

اثر همزمان سریم کلراید و سولفات نیکل بر رفتار مقاومت در برابر خوردگی پوشش تبدیلی بر پایه هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید بر روی زمینه فولاد

راضیه کیانی^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی (خوردگی و حفاظت از مواد)، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد بندرعباس، ایران.
^۲ استاد، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان.

* نویسنده مسئول: Sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۱۲

چکیده

در این مقاله، تاثیر سریم در شرایط زمان غوطه‌وری ۱۵ دقیقه، غلظت ۵ گرم/لیتر، pH=۵/۵ در دمای محیط بر رفتار ضد خوردگی پوشش تبدیلی هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید در شرایط بهینه زمان غوطه‌وری ۹۰ ثانیه، ۰/۰۱ مولار هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید، pH=۴ و دمای محیط بر روی فولاد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ نشان داد که مقاومت به خوردگی فولاد بدون پوشش، فولاد اصلاح شده با پوشش زیرکونیوم و فولاد اصلاح شده با پوشش زیرکونیوم-سریم به ترتیب $520 \Omega/\text{cm}^2$ ، $1150 \Omega/\text{cm}^2$ و $2400 \Omega/\text{cm}^2$ بود. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون جریان مستقیم^۲، دانسیته جریان خوردگی از $8/2$ به $1/6 \Omega/\text{cm}^2$ کاهش یافت. افزودن سولفات نیکل به میزان ۲۰۰ ppm در محلول تبدیلی سریم کلراید باعث افزایش مقاومت به خوردگی فولاد اصلاح شده با پوشش تبدیلی هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید تا $3300 \Omega/\text{cm}^2$ شد.

کلمات کلیدی: خوردگی، پوشش تبدیلی، هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید، سریم، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، پلاریزاسیون جریان مستقیم؛

1-Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

2- Direct current (DC)

The Synergism Effect of Cerium Chloride and Nickel Sulphate on the Corrosion Resistance Behaviour of Zirconium Conversion Coating on Steel Substrate

R. Kiani¹, A.A Sarabi^{2*}

¹ Master Student of Materials and Metallurgical Engineering (Corrosion Engineering) , Amirkabir University of Technology, Bandarabbas Unit, Tehran, Iran.

² Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: Sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2016, 07, 06 Acceptance: 2016, 10, 03

Abstract

In this paper, the effect of cerium chloride with solution features of immersion time=15 minutes, concentration of cerium=5 gr/lit, pH =5.5 at room temprature on the anti-corrosion behaviour of zirconium- coated steel in optimized condition with immersion time = 90 seconds, 0.01 molar H_2ZrF_6 and pH= 4 was investigated. The results of EIS test showed that the corrosion resistance of steel without coating, with zirconium conversion coating and with zirconium-cerium conversion coating was 520, 1150 and 2400 Ω/cm^2 respectively. DC polarization test showed that the corrosion current density decreased from 8.2 to 1.6 $\mu A/cm^2$. The addition of 200 ppm nickel sulphate to the cerium conversion solution increased the corrosion resistance of Zr-modified steel to 3300 Ω/cm^2 .

Keywords: Corrosion, Conversion coating, Hexafluorozirconic acid, Cerium, Electrochemical impedance spectroscopy, Direct current polarization;

۱- مقدمه

تقریباً اکثر فلزات به دلیل طبیعت ناپایدارشان مستعد خوردگی هستند. این پدیده ناخوشایند باعث خسارات اقتصادی فراوانی می‌شود. به منظور بهبود عملکرد حفاظت از خوردگی و چسبندگی به پوشش آلی، اصلاح سطحی نظیر پوشش‌های تبدیلی بر روی سطح فلز اعمال می‌شود. یکی از قدیمی‌ترین پوشش‌های تبدیلی، پوشش‌های تبدیلی کروماته است [۱]. اگرچه این پوشش‌ها مقاومت به خوردگی بالایی دارند و هم چنین ارزان هستند [۲]، ولی امروزه به دلیل سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی، استفاده از این پوشش‌ها در بسیاری از کشورها منع شده است [۳]. پوشش‌های تبدیلی فسفات به طور گسترده در صنایع مختلف از قبیل خودروسازی و کشاورزی استفاده می‌شوند [۴-۵]، ولی متأسفانه این پوشش‌ها آسیب‌های جدی برای محیط زیست و سلامت انسان دارند [۶ و ۷].

برای رفع این مشکلات، امروزه بررسی‌های گسترده‌ای برای جایگزینی این نوع از پوشش‌های تبدیلی به کمک پوشش‌های کروم سه ظرفیتی [۸]، مولیبدات [۹]، عناصر کمیاب خاکی نظیر لانتانیدها [۱۰-۱۴] و سیلیکات [۱۵ و ۱۶] در حال اجرا است. در سال‌های اخیر، پوشش‌های تبدیلی بر پایه زیرکونیوم که به روش سل-ژل [۱۷ و ۱۸] یا غوطه‌وری [۱۹-۲۳] در محلول هگزافلوئوروزیرکونیک اسید استفاده می‌شود، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. افزودن عناصری نظیر تیتانیوم، بیسموت، سیلیسیم، فسفات‌ها و پلیمرها به محلول پوشش تبدیلی هگزافلوئوروزیرکونیک اسید، مقاومت به خوردگی پوشش را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد [۲۴].

پوشش‌های حاوی عناصر کمیاب خاکی به خصوص سریم، توانایی حفاظت از خوردگی سطوح مختلف فلزی نظیر فولاد، آلیاژهای آلومینیوم و آلیاژهای منیزیم را دارند [۱۴]. لذا در این تحقیق، خواص پوشش تبدیلی زیرکونیوم - سریم در حضور و عدم حضور یون نیکل بر روی فولاد مطالعه شد. از افزودنی سولفات نیکل جهت بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی زیرکونیوم - سریم استفاده گردید. از آنجایی که پارامترهای مختلف از قبیل زمان غوطه‌وری، pH و غلظت محلول تبدیلی تاثیر زیادی بر میکروساختار پوشش و عملکرد خوردگی اغلب پوشش‌های تبدیلی

دارند، تاثیر این پارامترها در محلول تبدیلی سریم کلراید بر رفتار مقاومت به خوردگی فولاد با پوشش تبدیلی زیرکونیوم نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۱- بخش تجربی

۱-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه

فولاد کم کربن St-۱۲ در ابعاد (۲×۲۰×۴ میلی‌متر) به عنوان زیرلایه برای رسوب پوشش تبدیلی استفاده شد. ترکیب شیمیایی زیرلایه در جدول ۱ آورده شده است. ابتدا، ورقه‌های فولادی به منظور آماده‌سازی مکانیکی با کاغذ سنباده ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ صیقل داده شدند. قبل از غوطه‌وری در محلول تبدیلی هگزافلوئوروزیرکونیک اسید، نمونه‌های فولادی به مدت ۱۰ دقیقه در محلول پتاسیم هیدروکسید در دمای ۶۰°C غوطه‌ور شدند و سپس با آب مقطر شست و شو داده شده و در دمای ۴۰°C خشک شدند. در مرحله بعد، در محلول تبدیلی هگزافلوئوروزیرکونیک اسید با درصد خلوص ۵۰٪ که از سیگما-آلد ریچ تهیه گردید با pH=۴ و دمای ۲۵°C و غلظت ۰/۰۱ مول بر لیتر به مدت ۹۰ ثانیه غوطه‌ور شدند. نمونه‌های اصلاح شده با پوشش تبدیلی زیرکونیوم به منظور عملیات سطحی ثانویه در محلول پوشش تبدیلی سریم کلرید (سریم سه ظرفیتی) با درصد خلوص ۱۰۰٪ تهیه شده از سیگما-آلد ریچ با pH (۳، ۴، ۵/۵ و ۶) و غلظت‌های مختلف سریم (۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم بر لیتر) و زمان غوطه‌وری (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه) و در دمای محیط قرار گرفتند. در نهایت، تاثیر افزودنی سولفات نیکل با غلظت‌های مختلف (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm) در محلول تبدیلی سریم کلراید + هگزافلوئوروزیرکونیک اسید بر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش ارزیابی گردید. pH محلول‌های تبدیلی با اضافه کردن پتاسیم هیدروکسید ۵ درصد وزنی و سولفوریک اسید ۱ مولار تنظیم شد. پس از هر عملیات پوشش‌دهی، شست و شوی نمونه‌ها با آب مقطر و خشک شدن آنها در دمای ۴۰°C صورت گرفت.

