

بررسی خواص ضد خوردگی و چسبندگی پوشش تبدیلی چندکاتیونی نوین اعمال شده بر روی زمینه فولادی

حسین عیوض محمدلو^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}، بیتا پناهی^۳

۱ استادیار، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: علی اصغر سرابی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۵

چکیده

پوشش‌های تبدیلی یکی از روش‌های موثر جهت بهبود چسبندگی پوشش‌های آلی به سطح فلزات و در نهایت افزایش مقاومت در برابر خوردگی کل سیستم می‌باشند. در پژوهش حاضر، یک پوشش تبدیلی چند کاتیونی تشکیل شده از منابعی مانند هگزا فلوروتیتانیک اسید، سدیم مولیبدات، فیتیک اسید و نیکل سولفات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون نشان داد که در حضور سدیم مولیبدات پوشش تبدیلی تشکیل شده مقاومت پلاریزاسیون بالایی ندارد و دلیل این امر توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد و تصاویر نشان دادند که در حضور سدیم مولیبدات میکروترک‌های زیادی بر روی سطح نمایان هستند. بعد از بهینه‌سازی پوشش تبدیلی چند کاتیونی، پوشش اپوکسی بر روی سطح فولاد بدون آماده‌سازی و فولاد آماده‌سازی شده با پوشش تبدیلی چند کاتیونی اعمال شد. نتایج آزمون چسبندگی و مه نمکی نشان دادند که پوشش تبدیلی چند کاتیونی باعث افزایش چسبندگی اپوکسی به سطح فولاد و در نتیجه افزایش مقاومت در برابر خوردگی کل سیستم شده است.

کلیدواژه: پوشش تبدیلی؛ چسبندگی؛ خوردگی؛ امپدانس؛ پلاریزاسیون؛ FE-SEM

Investigation the Anti-Corrosion and Adhesion Properties of Novel Multi-Cationic Conversion Coating Applied on Steel Substrate

H. Eivaz Mohammadloo¹, A. A. Sarabi^{2*}, B. Panahi³

¹ Assistant Professor, Color, Resin & Surface Coatings Dept., Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

² Associate Professor, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

³ MSc Student, Polymer and Color Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2019, 07, 23 **Acceptance:** 2019, 10, 17

Abstract

Conversion Coatings are one of the effective ways for improving adhesion of organic coatings to metallic substrates and consequently increasing anti-corrosion performance of a fully coated system. In the current research, multi-cationic conversion coating formed from sources such as hexafluorotitanic acid, sodium molybdate, phytic acid and nickel sulphate was studied and investigated. Results obtained from electrochemical impedance spectroscopy and polarization revealed that conversion coating which formed in the presence of sodium molybdate has not appropriate polarization resistance and the reason for this weak performance investigated by field emission scanning electron microscope. Obtained results showed that in the presence of sodium molybdate, there were abundant micro-cracks on the surface of the coating. After optimizing the multi-cationic conversion coating, an epoxy coating applied on the surface of bare steel and conversion coated one. The results obtained from adhesion and salt-spray tests indicated that the multi-cationic conversion coating causes improvement in adhesion strength of epoxy coating to steel substrate and finally increased the anti-corrosion performance of the system.

Keywords: Conversion coating; Adhesion; Corrosion; Impedance; Polarization; FE-SEM

