



## مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی پوشش تبدیلی نانوسرامیک بر پایه هگزافلورونور

### زیرکونیک اسید بر روی فولاد

حسین عیوض محمدلو<sup>۱</sup>، علی اصغر سرابی<sup>۲\*</sup>، علی اصغر صباغ الوانی<sup>۲</sup>، حسن سامعی<sup>۱</sup>، رضا سلیمی<sup>۱</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۹۱۴-۴۴۱۳

۳- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۹۰/۱/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۳/۲۰

### چکیده

در این پژوهش، پوشش تبدیلی نانوسرامیکی بر پایه اسید هگزافلورونور زیرکونیک عاری از نمک‌های فسفات، بررسی شد. تأثیر مهم‌ترین عوامل فرآیندی از جمله pH محلول، زمان و دمای غوطه‌وری بر مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی این نوع پوشش ارزیابی گردید. رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی نانوسرامیک بر روی زمینه فولادی در pH های مختلف محلول و دما و زمان‌های مختلف غوطه‌وری به کمک آزمون پلاریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون پلاریزاسیون نشان داد در زمان غوطه‌وری ۶۰ ثانیه، دمای غوطه‌وری ۲۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵ بهترین شرایط حاصل می‌گردد. ریخت‌شناسی سطح توسط میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ارزیابی شد. تأثیر pH محلول بر ریخت‌شناسی سطح پوشش تبدیلی توسط میکروسکوپ نیرو اتمی بررسی شد و نتایج نشان داد پوشش تبدیلی به دست آمده در pH=۵، یکنواخت‌تر و حاوی تجمعات ریزتری در مقایسه با pH=۴٫۲۵ است. در نهایت نیز از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص گردید که با افزایش دما، اندازه ذرات و همچنین احتمال تشکیل ترک‌های ریز در پوشش تبدیلی بیشتر می‌شود و اندازه ذرات موجود در سطح پوشش به دست آمده در حدود ۴۰ تا ۶۰ نانومتر تخمین زده شدند.

واژه‌های کلیدی: پوشش تبدیلی نانوسرامیکی، هگزافلورونور زیرکونیک اسید، پلاریزاسیون، میکروسکوپ نیرو اتمی، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

## Anti-Corrosion and Morphological Analysis of a Conversion Coating Based on Nanoceramic Hexafluorozirconic Acid on a Steel Substrate

H. Eivaz Mohammadloo<sup>1</sup>, A. A. Sarabi<sup>2\*</sup>, A. A. Sabbagh Alvani<sup>2</sup>, H. Sameie<sup>1</sup>, R. Salimi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Color and Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 17-04-2011

Accepted: 14-09-2011

Available online: 09-06-2012

### Abstract

In this research, a nanoceramic hexafluorozirconic acid based conversion coating free of phosphate salts was investigated. The effect of practical parameters such as solution pH, temperature and dipping time on coating morphology and anti-corrosion resistance of coating was evaluated. Anti-corrosion resistance of so-called nanoceramic conversion coating on cold rolled steel (CRS) substrates in different solution pH, temperatures and immersion's time, utilizing DC Polarization was studied. The conversion coating which was formed at dipping temperature of 20 °C, pH=5 and immersion's time of 60 seconds had the best anti-corrosion resistance. The morphology of the conversion coating surface formed at different pH was investigated using Atomic Force Microscopy (AFM). Images obtained from the microscope indicate that the conversion coating which formed in pH=5 was more consistent and had finer aggregates in comparison with pH=4.25 coating. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) of conversion coating formed in 20 and 40 °C indicated that surface of conversion coating with higher temperature had micro cracks and was not uniform, also nodules on the scale of tens of nm (40–60 nm) in size, was observed on the surface. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012), 9-18 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Nanoceramic conversion coating, Hexafluorozirconic acid, DC polarization, Atomic force microscopy (AFM), Scanning electron microscopy (SEM).

## ۱- مقدمه

پوشش‌های آلی به صورت گسترده برای حفاظت از خوردگی فلزات در صنایع مختلف به کار می‌روند. بدین منظور فرآیند آماده‌سازی سطح زمینه فلزات معمولاً برای چسبندگی و مقاومت به خوردگی بهتر، پیش از اعمال رنگ صورت می‌پذیرد که رایج‌ترین روش آماده‌سازی برای سطوح فلزی آهنی و غیر آهنی، ایجاد یک لایه فسفات بر روی آنهاست؛ نتیجه این فرآیند، پوششی پیوسته، غیرهادی و سخت می‌باشد که می‌تواند چسبندگی بالایی به سطح فلز داشته باشد [۱]. فسفات‌ها کردن در صنایع انومیل، ابزار و صنایع عمومی کاربردهای فراوانی دارد. محدودیت‌های روش فسفات‌ها نیز به شرح زیر می‌باشد [۲]:

- حمام فسفات معمولاً شامل ترکیبات مضر است که می‌تواند منجر به زیان‌های جبران‌ناپذیری بر محیط زیست زمین و سطح آب (توانایی ماندگاری آب) شود.
  - در فرآیند فسفات معمولاً لجن‌هایی در حمام جمع می‌شود که نیاز به لجن‌زدایی متناوب دارد.
  - پوشش تبدیلی فسفات معمولاً متخلخل است و نیاز به فرآیندهای بعدی دارد.
  - فرآیند فسفات در دمای بالاتر از دمای محیط انجام می‌گیرد که این مسأله هزینه بالایی را جهت تأمین انرژی به همراه دارد.
- از این رو امروزه تحقیقات گسترده در جهت جایگزینی این نوع از پوشش‌های تبدیلی در حال اجرا می‌باشد:

ارگانوسیلان‌ها به عنوان جایگزین فسفات به کار می‌رفتند. این ملکول‌های چند عاملی یک تمایل ذاتی هم‌زمان به رنگ پلیمری و سطح زمینه فلزی دارند و به عنوان یک بهبود دهنده چسبندگی بین این دو به کار می‌روند. اگرچه سیلان‌ها مقاومت به خوردگی منطقی و چسبندگی قابل قبول به فلزات آلومینیوم، روی و گالوانیزه دارند، اما تنها با یک سری محدود از رنگ‌ها کارایی قابل قبولی از خود نشان می‌دهند این در حالی است که فسفات‌ها برای رزین‌ها و رنگ‌های متنوعی استفاده می‌شود [۳،۴]. به علاوه حمام سیلان عمر کوتاه‌تری از حمام فسفات‌ها دارد و سطح آماده شده با سیلان بیشتر مستعد زنگ آبی است [۵].