۱-۱- آزمون‌های الکتروشیمیایی

آزمون‌های الکتروشیمیایی بر روی نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش توسط دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کم کربن St-۱۲ [۳۱].

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	Nb	Co	Fe
درصد وزنی	۰/۰۴۱	۰/۰۱۳	۰/۱۸۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۲	۰/۰۲۳	۰/۰۰۵	۰/۰۳۵	۰/۰۳۱	۰/۰۳۹	۰/۰۰۵	۰/۰۰۳	بالانس

اصلاح شده با زیرکونیوم، ممکن است به دلیل تشکیل یک لایه پوشش تبدیلی فشرده و یکنواخت باشد. با افزایش زمان غوطه‌وری (۲۰ دقیقه) وزن پوشش افزایش می‌یابد. افزایش وزن پوشش ممکن است باعث بوجود آمدن ترک‌هایی در پوشش شود که این ترک‌ها موجب رسیدن عوامل خوردنده و الکترولیت به سطح فصل مشترک فلز-پوشش می‌شود [۲۵] و مقاومت پوشش را کاهش می‌دهد ($500 \Omega/cm^2$).

۲-۲- اثر غلظت نمک سریم

پس از تعیین زمان بهینه‌ی ۱۵ دقیقه، تاثیر غلظت‌های مختلف (۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ گرم بر لیتر) از سریم کلراید در زمان بهینه‌ی ۱۵ دقیقه بر روی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار ۲-۲ واضح است که در نمونه پوشش داده شده با ۵ گرم بر لیتر سریم کلراید مقادیر امپدانس ($2400 \Omega/cm^2$) یعنی تقریباً ۵ برابر بالاتر از مقاومت نمونه بدون پوشش است ($520 \Omega/cm^2$). غلظت‌های دیگر، رفتار مقاومت به خوردگی را به خوبی غلظت ۵ گرم بر لیتر نشان نداد. با توجه به نمودار بد شکل ۲-۲ که مقادیر امپدانس بر حسب فرکانس را نشان می‌دهد، واضح است که در فرکانس‌های کم، بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه با غلظت ۵ گرم بر لیتر سریم بدست می‌آید. افزایش مقاومت پلاریزاسیون در غلظت ۵ گرم بر لیتر به دلیل ایجاد یک لایه تبدیلی محافظ از پوشش سریم بر روی پوشش زیرکونیوم است که این لایه محافظ بر اساس تحقیقات گذشته ترکیبی از هیدروکسید سریم سه ظرفیتی و هیدروکسید سریم ۴ ظرفیتی (سریم سه ظرفیتی اکسید می‌شود) بوده و از آنجایی که منبع تامین‌کننده سریم، سریم کلراید سه ظرفیتی است، پس غالب

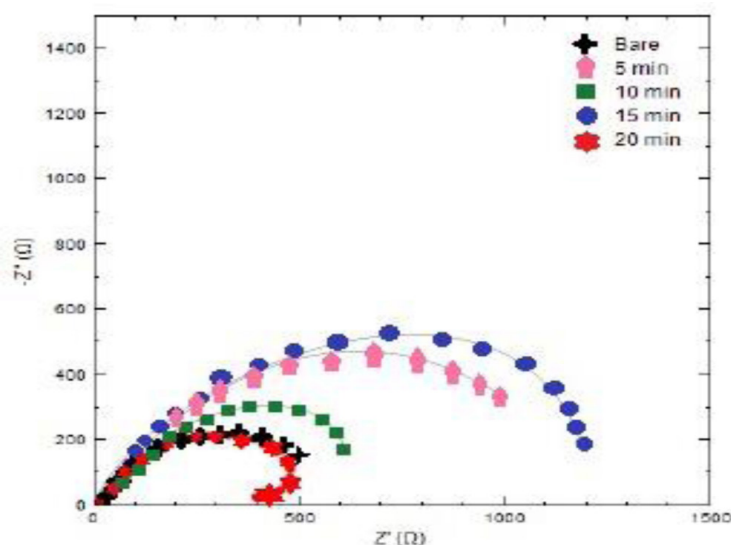
AUTOLAB PGSTAT ۳۰۲N انجام شد. آزمون‌ها در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصدوزنی با استفاده از سیستم سل سه الکترودی که در آن فولاد موردنظر به عنوان الکترود کار، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نقره/کلرید نقره به عنوان الکترود مرجع در نظر گرفته شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰kHz-۱۰mHz انجام شد. داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار ۱/۶ NOVA آنالیز شدند. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محدوده ± 200 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. چگالی جریان خوردگی توسط برون‌یابی شاخه‌های آندی و کاتدی بدست آمد.

برای شناسایی عناصر موجود در پوشش تبدیلی تشکیل شده بر روی زمینه فولاد، از طیف‌سنجی پراکنش انرژی پرتوایکس^۱ استفاده شد. بعلاوه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FE-SEM; Hitachi, Model S4161, Japan) برای بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌های فولاد پس از اعمال پوشش تبدیلی استفاده گردید.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- تاثیر زمان غوطه‌وری

شکل ۱ نمودار نایکوئیست فولاد اصلاح شده با زیرکونیوم را در زمان‌های غوطه‌وری مختلف در محلول تبدیلی سریم کلراید نشان می‌دهد، نمونه اصلاح شده با پوشش تبدیلی زیرکونیوم - سریم مقاومت پلاریزاسیون بالاتری در مقایسه با نمونه بدون پوشش نشان می‌دهد. بیشترین مقاومت پلاریزاسیون ($1250 \Omega/cm^2$) مربوط به زمان ۱۵ دقیقه است. این افزایش مقاومت به خوردگی فولاد



شکل ۱- منحنی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نایکوئیست^۳ مربوط به زمان‌های مختلف غوطه‌وری (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه) در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر سریم کلراید، pH=۵/۵، دمای محیط).

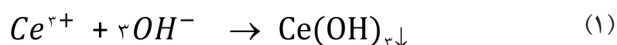
1- Energy dispersive spectroscopy (EDS)

2- Scanning electron microscopy (SEM)