۱- مقدمه

امروزه بحث خوردگی فلزات به علت هزینه‌های بسیار زیاد مالی و بعضاً جانی، شدیداً مورد توجه محققین علوم مختلف قرار گرفته است. راه‌های متنوعی برای حفاظت از خوردگی فلزات وجود دارد مانند استفاده از پوشش‌های آلی، پوشش‌های فلزی، استفاده از بازدارنده‌ها، حفاظت‌های آندی و کاتدی و موارد دیگر [۱-۳]. یکی از روش‌های اصلاح فیزیکی و شیمیایی سطح فلزات، بهره بردن از پوشش‌های تبدیلی می‌باشد [۴]. پوشش‌های تبدیلی معمولاً از طریق تغییرات در زبری و ریخت‌شناسی سطح و هم‌چنین رسوب لایه‌های بسیار نازک که می‌توانند توانایی تشکیل پیوند با پوشش آلی داشته باشند، سبب بهبود در چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی یک سامانه پوششی می‌شوند [۵، ۶]. پوشش‌های تبدیلی کروماته و فسفات‌ها به دلیل ایجاد لایه‌ای مناسب جهت بهبود چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی پرکاربردترین و رایج‌ترین پوشش‌های تبدیلی هستند [۷، ۸]. اما امروزه به دلیل مشکلات مربوط به این دو سیستم پوشش تبدیلی، محدودیت‌های زیادی برای استفاده از آن‌ها وضع شده است. مشکل اصلی پوشش کروماته بحث سمی بودن ترکیبات کروم و آسیب رساندن ترکیبات محلول در آب آن‌ها به موجودات زنده می‌باشد [۹-۱۱]. هم‌چنین پوشش فسفات‌ها معمولاً در دمای بالاتر از محیط می‌تواند به خوبی تشکیل پوشش دهد که این امر نیازمند هزینه انرژی جهت افزایش دمای آب می‌باشد [۱۲-۱۵]. از دیگر مشکلات پوشش تبدیلی فسفات‌ها حضور یون فسفر می‌باشد که در نتیجه پساب‌های آن سبب پدیده یوتریفیکاسیون می‌شوند. شایان ذکر است که یکی از چالش‌های پوشش تبدیلی فسفات‌ها مربوط به لجن‌هایی است که در تانک‌های مورد استفاده از این پوشش بعد از استفاده شکل می‌گیرد و نیازمند هزینه زیاد جهت تمیز کردن و لجن‌زدایی است [۱۶-۱۹]. در همین راستا در دهه‌های اخیر مطالعات فراوانی بر روی پوشش‌های تبدیلی جایگزین فسفات‌ها و کروماته انجام شده است. به عنوان مثال مطالعات زیادی بر روی پوشش‌های تبدیلی بر پایه تیتانیوم [۲۰-۲۲]، زیرکونیوم [۲۳-۲۶]، وانادیوم [۲۷-۲۹] و سریوم [۳۰-۳۲] و دیگر مواد انجام شده است. عیوض محمدلو و همکاران [۳۳] با مطالعه بر روی

پوشش تبدیلی بر پایه تیتانیوم اعمال شده بر روی سطح فولاد نشان دادند که این پوشش تبدیلی وقتی در حضور نیکل سولفات تقویت می‌شود مقاومت در برابر خوردگی پوشش تبدیلی از نقطه نظر مقاومت پلاریزاسیون بدست‌آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و دانسته جریان بدست‌آمده از آزمون پلاریزاسیون، افزایش می‌یابد. با نگاهی بر مطالعات انجام‌شده مشخص می‌گردد که حضور همزمان چندین اصلاح‌کننده آلی و معدنی و بررسی دقیق اثر آن‌ها بر ریزساختار سطح، تشکیل فیلم و مقاومت در برابر خوردگی تا کنون بر روی زمینه فولادی انجام نشده است.

در این پژوهش برای اولین بار دو پوشش تبدیلی چند کاتیونی بر روی سطح فولاد اعمال شد و خواص سطحی آن توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، خواص الکتروشیمیایی توسط آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون جریان مستقیم مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بعد از بررسی پوشش‌های تبدیلی، پوشش اپوکسی بر روی نمونه با خواص بهتر اعمال شد و تعامل پوشش تبدیلی با پوشش آلی با توجه به آزمون‌های چسبندگی Pull-Off و مه نمکی ارزیابی شد. مزیت این سیستم پیشنهادی، زیست‌سازگاری و عدم حضور کروم و هم‌چنین عملکرد در دمای محیط می‌باشد و اینکه حضور افزودنی‌ها و کاتیون‌های موجود در سیستم سبب رسوب بهتر پوشش و از آن مهم‌تر، افزایش چسبندگی به پوشش آلی می‌شوند.