در دهه‌های اخیر به منظور آماده‌سازی سطوح فلزی از روش‌های جدیدتری نظیر استفاده از اکسید زیرکونیوم (زیرکونیا) بر روی سطح فلز به وسیله روش سل - ژل مورد بررسی قرار گرفته است [۶-۹] که آزمون‌های پتانسیو دینامیک بر روی زمینه فولادی پوشش داده شده به وسیله زیرکونیا از روش سل - ژل، مقاومت به خوردگی خوبی را تأیید می‌کند [۶]. دی ماگیو<sup>۱</sup> و همکارانش مقاومت به خوردگی بهتری را برای پوشش زیرکونیا همراه با عامل کمپلکس کننده اسید استیک به روش سل - ژل، نسبت به فسفات‌ها بر روی استیل کم کربن گزارش

دادند [۸،۹]. در سال‌های اخیر نیز یک روش غوطه‌وری در محلول هگزافلورورو زیرکونیک اسید برای ایجاد یک لایه پوشش تبدیلی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۰-۱۵].

همچنین هگزافلورورو زیرکونیک اسید تجاری و نمک زیرکونیوم همراه با هیدروفلوریک اسید نیز به منظور آماده‌سازی برای فولاد گالوانیزه و گالفان به کار رفته‌اند [۱۰-۱۲]. زیرکونیوم جذب شده بر روی سطح از این نوع آماده‌سازی بیشتر در حالت اکسید زیرکونیوم تشخیص داده شده است. لایه نشسته زیرکونیا تقریباً در حد ۵۰ نانومتر یا کمتر بر روی هر دو سطح است و مقاومت به خوردگی در حد فسفات‌ها روی و کرومات‌ها نشان می‌دهد.

وردیر<sup>۲</sup> و همکارانش پوشش‌های تشکیل شده به وسیله محلول‌های آبی اصلاح‌شده هگزافلورورو زیرکونیک و هگزافلورورو تایتانیک اسید را بر روی آلایژ AM60 منیزیم، به وسیله XPS و SEM بررسی نمودند [۱۳،۱۴]. نتایج آن‌ها نشان داد Zr در حالت‌های کمپلکس متنوعی در فیلم مشارکت می‌کند ولی Ti تنها در فرم TiO<sub>2</sub> در پوشش ظاهر می‌شود. تشکیل فیلم بر روی AM60 با افزایش pH آسان و با افزایش غلظت فلوراید فیلم دشوارتر تشکیل می‌شود.

در تحقیق حاضر آماده‌سازی سطح بر پایه هگزافلورورو زیرکونیک اسید (H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>) به عنوان یک پوشش تبدیلی جایگزین پوشش تبدیلی فسفات‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

در این پژوهش برای اولین بار بر روی عامل‌های فرآیندی تشکیل این پوشش تبدیلی و اثر آنها بر مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی سطح، مطالعه و بررسی صورت گرفت. محلول آماده‌سازی شامل هگزافلورورو زیرکونیک اسید، تنظیم‌کننده‌های pH و مقادیر کمی از عناصر دیگر می‌باشد. ریخت‌شناسی و ساختار سطحی این پوشش در pHهای مختلف توسط دستگاه میکروسکوپ نیرو اتمی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی وضعیت پوشش تشکیل شده در دماهای غوطه‌وری ۲۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد ارزیابی گردید. عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی به دست آمده از نتایج آزمون پلاریزاسیون در pH، دما و زمان‌های غوطه‌وری گوناگون بررسی گردید.

## ۲- روش تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل هگزافلورورو زیرکونیک اسید و کنترل‌کننده‌های pH با نام تجاری Parco® Neutralizer 700 از شرکت هنکل آلمان و کلرید سدیم از شرکت مرک تهیه شدند. ورقه‌های فولادی از نوع نورد سرد تهیه شده از شرکت DONGBU STEEL CO. در اندازه‌های ۰٫۷ × ۲٫۵ × ۲٫۵ سانتی‌متر برش

2- Verdier

1- Di Maggio

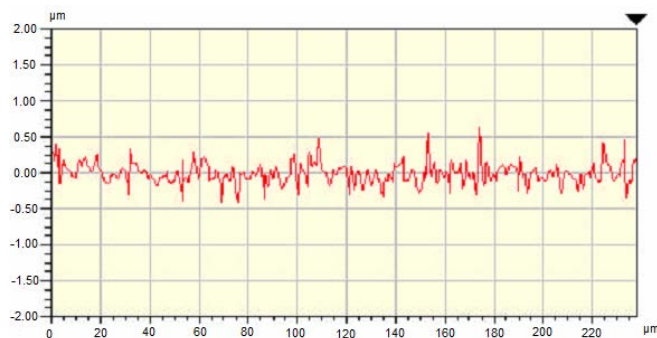
داده شدند. نتایج آنالیز عنصری این ورقه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: ترکیبات فولاد نورد سرد.

عناصر	C	Mn	P	S	SOL AL	Fe
درصد	۰,۰۰۲	۰,۰۴	۰,۰۰۹	۰,۰۰۶	۰,۰۳	Balanced
وزنی						

## ۲-۲- روش کار

نمونه‌های فولادی ابتدا توسط کاغذ سمباده با مش‌های ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ سمباده زده شدند و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شدند. سپس نمونه‌ها در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۰ درصد وزنی به مدت ۳۰ دقیقه چربی‌زدایی شدند و دوباره با آب دیونیزه شسته شدند. پروفایل نهایی ایجاد شده توسط سمباده‌کاری بر روی سطح فولاد در شکل ۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۱: پروفایل نهایی ایجاد شده بعد از سمباده‌کاری بر روی فولاد.