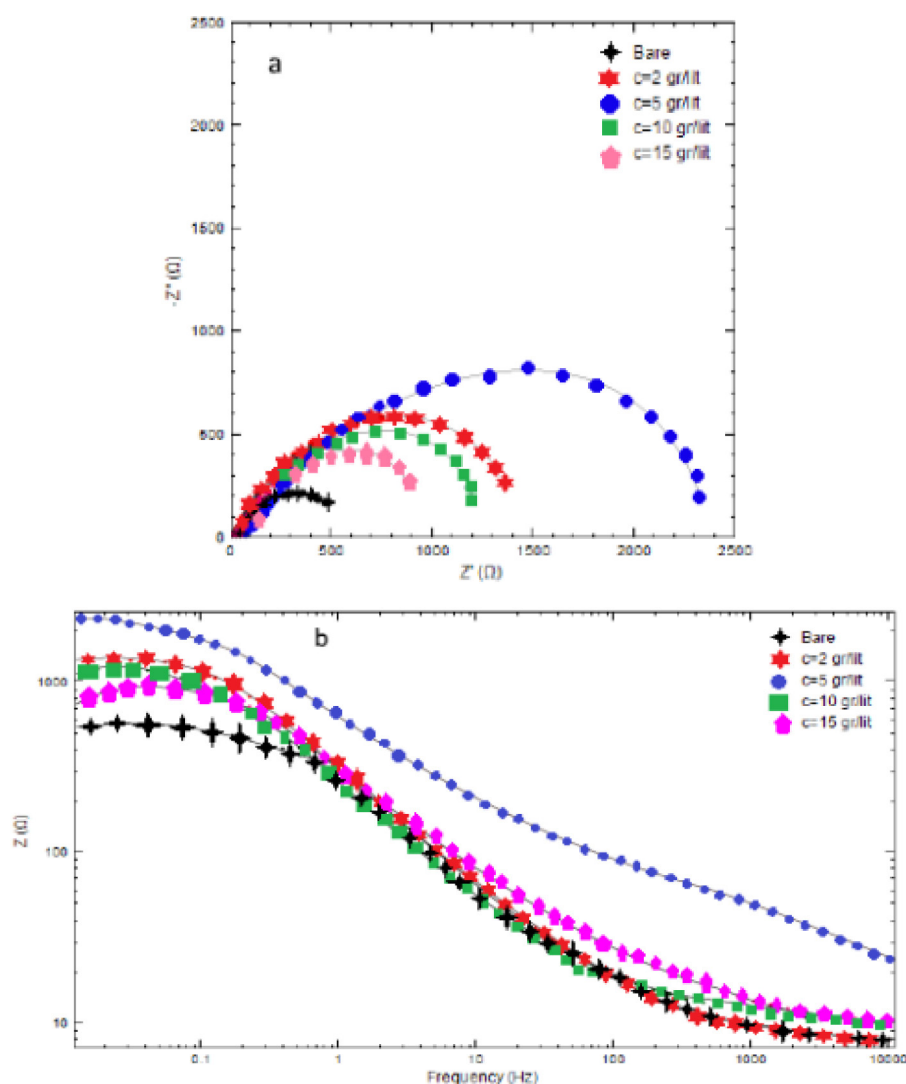
3- Nyquist

تجمعات اکسید سریم باشد. بسیاری از محققان گزارش کرده اند که یک غلظت بهینه برای بدست آوردن پوشش های تبدیلی یکنواخت با رفتار خوردگی مناسب وجود دارد [۲۵]. به منظور تحلیل دقیق تر نتایج بدست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از مدار معادل های ارائه شده در شکل ۳ استفاده گردید. در هنگام استفاده از مدارهای معادل از عناصر فازی^۱ استفاده گردید و در نهایت پارامترهای ظرفیت های خازنی ایده ال محاسبه گردید و مدارهای معادل بر اساس این عناصر ارائه گردید. پارامترهای R_{ct} ، R_s ، C_e ، R_c ، C_{dl} به ترتیب بیانگر مقاومت الکترولیت، ظرفیت خازنی مربوط به فیلم، مقاومت فیلم، ظرفیت خازنی لایه دوگانه و مقاومت انتقال بار می باشند. هم چنین با توجه به شکل ۴ که نمودار تافل برای غلظت های مختلف سریم را نشان می دهد و مقادیر چگالی جریان خوردگی حاصل

پوشش از هیدروکسید سریم سه ظرفیتی تشکیل می شود [۲۴]. انتقال بار بین پوشش و محلول خورنده هنگامیکه یک لایه مترکم و ضخیم تر روی سطح الکتروود را می پوشاند، سخت تر است. طبق واکنش های (۱) و (۲) در زیر:



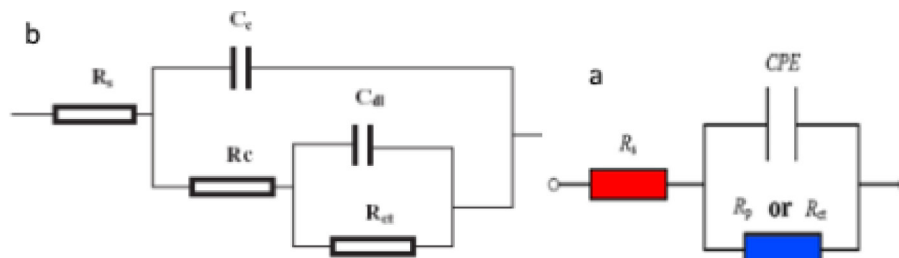
در غلظت های کمتر از ۵ گرم بر لیتر، در مناطق فعال پوشش دهی کامل رخ نمی دهد و مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. در غلظت های بالاتر از ۵ گرم بر لیتر، مقاومت پلاریزاسیون نسبت به غلظت ۵ گرم بر لیتر کمتر است. این کاهش در مقاومت به خوردگی می تواند به دلیل غیر یکنواختی ایجاد شده روی سطح پوشش توسط



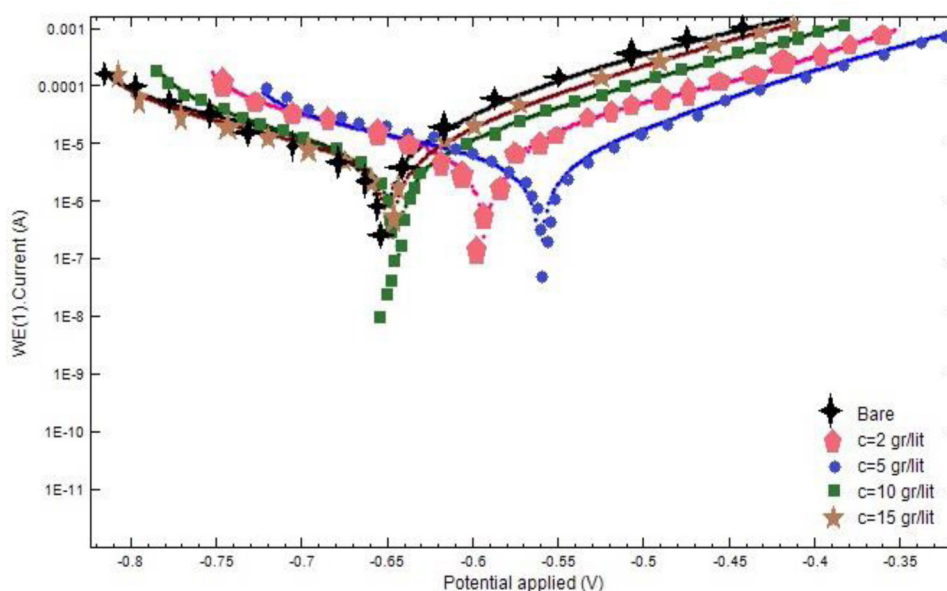
شکل ۲ - (a) منحنی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نایکوئیسست، (b) منحنی باد مربوط به غلظت های مختلف سریم (۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم بر لیتر) در زمان غوطه وری ۱۵ دقیقه، pH=۵/۵، دمای محیط).

به مقادیر مثبت تر انتقال یافته که دلیل این انتقال می تواند به تاثیر همزمان پوشش تبدیلی سریم بر واکنش های آندی و کاتدی ارتباط پیدا کند. به عبارت بهتر به مثبت تر شدن (نوبل تر شدن) پتانسیل فلز می انجامد.

از این نمودارها که به وسیله ی برون یابی تافل بدست آمد (جدول ۲)، مشاهده می شود که در غلظت ۵ گرم بر لیتر از سریم، دانسیته جریان خوردگی نسبت به غلظت های دیگر کاهش یافته و پتانسیل خوردگی



شکل ۳- مدار معادل الکتریکی به منظور شبیه سازی نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (a) تک ثابت زمانی (b) دو ثابت زمانی.



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون در غلظت های مختلف سریم کلراید (۱۵ و ۱۰ و ۵ گرم بر لیتر) در (زمان غوطه وری ۱۵ دقیقه، pH=۵/۵، دمای محیط).