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- تهیه مواد و پوشش تبدیلی

فیلم پوشش تبدیلی بر روی ورقه‌های فولاد نورد سرد (CRS) با ابعاد ۲۰ میلی‌متر در ۴۰ میلی‌متر و ضخامت ۰/۷ میلی‌متر اعمال شد. زیرآیند فلزی از کمپانی دنگبو کره جنوبی تهیه شده است. ترکیب عنصری زیرآیند در جدول ۱ آورده شده است. قبل از اعمال نمونه‌های فولادی با کاغذهای کاربید سیلیسیم با درجات ۴۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ صیقل داده شدند. در محلول ۱۰ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید (تهیه شده از مرک) در دمای °C ۶۰-۷۰

چربی گیری و سپس با آب مقطر شسته شدند. پس از آن نمونه‌ها با استون و دوباره با آب مقطر شسته شدند. سپس در محلول پوشش تبدیلی چند کاتیونی در دمای محیط (25 ± 2) درجه سانتی گراد) غوطه‌ور شدند. مشخصات محلول چند کاتیونی عبارت است از:

- هگزا فلورو تیتانیک اسید (سیگما آلدریچ) = ۱ گرم بر لیتر

- فیتیک اسید، سدیم مولیدات و نیکل سولفات (سیگما آلدریچ) = ۰/۱ گرم بر لیتر

- pH محلول = ۲

- زمان‌های غوطه‌وری = ۱، ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه
عملکرد پوشش یک بار در حضور مولیدات (محلول شماره ۱) و یک بار بدون حضور مولیدات (محلول شماره ۲) بررسی شد. pH محلول‌ها با افزودن سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک (تهیه شده از شرکت مرک) تنظیم شد. بعد از هر عملیات اصلاح سطحی، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در آون در دمای 40°C خشک شدند. تمامی محلول‌های پوشش تبدیلی با آب مقطر تهیه شدند. نمونه‌ها قبل از هر آزمون در دسیکاتور نگه‌داری شدند تا کاملاً خشک شده و رطوبت آنها از بین برود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد نورد سرد

عنصر	Fe	C	Mn	P	S	Al
درصد وزنی	باقی‌مانده	۰/۰۰۲	۰/۰۴	۰/۰۰۹	۰/۰۰۶	۰/۰۳

دستگاه Autolab PGSTAT 302 N انجام شد و نتایج توسط نرم‌افزار نوا تحلیل شد. جهت کنترل تکرارپذیری هر آزمون سه بار تکرار شد. جهت انجام آزمون مه نمکی، نمونه‌های فولادی (با و بدون پوشش تبدیلی) پوشش داده شده با پوشش آلی مطابق روش ارائه شده در استاندارد ASTM B 117 در کابین آزمون مه نمکی مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت نمک سدیم کلراید در این آزمون ۵ درصد وزنی می‌باشد. دمای آزمون در محدوده ۳۵ درجه سانتی گراد کنترل شد. بعد از قرارگیری نمونه‌ها در معرض آزمون به مدت ۵۰۴ ساعت از سطح نمونه‌ها توسط دوربین دیجیتال تصویر گرفته شد.

۲-۳- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

ریخت‌شناسی سطوح فولادی پوشش شده و نشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (TESCAN, Model VEGAII, Czech Republic) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۴- آزمون چسبندگی

آزمون pull-off جهت بررسی چسبندگی پوشش‌های آلی بر روی سطوح ورق‌های فلزی همراه با پوشش تبدیلی یا بدون آن استفاده شده که با استاندارد ASTM D4541 از تست کننده چسبندگی DEFELSKO استفاده گردید.