نمونه‌های آماده‌سازی شده جهت پوشش‌دهی در محلول ۴ درصد حجمی هگزاfluئورو زیرکونیک اسید (تهیه شده از شرکت هنکل) با شرایط عملیاتی جدول ۲ غوطه‌ور شدند. pH محلول‌ها توسط کنترل کننده pH (حاوی ۵ تا ۱۵ درصد بی‌کربنات آمونیوم) تنظیم شد. بعد از پوشش‌دهی نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته و در محیط خشک شدند.

جدول ۲: شرایط عملیاتی.

متغیر	سطح
pH	۴,۲۵ و ۵
زمان (ثانیه)	۶۰ و ۹۰ و ۱۲۰ و ۱۸۰
دما (سانتی‌گراد)	۲۰ و ۳۰ و ۴۰

در pH‌های کمتر از ۳ امکان تشکیل پوشش وجود نداشته و در pH‌های بالاتر از ۵,۵ (نزدیک خنثی و قلیا) نیز امکان انحلال این لایه وجود دارد. بنابراین مقادیر pH ذکر شده نتیجه انجام چندین آزمایش در pH‌های کمتر از ۳ و بیشتر از ۵,۵ است. در مورد دمای غوطه‌وری

نیز مطابق با مراجع پوشش در دمایی نزدیک به دمای محیط تشکیل می‌شود و از آنجایی که از لحاظ هزینه انرژی تمایل به سمت عملکرد در دمای پایین می‌باشد، دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شدند. در مورد اثر زمان هم مطابق با فعالیت‌های پیشین انتظار می‌رود تا پوشش در ۹۰ ثانیه تشکیل گردد از این رو زمان‌های ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ برای بررسی این عامل انتخاب شدند.

## ۳-۲- مشخصات آزمون‌ها

برای بررسی مقاومت به خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 با آهنگ اسکن ۱ میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل  $\pm 100$  میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳,۵ درصد وزنی کلرید سدیم به مدت ۶۰ ثانیه انجام شد. این آزمون در یک سل سه الکترودی که الکترود کاری و الکترود مرجع و الکترود کمکی به ترتیب: نمونه پوشش داده شده و الکترود Ag/AgCl و الکترود پلاتین بودند، انجام شد. برای این آزمون مساحت ۰,۵ سانتی‌متر مربع از سطح فولاد پوشش داده شده در معرض الکترولیت قرار گرفت و ما بقی با مخلوط مذابی از بیزوکس و کلوفونی پوشانده شد. این آزمون در دمای محیط ( $25 \pm 5$  درجه سانتی‌گراد) صورت گرفت. چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) به وسیله روش برون‌یابی تافل در  $\pm 50$  میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز به دست آمد. نرم‌افزار GPES (General Purpose Electrochemical Software) برای ارزیابی نتایج آزمون پلاریزاسیون و اندازه‌گیری  $R_p$ ,  $I_{corr}$  (مقاومت پلاریزاسیون) و  $C_R$  (آهنگ خوردگی) استفاده شد. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون بر اساس سطح یکسان‌سازی و گزارش شدند.

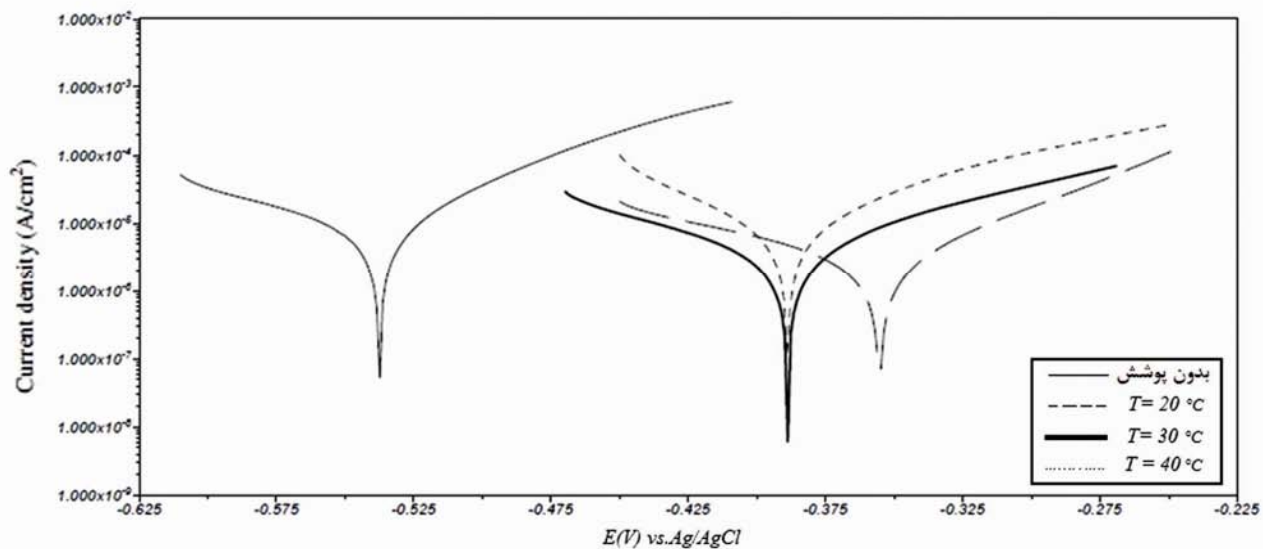
بررسی ریخت‌شناسی سطح به وسیله دو آزمون میکروسکوپ نیرو اتمی و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. مطالعات میکروسکوپ نیرو اتمی به وسیله دستگاه Ambios Tech, USA انجام گرفت و تصاویر در حالت غیر تماسی گرفته شدند. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه FE-SEM, Hitachi تحت زاویه ۴۵ درجه انجام گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- اثر دما

#### ۳-۱-۱- بررسی مقاومت به خوردگی

محاسبه چگالی جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) نمونه‌ها در دماهای غوطه‌وری ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله روش برون‌یابی تافل انجام گرفت و نتایج آن در جدول ۳ آمده‌اند. شکل ۲ نمودارهای پلاریزاسیون پوشش تبدیلی نانوسرامیک تشکیل شده در دماهای مختلف ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد، در pH=۵ و در ۹۰ ثانیه غوطه‌وری را به همراه نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد.