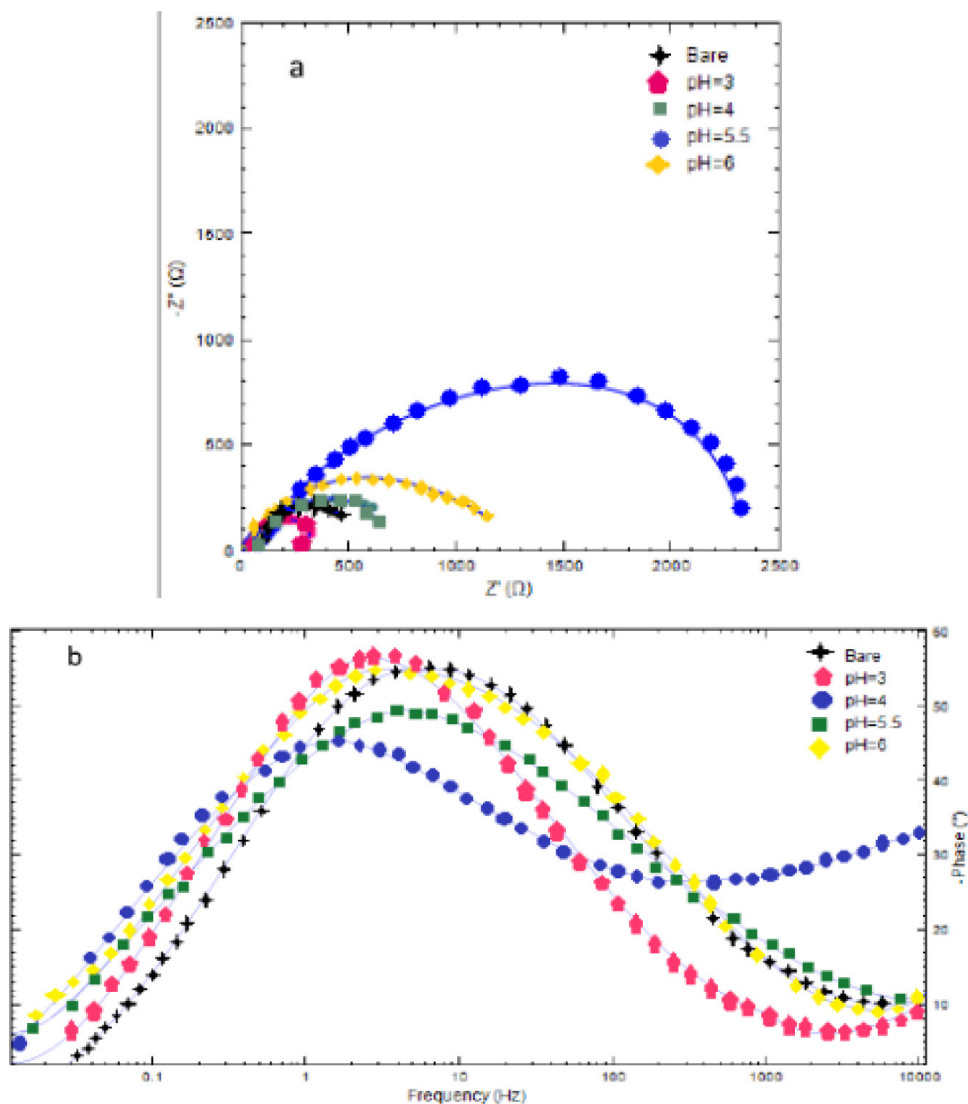
جدول ۲- نتایج حاصل از آزمون های الکتروشیمیایی طیف سنجی امپدانس و پلاریزاسیون غلظت های مختلف سریم کلراید

متغیر نمونه	پوشش R Ω/cm^2	E_{corr} mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
بدون پوشش	۵۲۰	-۶۵۴	۸/۲
۲ گرم بر لیتر	۱۴۷۰	-۵۹۵	۲/۶
۵ گرم بر لیتر	۲۴۰۰	-۵۶۰	۱/۶
۱۰ گرم بر لیتر	۱۲۵۰	-۶۴۵	۱/۸
۱۵ گرم بر لیتر	۹۵۰	-۶۴۸	۱/۵

۳-۲- تاثیر pH

از بین برود و پوشش تبدیلی سریم روی سطح رسوب نکرده و در صورت رسوب روی سطح، خورده شود [۲۹]. همانطور که از نتایج مشخص است، بهترین مقاومت به خوردگی در pH برابر با ۵/۵ به دست آمد. با توجه به شکل ۵-b، که مربوط به زاویه فازی برحسب فرکانس (بد-فاز) می باشد، می توان گفت که در بالاترین فرکانس، بیشترین زاویه فازی را نمونه با pH=۵/۵ به خود اختصاص داده است. در تحقیقات قبلی نشان داده شد که پارامتر زاویه فازی (θ -) در فرکانس های بالا می تواند بیانگر معیاری از چسبندگی پوشش یا محصولات خوردگی به سطح فلز باشد [۳۰]. پس می توان گفت در pH=۵/۵ چسبندگی پوشش به سطح فلز بیشترین مقدار بوده است.

شکل ۵-a نتایج طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش زیرکونیوم - سریم در pH های مختلف (۳، ۴، ۵/۵ و ۶) را نشان می دهد. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (۳۴۰، ۶۶۰، ۲۴۰۰ و ۱۲۰۰ Ω/cm^2) به ترتیب برای مقادیر pH (۳، ۴، ۵/۵ و ۶) بدست آمد. در واقع یک کاهش در مقاومت پلاریزاسیون می تواند به دلیل نفوذ آب و یون های خورنده در طول زمان غوطه وری باشد [۲۶-۲۷]. بعد از نفوذ آب به فیلم، یون های حاضر در الکترولیت و واکنش های شیمیایی می تواند باعث یک افت در مقاومت پلاریزاسیون پوشش شود [۲۸]. در pH=۳ که اسیدیته ی محلول افزایش می یابد، ممکن است حتی پوشش زیرکونیوم روی فولاد



شکل ۵ - (a) منحنی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نایکونئبست، (b) منحنی باد - زاویه فازی مربوط به pH های مختلف پوشش تبدیلی سریم (۳، ۴، ۵/۵ و ۶) در (غلظت سریم ۵ گرم بر لیتر، زمان غوطه وری ۱۵ دقیقه، دمای محیط).

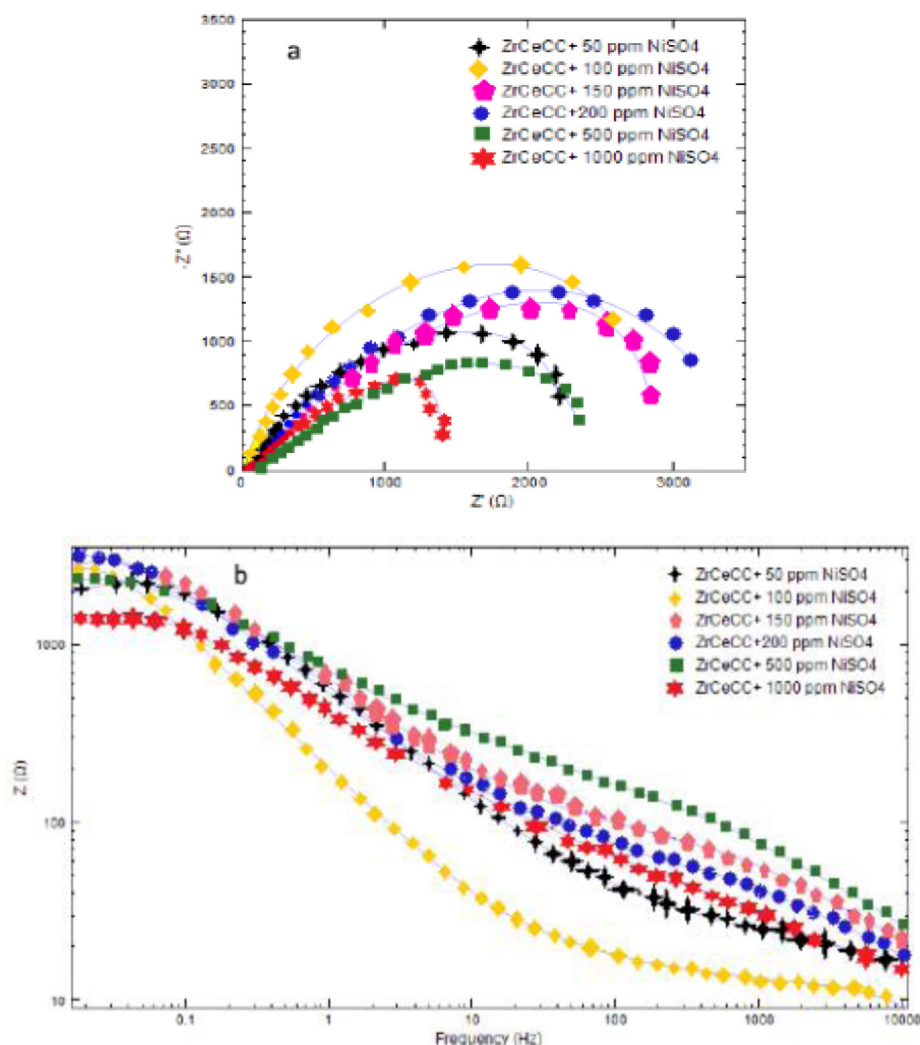
۲-۴- تاثیر افزودنی سولفات نیکل به محلول پوشش تبدیلی