۲-۲- آزمون‌های بررسی خوردگی

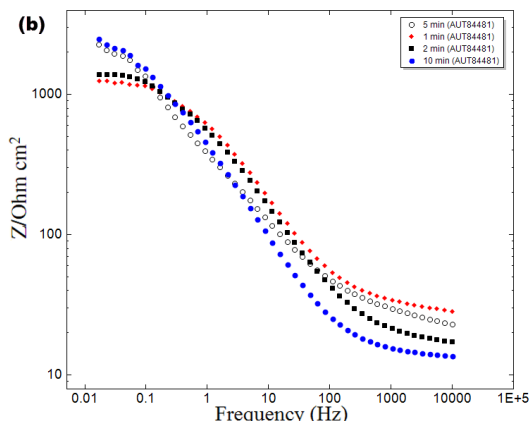
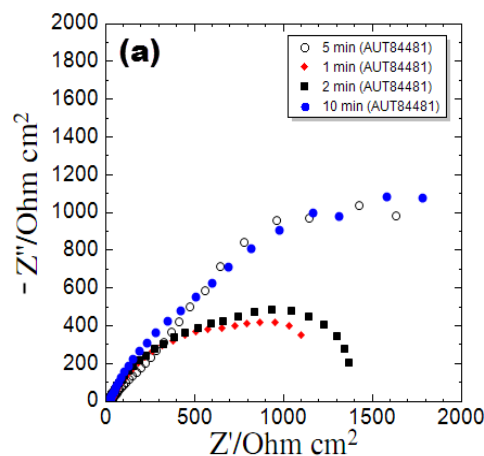
آزمون‌های خوردگی نمونه‌های فولادی پوشش شده و فولاد بدون پوشش توسط منحنی‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکترو شیمیایی ارزیابی شد. کلیه آزمون‌ها در یک سامانه سه الکترودی که در آن پلاتین به عنوان الکترود کمکی، نمونه پوشش شده به عنوان الکترود کار و الکترود نقره/نقره کلراید به عنوان الکترود مرجع هستند و در سل الکتروشیمیایی و در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی بر مساحت ۱ سانتی متر مربع از هر نمونه انجام شد و بقیه سطح آن توسط مخلوط مذاب موم زنبور عسل و رزین کلو فونی پوشانده شد. آزمون‌های پلاریزاسیون برای بررسی چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش تبدیلی به کار می‌روند. ولتاژ در محدوده ± 400 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز رویش شد و سرعت اسکن ۰/۰۱ ولت بر ثانیه بود. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون‌یابی تافل اطراف پتانسیل مدار باز به دست آمد. اندازه‌گیری‌های امپدانس الکترو شیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۰/۰۱ هرتز انجام شد. دامنه اختلاف پتانسیل متناوب اعمالی ۱۰ میلی‌ولت بالاتر و پایین از پتانسیل مدار باز بود. آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی توسط

۳- نتایج و بحث

در پژوهش‌های قبلی با بررسی حضور افزودنی‌هایی مانند مولیبدنوم، نیکل [۳۳] و فیتیک اسید [۳۴] در محلول پوشش تبدیلی بر پایه‌ی تیتانیوم مشخص شد که این افزودنی‌ها در غلظت و زمان غوطه‌وری مشخصی می‌توانند خواص الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش را تحت تاثیر قرار دهند. تا به اینجا تنها حضور نیکل سولفات توانست عملکرد پوشش تبدیلی را در بحث مقاومت به خوردگی افزایش دهد. در پژوهش حاضر، محلولی در حضور تیتانیوم و دیگر کاتیون‌ها ساخته شد و عملکرد الکتروشیمیایی و چسبندگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