شکل ۲: نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های غوطه‌ور شده در دماهای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد (در pH=۵ و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه) و نمونه بدون پوشش در محلول ۳٫۵ درصد وزنی نمک طعام.

جدول ۳: اثر دمای حمام غوطه‌وری بر عملکرد خوردگی نمونه‌های با pH=۵ و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه در محلول ۳٫۵ درصدوزنی نمک طعام.

استیل بدون پوشش تبدیلی	دمای غوطه‌وری °C			متغیرهای خوردگی
	۴۰	۳۰	۲۰	
۱۴٫۵۳	۱۱٫۳۱	۵٫۵۸	۵٫۱۱	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
$3,15 \times 10^2$	$2,31 \times 10^2$	$9,26 \times 10^2$	$12,73 \times 10^2$	$R_p$ (ohm)
$6,04 \times 10^{-3}$	$4,70 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-3}$	$C_R$ (mm/year)
۰٫۰۵۵	۰٫۰۵۷	۰٫۰۸۵	۰٫۱۱۱	$b_c$ (V/dec)
۰٫۰۹۵	۰٫۰۵۳	۰٫۰۷	۰٫۰۶۷	$b_a$ (V/dec)

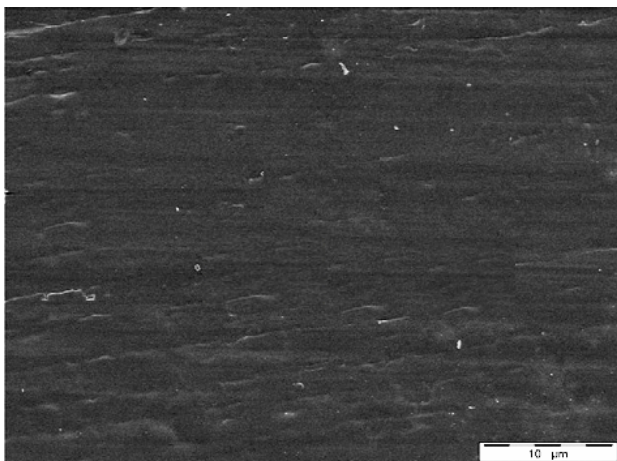
[۱۶، ۲۱] که باعث می‌شود نفوذ یون‌ها و عوامل خورنده، تسهیل شود. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود نمونه آماده شده در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد، پتانسیل خوردگی مثبت‌تری (نوبل‌تری) نسبت به دو نمونه دیگر دارد که این می‌تواند بیانگر توسعه ترمودینامیکی در مقاومت به خوردگی باشد و همچنین می‌تواند رفتار حفاظت سدی بهتر آن را به دلیل ریخت‌شناسی یکنواخت‌تر پیشنهاد کند [۲۲، ۲۳]. از این رو ریخت‌شناسی سطح در دو دمای غوطه‌وری ۲۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد.

### ۳-۱-۲- بررسی ریخت‌شناسی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

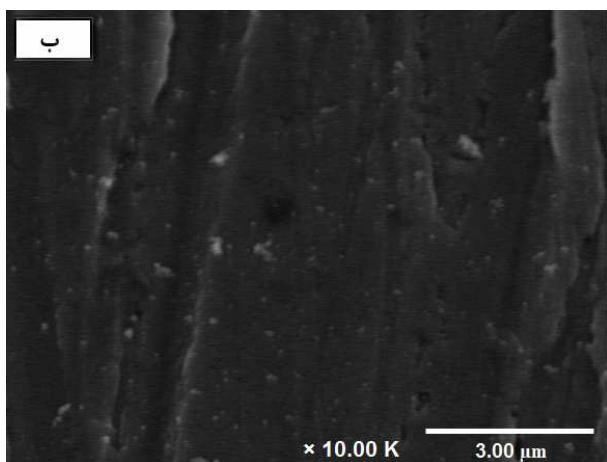
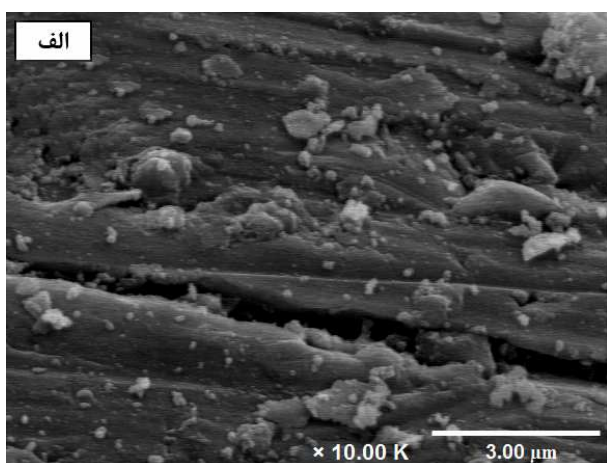
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی فولاد بدون پوشش را نشان می‌دهد. شکل ۴ ب نشان می‌دهد که پوشش تشکیل شده در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد یکنواخت و حاوی تجمعات کم بوده و عاری از

با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که افزایش و یا کاهش دمای غوطه‌وری باعث تغییرات منظمی در جابجایی پتانسیل خوردگی نمی‌شود. همان‌طور که جدول ۳ نشان می‌دهد بهترین شرایط از نظر مقاومت به خوردگی مربوط به شرایط دمایی ۲۰ درجه سانتی‌گراد است که دارای چگالی جریان خوردگی برابر با ۵٫۱۱ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد و هر چه دما افزایش می‌یابد مقادیر چگالی جریان خوردگی و آهنگ خوردگی هم بیشتر می‌شود و در طرف مقابل مقاومت پلاریزاسیون کم می‌شود و در نتیجه مقاومت به خوردگی کمتر می‌شود. مقدار چگالی جریان خوردگی برای دو نمونه آماده شده در دماهای ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً نصف مقدار نمونه ۴۰ درجه سانتی‌گراد است. هر سه نمونه نسبت به زمینه بدون پوشش دارای چگالی جریان خوردگی پایین‌تری هستند. مقاومت به خوردگی کمتر در دماهای بالاتر غوطه‌وری ممکن است مرتبط با حل شدن بخشی از پوشش باشد و یا اینکه سطح پوشش دچار ترک‌های ریز شود





شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه فولاد بدون پوشش.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (الف) نمونه ترک‌های ریز ایجاد شده بر پوشش تشکیل شده در دمای غوطه‌وری ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵ و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه، (ب) پوشش تشکیل شده در دمای غوطه‌وری ۲۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵ و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه.