زیرکونیوم-سریم

چگالی بار (بار الکتریکی بر شعاع) یک پارامتر مهم برای جذب کاتیون روی سطح است [۳۱]. سریم دانسیته بار بزرگتری (۰/۳۴ آنگستروم) در مقایسه با نیکل (۰/۳۳ آنگستروم) دارد. بنابراین تشکیل هیدروکسید سریم نسبت به تشکیل هیدروکسید نیکل محتمل تر است. با توجه به منحنی های امپدانس الکتروشیمیایی نایکوئیست و بد شکل ۶-ا و ۶-ب که بیانگر حضور دو ثابت زمانی در منحنی های باد نمونه های پوشش داده شده است (ثابت زمانی اول مربوط به مقاومت پوشش تبدیلی و ثابت زمانی دوم مربوط به مقاومت انتقال بار)، غلظت بهینه سولفات نیکل (۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) گزارش شد. بیشترین مقاومت به خوردگی پوشش در

کمترین فرکانس طبق جدول ۳ در این غلظت از سولفات نیکل بدست آمد ($2300 \Omega/\text{cm}^2$). گرچه نیکل به طور چشم گیری روی سطح رسوب نمی کند ولی در فصل مشترک، باعث یک رقابت با سریم به منظور جذب سطح شدن شده و رسوب کنترل شده ی سریم را بر روی سطح فولاد دارای پوشش زیرکونیوم، موجب می گردد.

لازم به ذکر است که با افزایش غلظت نیکل (۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و بالاتر)، رسوب نیکل بر روی سطح راحت تر و با رقابت بیشتری انجام شده و از طریق کاهش دادن رسوبات اکسید سریم در خلل و فرج پوشش زیرکونیوم، باعث افت مقاومت پلاریزاسیون پوشش، افزایش ظرفیت خازن فیلم و خازن مقاومت انتقال بار می شود (جدول ۳) که ممکن است به دلیل افزایش وزن پوشش و ایجاد



شکل ۶- منحنی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (a) نایکوئیست و (b) نمودار باد مربوط به غلظت های مختلف سولفات نیکل (۵۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm) در شرایط محلول پوشش تبدیلی سریم کلراید (غلظت ۵ گرم بر لیتر، pH=۵/۵، زمان غوطه وری ۱۵ دقیقه، دمای محیط).

مقدار n به معنای شیفیت فاز است و پدیده‌های سطحی مختلف مثل نایکنواختی سطح ناشی از زبری سطح، انحلال فلز، ناخالصی‌ها، توزیع مناطق فعال، جذب سطحی بازدارنده‌ها یا تشکیل لایه متخلخل را نشان می‌دهد [۳۲]. مطابق جدول ۳، مقدار n برای فولاد بدون پوشش بیشتر از فولاد با پوشش تبدیلی بوده که ناشی از بهبود شرایط سطحی فلز توسط پوشش تبدیلی است.

۵-۲- ریخت‌شناسی سطح و طیف‌سنجی پراکنش اشعه ایکس

تاثیر عملیات سطحی ثانویه سریم و همچنین افزودنی سولفات نیکل بر ریزساختار و مورفولوژی فولاد اصلاح سطحی شده با پوشش تبدیلی زیرکونیوم توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد که مورفولوژی آنها در ادامه آورده شده است.

ترک و تخریب پوشش باشد که در بخش بررسی مورفولوژی پوشش به آن اشاره می‌شود.

با توجه به شکل $a-v$ و $b-v$ که مربوط به منحنی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و منحنی پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش، نمونه با پوشش زیرکونیوم^۱، نمونه دارای پوشش زیرکونیوم-سریم^۲ و نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم به همراه افزودنی سولفات نیکل است، می‌توان تاثیر مثبت هر یک از این پوشش‌ها را در افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش سرعت خوردگی دریافت. همان‌گونه که در جدول ۴ آورده شده است، بیشترین مقاومت پلاریزاسیون، مثبت‌ترین پتانسیل شیمیایی و کمترین دانسیته جریان خوردگی مربوط به پوشش زیرکونیوم-سریم همراه با افزودنی سولفات نیکل می‌باشد (جدول ۴).

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی طیف‌سنجی امپدانس و پلاریزاسیون و داده‌های حاصل از مدار معادل الکتریکی غلظت‌های مختلف سولفات نیکل

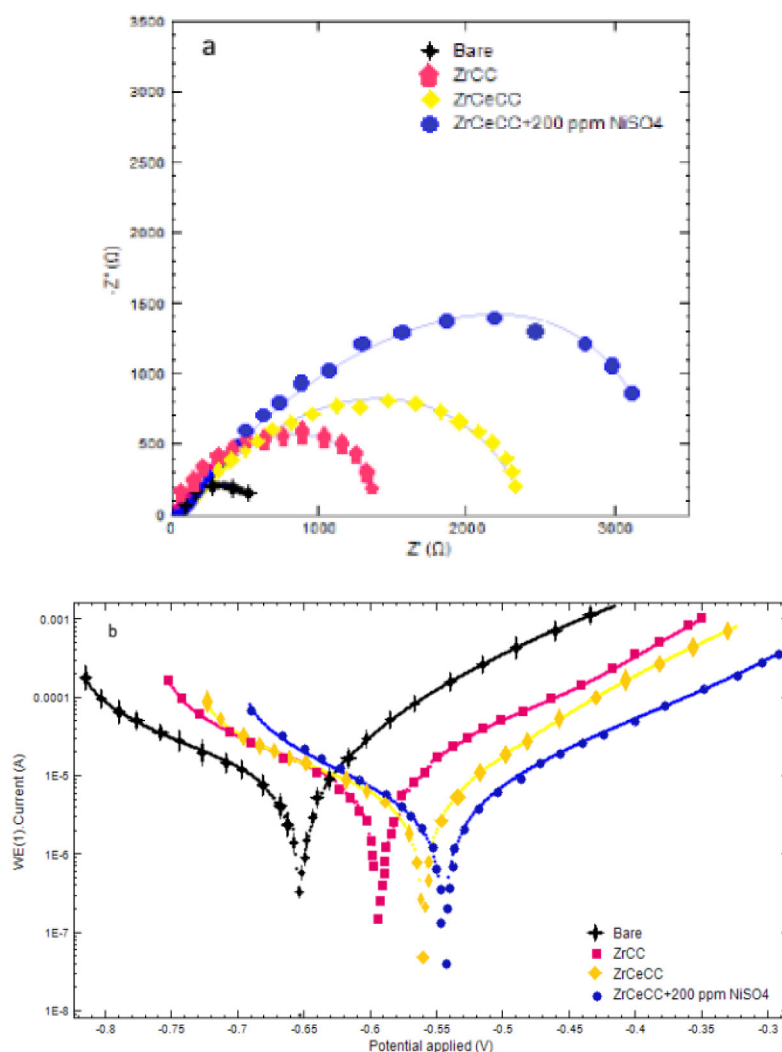
متغیر نمونه	R_s Ω/cm^2	R_c Ω/cm^2	R_{ct} Ω/cm^2	C_c $\mu\text{F cm}^{-2}$	Cdl $\mu\text{F cm}^{-2}$
۵۰ ppm Ni	۷/۵	۷۰۰	۱۶۸۰	۴۰/۳	۳۲۲
۱۰۰ ppm Ni	۶/۲	۱۰۰۰	۲۰۴۷	۹۲	۱۱۰۰
۱۵۰ ppm Ni	۱۰	۷۵۰	۲۳۵۰	۳۹/۸	۳۶۸
۲۰۰ ppm Ni	۸/۵	۱۱۰۰	۲۲۰۰	۳۰/۲	۳۹۲
۵۰۰ ppm Ni	۱۱	۶۵۰	۱۷۵۰	۵۰/۵	۴۰۲
۱۰۰۰ ppm Ni	۸/۲	۵۰۰	۱۰۰۷	۶۸/۴	۲۴۳

