoretice s-au efectuat cu ajutorul unui program de generare a diagramelor de echilibru pentru sistemele de aliaje studiate. Prin compararea diagramelor din bibliografie cu cele teoretice obținute prin modelare termodinamică s-a avut în vedere identificarea unor diferențe în evoluția microstructurii care ar putea interveni în explicarea și interpretarea unor rezultate. Cercetările experimentale au avut ca scop analiza caracteristicilor straturilor obținute prin zincarea termică și corelarea rezultatelor obținute cu factorii tehnologici la care s-au realizat depunerile. În urma studiilor efectuate s-a constatat că fierul din substratul de oțel difuzează în aliajul de acoperire având un rol important în stabilirea caracteristicilor finale ale stratului de acoperire. Aprecierea difuziei fierului s-a realizat cu ajutorul analizei termice (DSC), care oferă informații asupra compoziției chimice medii prin intermediul temperaturilor critice la încălzire și răcire. Analizele de structură prin microscopie optică și electronică, respectiv analizele punctuale de compoziție prin SEM-EDX relevă existența unor faze și compuși cu compoziții chimice foarte diferite, cu conținuturi foarte variate de fier. Din observațiile structurale de ansamblu s-a constatat că prezența compușilor este cu atât mai mare cantitativ cu cât temperatura de galvanizare și timpul de menținere în baie sunt mai mari.

## ***Short abstract***

This doctoral thesis consists of theoretical and experimental research on the effect of the main working parameters of the hot-dip galvanization process on the deposition quality. There were used two groups of alloys (Zn-Al and Zn-Al-Ti-B), each group having 5 compositions, the galvanization was performed for each composition of the 2 groups at 4 types of deposition temperatures between 450 °C and 480 °C. For the first group of alloys, there were used 6 immersion times between 1 and 60 minutes, and for the second group the times was reduced to 3 based on the observations made in the first group. The theoretical research was carried out using a software for the generation of equilibrium diagrams for the systems of studied alloys. The comparison between the diagrams in the bibliography and the theoretical ones obtained by thermodynamic modelling was aimed at identifying differences in the development of the microstructure that might interfere with the explanation and interpretation of some results. The experimental investigations aimed to analyse the characteristics of the layers obtained by hot-dip galvanization and to correlate the results with the technological factors used in the depositions. The studies revealed that the iron from the steel substrate diffuses into the coating alloy, having an important role in determining the final characteristics of the coating layer. The iron diffusion was assessed by heat analysis (DSC), which provides information on the average chemical composition through critical heating and cooling temperatures. The structural analyses by optical and electron microscopy, i.e. SEM-EDX single point composition analyses, reveal the existence of phases and compounds with very different chemical compositions and very varied iron contents. The general structural observations showed that the presence of compounds increases quantitatively with higher galvanising temperatures and bath immersion times.

## Curriculum Vitae

Elena-Lăcrămioara Tiron



### Informații Personale

Telefon | E-mail

Naționalitate Română

### Experiența

Perioada

Posturile ocupate Inginer proiectant / Analist știința materialelor

Numele și adresa angajatorului S.C. SCHAEFFLER ROMÂNIA SRL, Braşov (România)

Perioada 15/06/2004 - 15/09/2005

Postul ocupat Inginer proiectant

Numele și adresa angajatorului S.C. CANAM STEEL ROMÂNIA S.R.L., Braşov (România)

Perioada 05/2001 - 06/2004

Postul ocupat Inginer proiectant

Numele și adresa angajatorului S.C. Carfil S.A., Braşov (România), Str. Zizinului nr. 119, Braşov

### Educație și formare profesională

Perioada 10/2011 - 2018

Numele instituției de învățământ Universitatea Transilvania Braşov, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor Braşov (România)

Poziție ocupată Doctorand. Tema tezei: Cercetări asupra efectului unor factori de control al calității depunerilor la galvanizarea termică

Perioada 10/2009 - 06/2011

Diploma obținută Master în Ingineria și Managementul Materialelor Avansate - Metalice, Ceramice și Compozite

Numele instituției de învățământ Universitatea Transilvania Braşov, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor Braşov (România)  
Universitatea de Știința și Tehnologie din Lille (Franța)

Perioada 10/1995 - 06/2000

Diploma obținută Licențiată în Știința și Ingineria Materialelor

Numele instituției de învățământ Universitatea Transilvania Braşov, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor Braşov (România)

Activitate științifică. Lucrări publicate 2 lucrări ISI, 2 lucrări B+, 3 participări la conferințe internaționale



## Curriculum vitae

Elena-Lăcrămioara Tiron



### Personal Information

Telephone / E-mail

Nationality Romanian

### Work experience

Dates

Position held Design Engineer / Material Science Analyst

Name and address of employer S.C. SCHAEFFLER ROMÂNIA SRL, Braşov (Romania)

Dates 15/06/2004 - 15/09/2005

Position held Design Engineer

Name and address of employer S.C. CANAM STEEL ROMÂNIA S.R.L., Braşov (Romania)

Dates 05/2001 - 06/2004

Position held Design Engineer

Name and address of employer S.C. Carfil S.A., Braşov (Romania), Str. Zizinului nr. 119, Braşov

### Education and training

Dates 10/2011 - 2018

Name of organisation providing education and training Transilvania University of Braşov, Faculty of Material Science and Engineering Braşov (Romania)

Position held Doctoral candidate. Theme of the thesis: Research on the effect of control factors on the deposition quality by hot-dip galvanization

Dates 10/2009 - 06/2011

Title of qualification awarded Master in Advanced Materials Engineering and Management - Metal, Ceramics and Composites

Name of organisation providing education and training Transilvania University of Braşov, Faculty of Material Science and Engineering Braşov (Romania)

University of Science and Technology, Lille (France)

Dates 10/1995 - 06/2000

Title of qualification awarded Bachelor's Degree in Material Science and Engineering

Name of organisation providing education and training Transilvania University of Braşov, Faculty of Material Science and Engineering Braşov (Romania)

Scientific activity. Published paper 2 ISI papers, 2 B+ papers, attendance of 3 intl. conferences