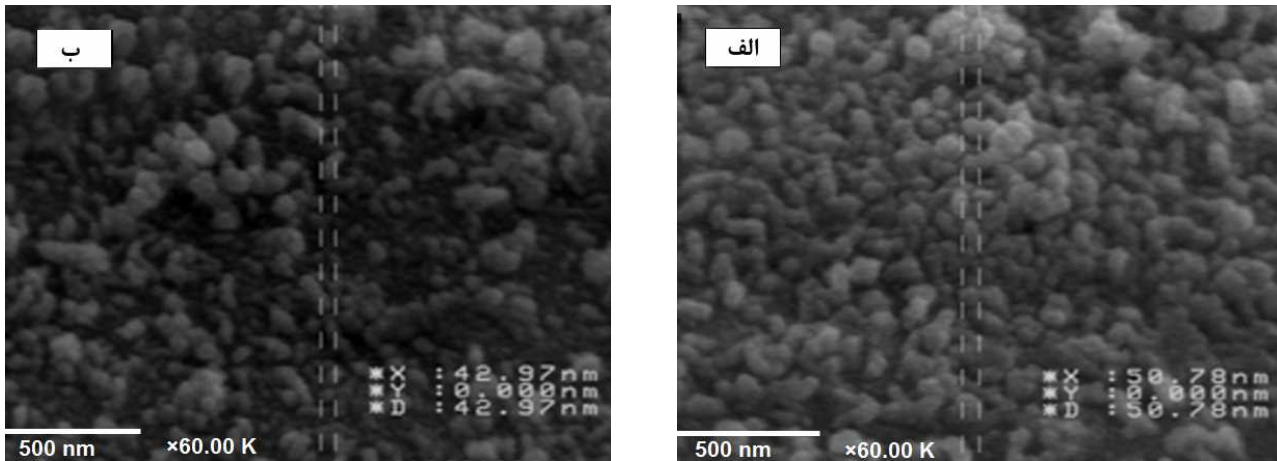
ترک می‌باشد. ژایی<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که پروفایل سطح بعد از آماده‌سازی با پوشش تبدیلی همانند سطح سمباده زده شده داده شده با خراش‌های ناشی از سمباده می‌باشد که این موضوع نشان دهنده نازک بودن پوشش تبدیلی است [۱۷]. دمای محلول غوطه‌وری شدیداً مرتبط با یکنواختی و بنابراین مقاومت به خوردگی پوشش است [۱۸]. همان‌طور که در شکل ۴ الف مشاهده می‌شود پوشش تبدیلی تشکیل شده در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بسیار غیریکنواخت بوده، تجمعات پراکنده زیاد و ترک‌های ریز بر روی سطح خود دارد (در بیشتر نقاط سطح این ترک‌ها دیده شدند). این خود می‌تواند یک عامل برای مقاومت به خوردگی پایین‌تر این پوشش باشد زیرا یون‌ها و عوامل خوردنده می‌توانند از این موقعیت استفاده کنند و خود را به سطح فلز برسانند و واکنش‌های خوردگی را تسریع کنند. اینگونه به نظر می‌رسد که عدم یکنواختی می‌تواند مربوط به حل شدن جزئی پوشش در دمای بالاتر باشد [۲۱]. هم چنین وجود ترک‌های ریز بر روی سطح نمونه ممکن است به دلیل حضور تنش ناشی از تغییر ضخامت ناگهانی فیلم و یا ناشی از آب‌زدایی پوشش تبدیلی در انتهای فرآیند باشد [۲۷-۲۴]. در کار گذشته برای شرایط  $pH=4.5$  و  $T=30^{\circ}C$  و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه، ضخامتی برابر با ۲۰ نانومتر برای پوشش تبدیلی ذکر شده است [۱۷] و به همین دلیل این پوشش به راحتی توسط میکروسکوپ الکترونی قابل رویت نیست [۲۱].

اثر دمای غوطه‌وری بر روی اندازه ذرات هم مطالعه شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود اندازه ذرات و تجمعات شکل گرفته در دو دمای غوطه‌وری ۲۰، ۴۰ درجه سانتی‌گراد تفاوت چندانی با هم ندارند و اندازه ذراتی بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر و تجمعاتی بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر دیده می‌شود. پوشش در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۵ الف) حاوی ذرات بزرگ‌تر و تجمعات بزرگ‌تری است. در تحقیقی که توسط ژایی و همکارانش صورت گرفت بیان شد که با افزایش دما خوشه‌های بزرگ‌تری شکل می‌گیرند و اندازه ذرات بزرگ‌تری هم مشاهده می‌شود [۱۷].