جدول ۴- نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی طیف‌سنجی امپدانس و پلاریزاسیون مربوط به نمونه بدون پوشش، نمونه با پوشش زیرکونیوم، نمونه زیرکونیوم-سریم و نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم-نیکل

متغیر نمونه	Y_o (μMho)	n	R_s Ω/cm^2	R_p Ω/cm^2	E_{Coor} mV	i_{Corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
بدون پوشش	۵۳۰	۰/۸۸	۷/۵	۵۲۰	-۶۵۴	۸/۲
پوشش زیرکونیوم	۴۳۲	۰/۸۲	۶/۲	۱۱۵۰	-۵۹۶	۴/۴۵
پوشش زیرکونیوم - سریم	۳۶۸	۰/۸	۱۰	۲۴۰۰	-۵۶۰	۱/۶
پوشش زیرکونیوم - سریم + سولفات نیکل	۲۸۵	۰/۷۵	۸/۵	۳۳۰۰	-۵۴۴	۱/۰۳

1- Zirconium Conversion Coating (ZrCC)

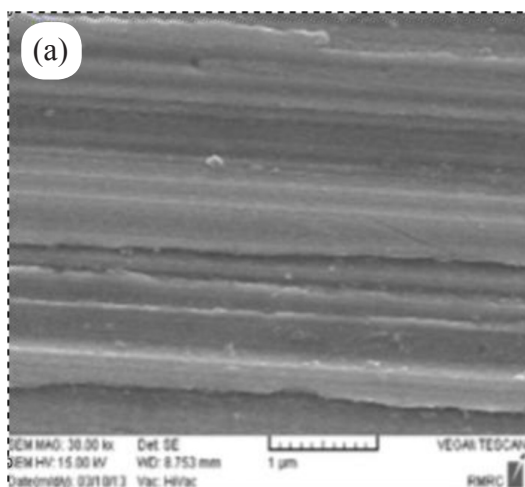
2- Zirconium-Cerium Conversion Coating (ZrCeCC)



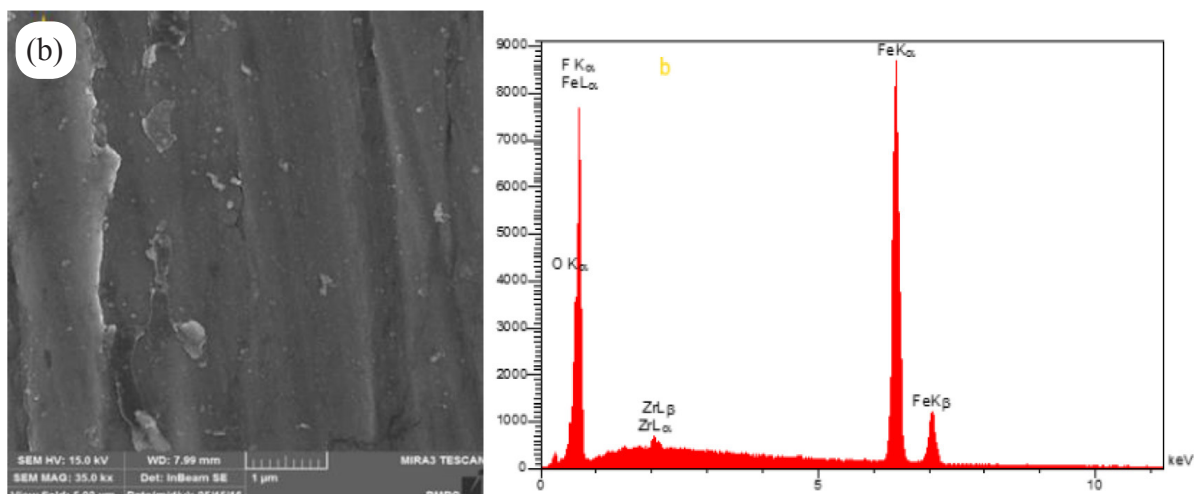
شکل ۷- (a) منحنی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نایکوئیست، (b) منحنی پلاریزاسیون مربوط به نمونه بدون پوشش، نمونه با پوشش زیرکونیوم، نمونه دارای پوشش زیرکونیوم- سریم، نمونه با پوشش زیرکونیوم- سریم به همراه افزودنی سولفات نیکل.

متراکم شدن پوشش می‌گردد. با توجه به منحنی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی که قبلاً آورده شد، مقاومت پوشش به طور چشمگیری افزایش یافت. با افزودن سولفات نیکل به مقدار ۲۰۰ ppm (تصویر d)، تراکم پوشش بیشتر شده و سریم به راحتی و به صورت رقابتی با نیکل روی سطح رسوب می‌کند که بر اساس آنالیز عنصری طیف سنجی پراکنش انرژی، درصد وزنی سریم و نیکل طبق جدول ۵ به ترتیب ۱/۸۹ و ۰/۲۴ بدست آمد. آنالیز عنصری تصویر (e) در جدول ۶ که مربوط به نمونه دارای ۱۰۰۰ ppm نیکل است، رسوب نیکل با درصد وزنی ۴/۳۴ را بر روی سطح اثبات می‌کند که افزایش وزن و تنش داخلی پوشش را در پی دارد و پوششی با ساختار ترک دار ایجاد می‌کند.

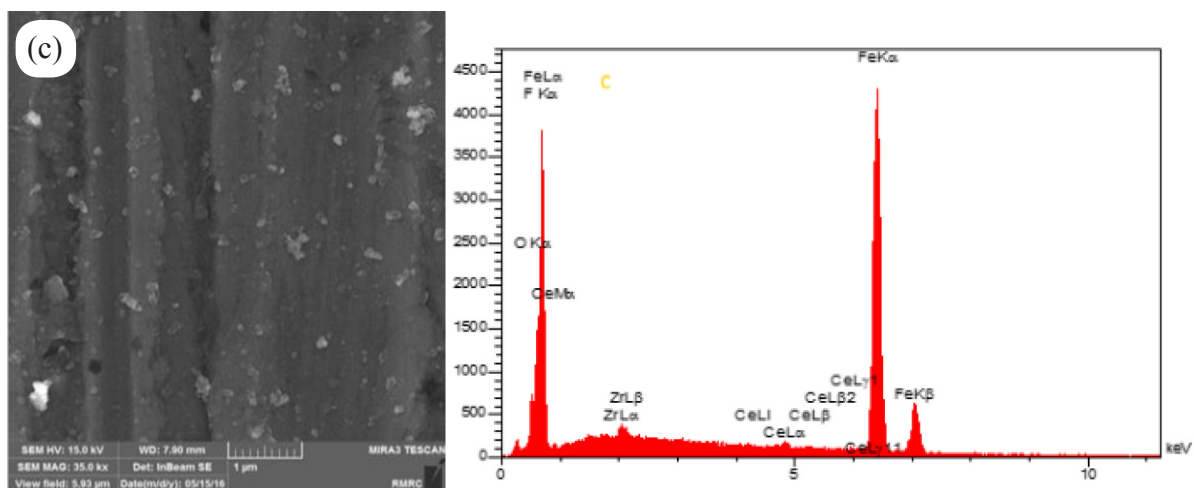
همان گونه که از تصاویر شکل ۸ مشخص است، در نمونه بدون پوشش (تصویر a)، شیارهای تیره و روشن موازی ناشی از مرحله آماده سازی مکانیکی مشخص است. در نمونه با پوشش زیرکونیوم، این شیارها چندان محسوس نیست و تجمعاتی بر روی سطح مشاهده می‌گردد (تصویر b). با انجام عملیات سطحی ثانویه سریم (تصویر c)، پوشش دهی بهتری روی سطح فولاد اصلاح شده با زیرکونیوم انجام شده است. در واقع با انجام عملیات سطحی ثانویه مورفولوژی پوشش با سریم کلراید به طور قابل توجهی تغییر می‌کند. یون‌های سریم روی منافذ پوشش تبدیلی زیرکونیوم را پر کردند و همچنین مناطق خالی از پوشش تبدیلی زیرکونیوم را پوشش دادند. این امر موجب افزایش دانسیته و