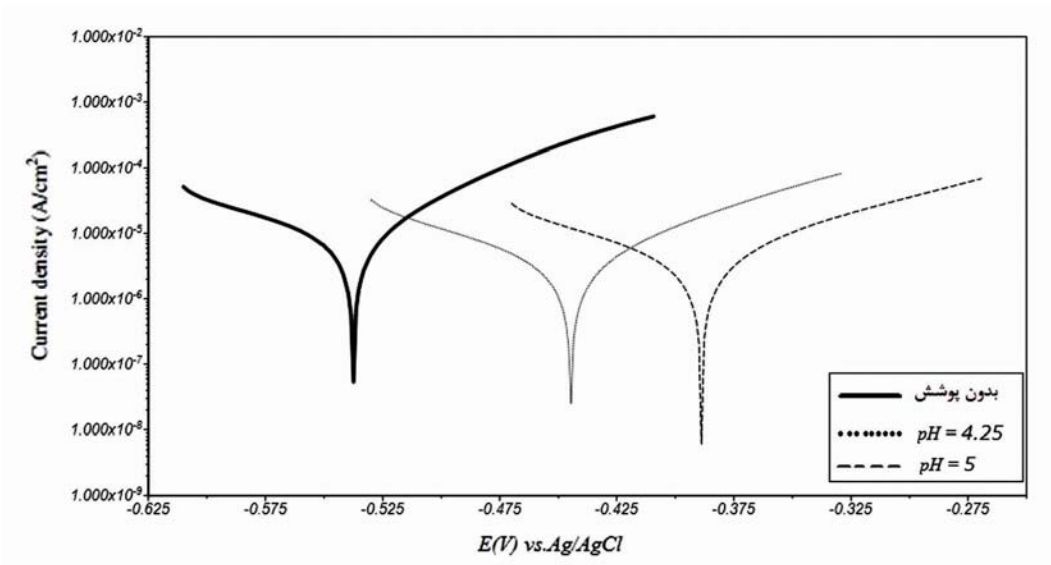
### ۳-۲- اثر pH

#### ۳-۲-۱- بررسی مقاومت به خوردگی

اثر pH برای نمونه‌های با دما و زمان ثابت غوطه‌وری نیز بررسی گردید. نمودارهای مربوط به پلاریزاسیون دو نمونه با pH متفاوت ۵، ۴، ۲، ۵ و دمای ثابت ۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه در شکل ۶ مشاهده می‌شود. هم چنین در جدول ۴ اطلاعات مربوط به ضریب‌های  $R_p$ ،  $I_{corr}$ ،  $C_R$ ،  $b_c$  و  $b_a$  مشاهده می‌شود.



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی اندازه ذرات و تجمعات پوشش‌های تشکیل شده در الف) دمای غوطه‌وری ۴۰ درجه سانتیگراد، ب) دمای غوطه‌وری ۲۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۶: نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های با pH ۴٫۲۵ و ۵ در دما و زمان غوطه‌وری ثابت، در محلول ۳٫۵ درصد نمک طعام.

جدول ۴: اثر pH محلول غوطه‌وری بر عملکرد خوردگی نمونه‌های با دمای ۳۰ درجه سانتیگراد و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه در محلول ۳٫۵ درصد وزنی نمک طعام.

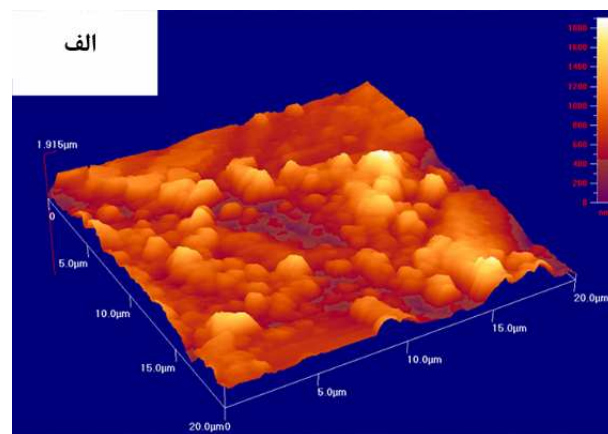
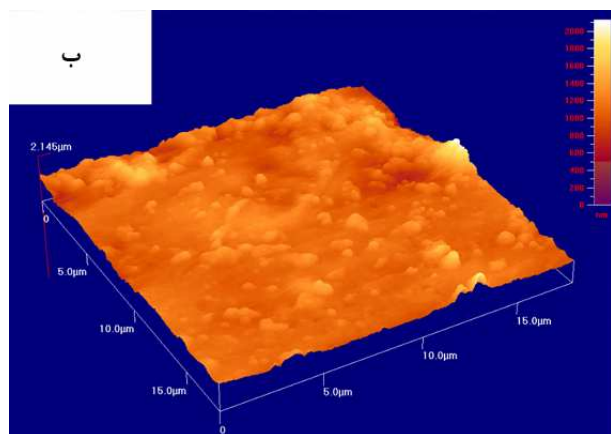
متغیرهای خوردگی	محلول pH	
	۵	۴٫۲۵
$I_{corr} (\mu A/cm^2)$	۵٫۵۸	۵٫۷
$R_p (ohm)$	$۹٫۲۶ \times 10^2$	$۹٫۳۸ \times 10^2$
$C_R (mm/year)$	$۲٫۳۲ \times 10^{-3}$	$۲٫۳۷ \times 10^{-3}$
$b_c (V/dec)$	۰٫۰۸۵	۰٫۰۷
$b_a (V/dec)$	۰٫۰۷	۰٫۰۸۸

طبیعت رفتار نمونه‌ها در شاخه‌های آندی و کاتدی بسیار به هم نزدیک هستند. مطابق جدول ۴ و شکل ۶، پوشش تبدیلی در pH پایین‌تر، مقدار چگالی جریان خوردگی آن برابر با ۵,۷ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع می‌باشد و در مقابل برای pH=۵ عددی برابر با ۵,۵۸ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع به دست می‌آید. تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود ولی وضعیت pH بالاتر از نظر مقاومت به خوردگی بهتر است و همچنین مشاهده می‌شود که هر دو نمونه دارای پوشش تبدیلی از نمونه فولاد بدون پوشش، عملکرد بهتری دارند. در اینجا هم از نظر پتانسیل خوردگی که نشان دهنده ترمودینامیک واکنش خوردگی می‌باشد، نمونه پوشش داده شده در pH=۵ پتانسیل خوردگی مثبت‌تری نسبت به pH=۴,۲۵ دارد و هر دو نمونه پوشش داده شده صرف نظر از pH محلول، مثبت‌تر از فولاد بدون پوشش می‌باشند. یک پوشش عاری از نقص و یکنواخت دسترسی الکترولیت به زمینه را محدود می‌کند و بنابراین پتانسیل خوردگی را به مقادیر مثبت‌تر و چگالی جریان خوردگی را به مقادیر کمتر سوق می‌دهد [۲۸].

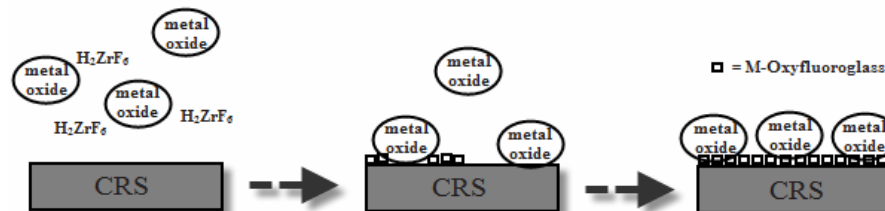
۲-۲-۳- بررسی ریخت‌شناسی سطح با میکروسکوپ نیرو اتمی

نتایج بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با pH متفاوت ۵ و ۴,۲۵ را در شکل‌های ۷ الف و ۷ ب مشاهده می‌شود: هر دو تصویر در ابعاد ۲۰ در ۲۰ میکرومتر هستند. با مقایسه نتایج آزمون میکروسکوپ نیرو اتمی مشاهده می‌شود که در هر دو تصویر،

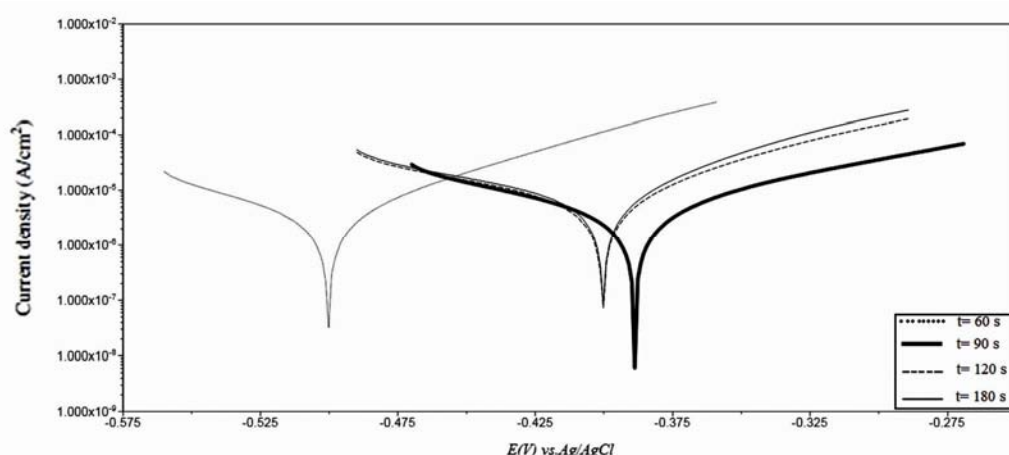
- 1- Adhikari  
2- M-oxyfluoroglass



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ نیرو اتمی: الف) مربوط به نمونه با pH=۴,۲۵ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه ب) مربوط به نمونه با pH=۵ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه.



شکل ۸: سازوکار پیشنهادی تشکیل فیلم پوشش تبدیلی نانوسرامیک بر پایه هگزافلورو زیرکونیک اسید بر روی فولاد.



شکل ۹: نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های با زمان‌های غوطه‌وری متفاوت، pH=۵ و دمای غوطه‌وری ۳۰ درجه سانتی‌گراد، در محلول ۳٫۵ درصد نمک طعام.

جدول ۵: اثر زمان غوطه‌وری بر عملکرد خوردگی نمونه‌های با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵ در محلول ۳٫۵ درصد وزنی نمک طعام.

زمان غوطه‌وری				متغیرهای خوردگی
۱۸۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	
۱۰٫۴۷	۷٫۳۰۴	۵٫۵۸	۴٫۹۶	$I_{corr} (\mu A/cm^2)$
$۴٫۱۹۸ \times 10^{-3}$	$۴٫۱۱۹ \times 10^{-3}$	$۹٫۲۶ \times 10^{-2}$	$۶٫۵۲ \times 10^{-2}$	$R_p (ohm)$
$۴٫۸۹ \times 10^{-2}$	$۳٫۴۱۴ \times 10^{-3}$	$۲٫۳۲ \times 10^{-2}$	$۲٫۰۶ \times 10^{-2}$	$C_R (mm/year)$
۰٫۰۵۱	۰٫۰۴۸	۰٫۰۸۵	۰٫۰۵۴	$b_c (V/dec)$
۰٫۱	۰٫۰۷۲	۰٫۰۷	۰٫۰۶۹	$b_a (V/dec)$

۷۰٪ وزن کل پوشش بر روی سطح رسوب داده می‌شود [۲۰] و چون حمام اسیدی است با گذشت زمان پوشش تشکیل شده به صورت جزیبی حل می‌شود [۲۱].

#### ۴- نتیجه‌گیری

پوشش تبدیلی نانو سرامیک با تغییر عوامل مختلف محلول غوطه‌وری بر روی زمینه فولادی اعمال شد و نتایج زیر به دست آمد: با افزایش دمای محلول غوطه‌وری از ۲۰ به ۳۰ و در نهایت ۴۰ درجه سانتی‌گراد، آزمون پلاریزاسیون نشان داد که چگالی جریان و آهنگ خوردگی افزایش و مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد. در مورد اثر pH محلول غوطه‌وری نیز نتایج نشان داد که رفتار مقاومت به خوردگی پوشش در pH=۵ بهتر از pH=۴٫۲۵ است. وابستگی تغییرات چگالی جریان خوردگی به دمای محلول بیشتر از pH آن می‌باشد. همچنین با افزایش زمان غوطه‌وری آهنگ خوردگی به همراه چگالی

#### ۳-۳- اثر زمان غوطه‌وری

رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی بر پایه هگزافلوئوروزیرکونیک اسید در زمان‌های غوطه‌وری متفاوت ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ ثانیه و دمای ثابت ۲۰ درجه سانتی‌گراد و pH=۵ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۹ و جدول ۵، نتایج رفتار پلاریزاسیون این پوشش‌ها را نشان می‌دهد.