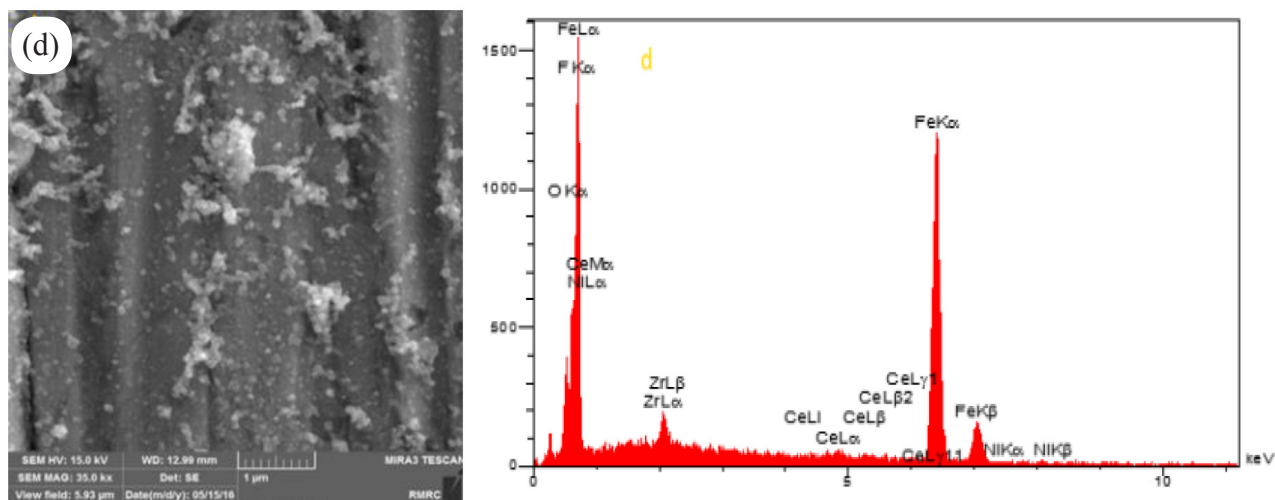
شکل ۸ - (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراکنش انرژی نمونه بدون پوشش در بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر.



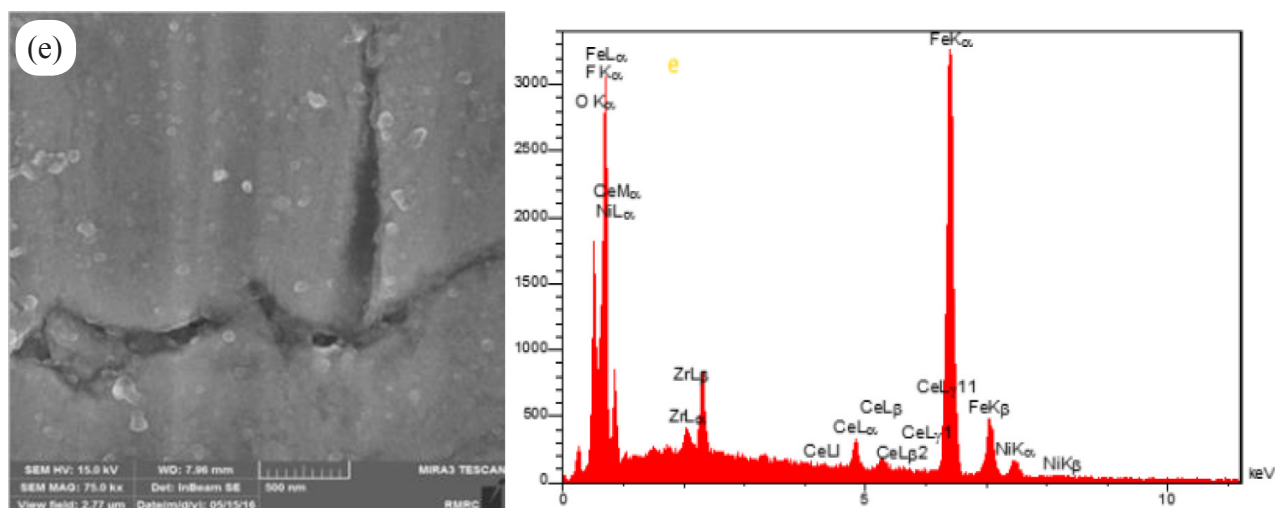
شکل ۸ - (b) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراکنش انرژی نمونه با پوشش زیرکونیوم در شرایط $\text{pH}=4$ ، دمای 25°C و غلظت ۰/۱ مول بر لیتر به مدت ۹۰ ثانیه در بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر.



شکل ۸ - (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراکنش انرژی نمونه با پوشش زیرکونیوم - سریم در شرایط محلول تبدیلی سریم با $\text{pH}=5/5$ ، دمای 25°C و غلظت ۵ گرم بر لیتر به مدت ۱۵ دقیقه در بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر.



شکل ۸ - d) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراکنش انرژی نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم + ۲۰۰ ppm نیکل در شرایط محلول تبدیلی سریم با pH=۵/۵، دمای ۲۵°C و غلظت ۵ گرم بر لیتر به مدت ۱۵ دقیقه در بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر.



شکل ۸ - e) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنجی پراکنش انرژی نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم + ۱۰۰۰ ppm نیکل در شرایط محلول تبدیلی سریم با pH=۵/۵، دمای ۲۵°C و غلظت ۵ گرم بر لیتر به مدت ۱۵ دقیقه در بزرگنمایی ۳۵۰۰۰ برابر

شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و آنالیز طیف سنجی پراکنش انرژی (a) مربوط به نمونه بدون پوشش، (b) نمونه با پوشش زیرکونیوم، (c) نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم، (d) نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم-نیکل (۲۰۰ ppm) و (e) نمونه با پوشش زیرکونیوم-سریم-نیکل (۱۰۰۰ ppm).