رفتار نمودارها در شکل ۹ و جدول ۵ نشان می‌دهد که نمونه‌های پوشش داده شده در زمان غوطه‌وری ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ ثانیه دارای مقاومت به خوردگی بهتری از ۱۸۰ ثانیه هستند و کمترین چگالی جریان خوردگی در مدت زمان غوطه‌وری ۶۰ ثانیه برابر با ۴٫۹۶ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع به دست آمد. با توجه به جدول ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش زمان غوطه‌وری آهنگ خوردگی افزایش می‌یابد. درونیو<sup>۱</sup> و همکارانش بیان کردند که بعد از گذشت یک دقیقه

1- Droniou



## تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های دفتر نمایندگی شرکت هنکل در تهران و پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه امیرکبیر قدردانی به عمل آورند.

جریان خوردگی افزایش می‌یابد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی اندازه ذراتی بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر و تجمعاتی بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر بر روی سطح فلز مشاهده شد. هم‌چنین تصاویر نشان دادند که با افزایش دمای محلول تمایل به تشکیل ترک‌های ریز بر روی سطح بیشتر می‌شود. نتایج بررسی ریخت‌شناسی سطح توسط میکروسکوپ نیرو اتمی نشان داد که پوشش تبدیلی در pH بالاتر یکنواختی بهتری دارد و هم‌چنین تجمعات سطح ریزتر هستند.

## ۵- مراجع

1. V. Wazer, J. R. Phosphorous and its Compounds. Vol. II., Interscience Publishers Inc.: New York. 1967.
2. S. Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings –A Review, T.S.N. *Reviews on Advanced Mater. Sci.* 9 (2005), 130-177.
3. P. Puomi, M. Heidi, M. Fagerholm, Performance of silane treated primed hot-dip galvanized steel. *Anti-Corros. Meth. Mater.* 48(2001), 7-17.
4. W. Yuan, W. J. Van Ooij, Characterization of organo functional silane films on zinc substrates. *J. Colloid Interface Sci.* 185 (1997), 197-209.
5. R. Moore, B. Dunham, Zirconization: The future of coating pretreatment processes. *Met. Finish.* 106(2008), 46-55.
6. H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, Corrosion protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings. *J. Mater. Sci. Lett.* 20(2001), 1081-1083.
7. G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusma, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Maggio, Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surf. Coat. Technol.* 201(2007), 5822-5828.
8. R. DiMaggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, Effect of the chemical modification of the precursor of ZrO<sub>2</sub> films on the adhesion of organic coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* 15(2001), 793-808.
9. L. Fedrizzi, F. J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. DiMaggio, The use of electrochemical techniques to study the corrosion behavior of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. *Electrochim. Acta.* 46(2001), 3715-3724.
10. P. Puomi, H. M. Fagerholm, J. B. Rosenholm, K. Jyrkäs, Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surf. Coat. Technol.* 115(1999), 70-78.
11. P. Puomi, H. M. Fagerholm, J. B. Rosenholm, R. Sipilä, Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel. *Surf. Coat. Technol.* 115(1999), 79-86.
12. P. Puomi, H. M. Fagerholm, A. Sopanen, Parameters affecting long-term performance of painted galvanized steels. *Anti-Corros. Meth. Mater.* 48(2001), 160-170.
13. S. Verdier, S. Delalande, N. Van der Laak, J. Metson, F. Dalard, Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. *Surf. Interface Analysis.* 37(2005), 509-516.
14. S. Verdier, N. Van der Laak, F. Dalard, J. Metson, S. Deland, An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. *Surf. Coat. Technol.* 200(2006), 2955-2964.
15. C. Stromberg, P. Thissen, I. Klueppel, N. Fink, G. Grundmeier, Synthesis and characterization of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochim. Acta.* 52(2006), 804-815.
16. B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, M. Farzam, Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surf. Coat. Technol.* 205(2010), 874-884.
17. Y. Zhai, Z. Zhao, G. S. Frankel, J. Zimmerman, T. Bryden, W. Fristad, Surface pretreatment based on dilute hexafluorozirconic acid. *Tri-Service C.C.* (2007).
18. H. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno, Effects of pH and temperature on the deposition properties of stannate chemical conversion coatings formed by the potentiostatic technique on AZ91 D magnesium alloy. *Electrochimica Acta.* 53(2008), 4267-4275.
19. S. Adhikari, K. A. Unocic, Y. Zhai, G. S. Frankel, John Zimmerman, W. Fristad, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochimica Acta.* 56(2011), 1912-1924.
20. P. droniou, W. E. Fristad, J. Li Liang, Nanoceramic-based conversion coating, ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems, *metal finishing.* 103(2005), 41-43.
21. M. Mahdavian, R. Naderi, Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes. *Corrosion Sci.* 53(2011), 1194-1200.
22. C. R. Tomachuk, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, O. B. Ferraz, Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel. *J. Coat. Technol. Res.* 7(2010), 493-502.

23. R. Amini, A. A. Sarabi, S. M. Kassiriha, Influence of sodium dodecyl sulfate on structure and anti-corrosive properties of phosphate coating on AZ31 magnesium Alloy. *J. Color Sci. Technol.* 4(2010), 183-189.
24. A. A. O. Magalhaes, B. Tribollet, O. R. Mattos, I. C. P. Margarit, O. E. Barcia, Chromate conversion coatings formation on zinc studied by electrochemical and electrohydrodynamical impedances. *J. Electrochem. Soc.* 150(2003), B16-B25.
25. N. M. Martyak, Internal stresses in zinc-chromate coatings. *Surf. Coat. Technol.* 88(1997), 139-146.
26. X. Zhang, W. G. Sloof, A. Hovestad, E. P. M. V. Westing, H. Terryn, J. H. W. De Wit, Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM. *Surf. Coat. Technol.* 197 (2005), 168-176.
27. Z. L. Long, Y. C. Zhou, L. Xiao, Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc-iron alloy. *Appl. Surf. Sci.* 218 (2003), 123-136.
28. S. K. Tiwari, R. K. Sahu, A. K. Pramanick, R. Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured  $Al_2O_3$  coating for enhancement of corrosion resistance. *Surf. Coat. Technol.* 205(2011), 4960-4967.