جدول ۵ - نتایج حاصل از آنالیز عنصری پراکنش (ZrCeCC + Ni (۲۰۰ ppm)

عنصر	O	F	Fe	Ni	Zr	Ce
درصد وزنی	۱۱/۲۱	۰/۰۰	۸۲/۵۵	۰/۲۴	۴/۱۲	۱/۸۹

جدول ۶ - نتایج حاصل از آنالیز عنصری پراکنش (ZrCeCC + Ni (۱۰۰۰ ppm)

عنصر	O	F	Fe	Ni	Zr	Ce
درصد وزنی	۱۷/۴۴	۱/۴۶	۶۸/۱۷	۴/۳۴	۱/۹۶	۶/۶۴

نتیجه گیری

با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون می‌توان نتیجه گرفت که یون سریم تاثیر بسزایی در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی هگزافلوئوروزیرکونیک اسید دارد. نتایج حاصل شده از آزمون پلاریزاسیون بیانگر کاهش دانسیته جریان خوردگی از $8/22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای فولاد بدون پوشش به $1/6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ برای فولاد اصلاح شده با پوشش تبدیلی زیرکونیوم-سریم و در نتیجه کاهش سرعت خوردگی است. هم‌چنین نتایج از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تاییدی بر آزمون پلاریزاسیون بود (افزایش مقاومت به خوردگی از $520 \Omega/\text{cm}^2$ به $2400 \Omega/\text{cm}^2$). علاوه تاثیر پارامترهای مختلف زمان غوطه وری، غلظت نمک سریم و pH (در دمای محیط) در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش بررسی شد. مقادیر بهینه محلول پوشش تبدیلی سریم گزارش شدند (زمان غوطه‌وری ۱۵ دقیقه، غلظت سریم ۵ گرم برلیتر، $\text{pH}=5/5$). تاثیر چشم گیر افزودن سولفات نیکل در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش بررسی شد. نتایج حاکی از آن بود که افزودن سولفات نیکل تا حد معینی (200 ppm) به محلول پوشش تبدیلی سریم باعث کاهش شدید در دانسیته جریان خوردگی تا $1/03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ و افزایش مقاومت به خوردگی شد ($3300 \Omega/\text{cm}^2$). هم‌چنین طبق نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، اصلاح سطحی ثانویه فولاد دارای پوشش زیرکونیوم توسط سریم و سپس افزودن سولفات نیکل باعث پوشش دهی بهتر و یکنواخت تر شد.

مراجع

- [1] Eppensteiner F, Jenkins M, Metal Finishing, Metal Finishing Magazin.
- [2] Ramezanzadeh B, and M. Attar. "Effects of Co (II) and Ni (II) on the Surface Morphology and Anticorrosion Performance of the Steel Samples Pretreated by Cr (III) Conversion Coating." Corrosion, The Journal of Science and Engineering Vol. 68, No. 1, 2012.
- [3] Zin I, Lyon S, Pokhmurskii V, Corrosion Science, 2003.
- [4] Li G, et al. "A black Phosphate Coating for C1008 Steel." Surface and Coatings Technology Vol. 176, No. 2, 2004.
- [5] Jegannathan S, et al. "Formation of Zinc Phosphate Coating by Anodic Electrochemical Treatment." Surface and Coatings Technology Vol. 200, No. 20, 2006.
- [6] Correll D, "The role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review." Journal of Environmental Quality Vol. 27, No. 2, 1998.
- [7] Narayanan, T. S. "Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings-a Aevuew." Rev. Adv. Mater. Sci 9.2005.
- [8] Wen N, et al. "Structures and Characteristics of Cr (III)-Based Conversion Coatings on Electrogalvanized Steels." Surface and Coatings Technology Vol. 203, No. 3, 2008.
- [9] Treacy G, Wilcox G, Richardson M, Journal of Applied Electrochemistry, 29.
- [10] Montemor, M., et al. "Composition and Corrosion Behaviour of Galvanised Steel Treated With Rare-earth Salts: the Effect of the Cation." Progress in Organic Coatings Vol. 44, No. 2, 2002.
- [11] Creus, J., et al. "Synthesis and Characterisation of Thin Cerium Oxide Coatings Elaborated by Cathodic Electrolytic Deposition on Steel Substrate." Surface and Coatings Technology Vol. 200, No. 14, 2006.
- [12] Montemor, M., et al. "Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modified With CeO_2 Nanoparticles." Electrochimica Acta Vol. 54, No. 22, 2009.
- [13] Hara, M., et al. "Corrosion Protection Property of Colloidal Silicate Film on Galvanized Steel." Surface and Coatings Technology, 2003.
- [14] Song Y and F. Mansfeld. "Development of a Molybdate-Phosphate-Silane-Silicate (MPSS) Coating Process for Electrogalvanized Steel." Corrosion Science Vol. 48, No. 1, 2006.

- [15] Mansfeld F, Shih H, Proceeding of the Conference on 11th International Corrosion Congress, Florence, Italy, 1990.
- [16] Zhu, D. and W.J.van Ooij. "Enhanced Corrosion Resistance of AA2024-T3 and hot-dip Galvanized Steel Using a Mixture of Bis-[triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide and Bis-[trimethoxysilylpropyl] Amine." *Electrochimica Acta* Vol. 49, No. 7, 2004.
- [17] Gusmano, G., et al. "Zirconia Primers for Corrosion Resistant Coatings." *Surface and Coating Technology* Vol. 201, No.12, 2007.
- [18] Fedrizzi, L., et al. "The use of Electrochemical Techniques to Study the Corrosion Behaviour of Organic Coatings on Steel Pretreated With Sol-gel Zirconia Films." *Electrochimica Acta* Vol. 46, No. 24, 2001.
- [19] Mohammadloo, H. E., et al. "Nano-ceramic Hexafluorozirconic Acid Based Conversion Thin Film: Surface Characterization and Electrochemical Study." *Surface and Coatings Technology* 206(19).2012.
- [20] Mohammadloo, H.e., et al. "The Effect of Solution Temperature and pH on Corrosion Performance and Morphology of Nanoceramic-based Conversion Thin Film." *Materials and Corrosion* Vol. 64, No. 6, 2013.
- [21] Ramezanzadeh, B., et al. "Corrosion Performance of a Hot-dip Galvanized Steel Treated by Different Kinds of Conversion Coatings." *Surface and Coatings Technology* Vol. 205, No. 3, 2010.
- [22] Mahdavian, M. and M. Attar. "Electrochemical Behavior of Some Transition Metal Acetylacetonate Complexes as Corrosion Inhibitors for Mild steel." *Corrosion Science* Vol. 51, No. 2, 2009.
- [23] Guan, y., et al. "Novel Ti/Zr Based Non-Chromium Chemical Conversion Coating for the Corrosion Protection of Electrogalvanized Steel." *International Journal of Electrochemical Science*. 2011.
- [24] Yoganandan, G., et al. "Evaluation of Corrosion Resistance and Self-healing Behavior of Zirconium-cerium Conversion Coating Developed on AA2024 alloy." *Surface and Coating Technology* 270. 2015.
- [25] Mohammadloo, H.E. et al. "A Comprehensive Study of the Green hexafluorozirconic Acid-based Conversion Coating." *Progress in Organic Coating* Vol. 77, No. 2, 2014.
- [26] Thomas, N. L. "The barrier Properties of Paint Coatings." *Progress in Organic Coatings* Vol. 19, No. 2, 1991.
- [27] Macdonald, J. R. and E. Barsoukov. "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications." 2005.
- [28] Chang, Y.T., et al. "the Effects of Immersion Time on Morphology and Electrochemical Properties of the Cr(III)-based Conversion on Zinc Coated Steel Surface." *Corrosion Science* Vol. 50, No. 12, 2008.[30]
- [۲۹] سرایو، محدثه؛ "بررسی اثر pH محلول بر ویژگی‌های پوشش تبدیلی بر پایه زیرکونیوم بر روی زمینه فولاد گالوانیزه." نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین. ۱۳۹۲. ۶.
- [30] M. Mahdavian, M.M. Attar, *Corros.* Vol. 51, Pp. 409–414, 2009.
- [31] Chang, y.T., et al. "the Effects of Immersion Time on Morphology and Electrochemical Properties of the Cr(III)-based Conversion on Zinc Coated Steel Surface." *Corrosion Science* Vol. 50, No. 12, 2008.
- [32] Mohammad Hosseini, R., et al. "The Effect of Mn Ion or Zr Conversion Coating Properties: Corrosion Resistance, Morphology and Composition of Coating." *Iranian Corrosion Association*. No 2, 2013.
- [33] Mohammad Hosseini, R., et al. "The Effect of Mn ion or Zr Conversion Coating Properties: Corrosion Resistance, Morphology and Composition of Coating." *Iranian Corrosion Association*. No 2, 2013.