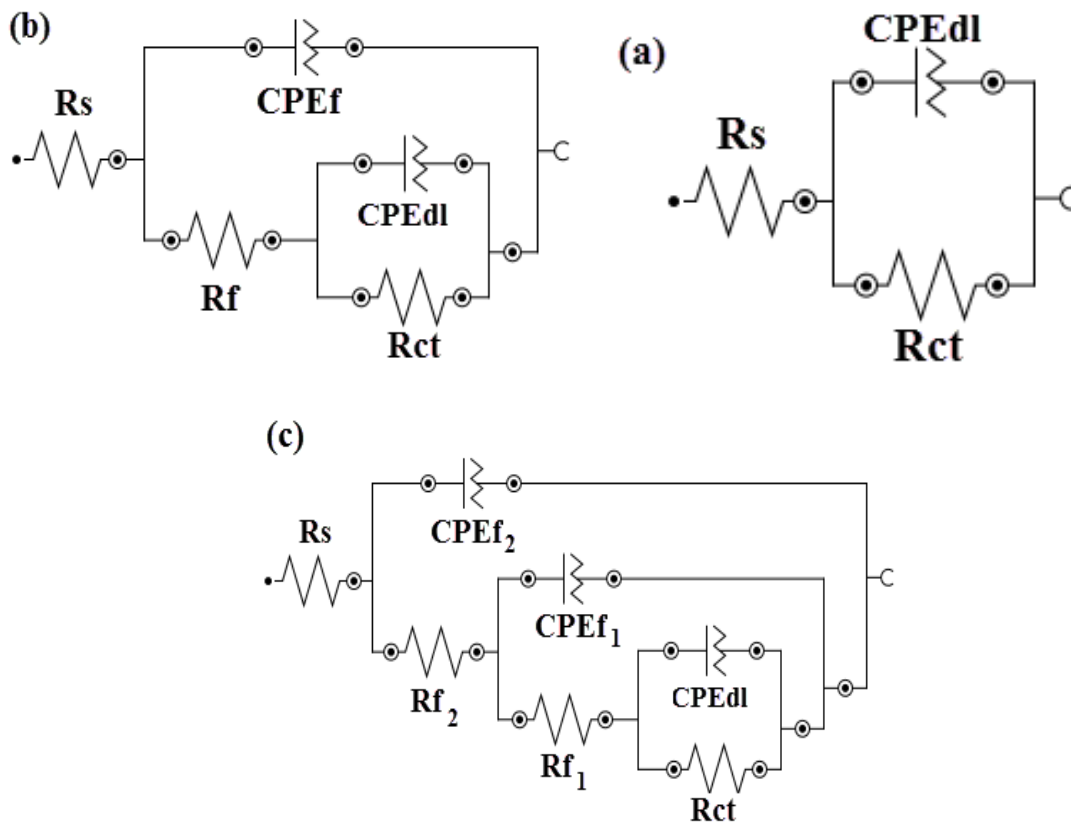
۳-۱- بررسی خواص الکتروشیمیایی

شکل ۱ منحنی‌های نایکویست و مدول امپدانس به‌دست‌آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای زمان‌های غوطه‌وری مختلف نمونه فولادی در محلول چند کاتیونی شماره ۱ پوشش تبدیلی در حضور مولیدات نشان می‌دهد.

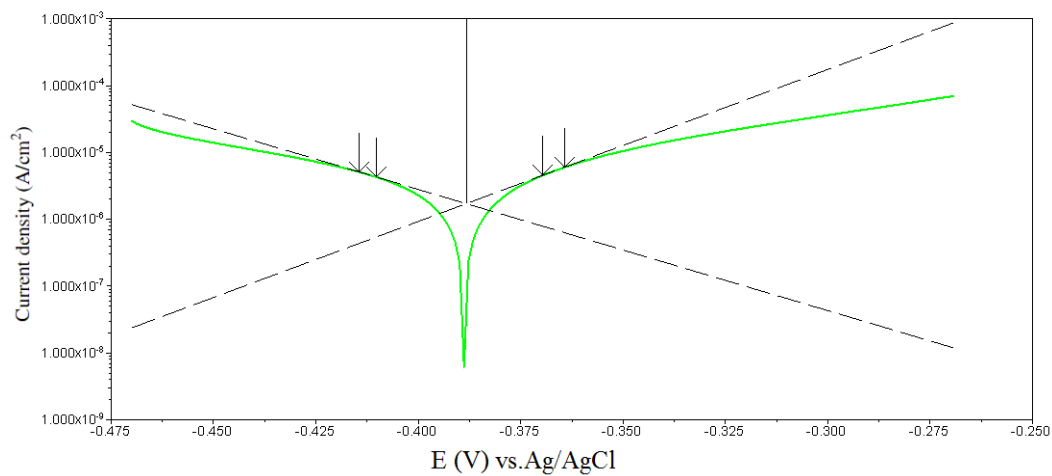


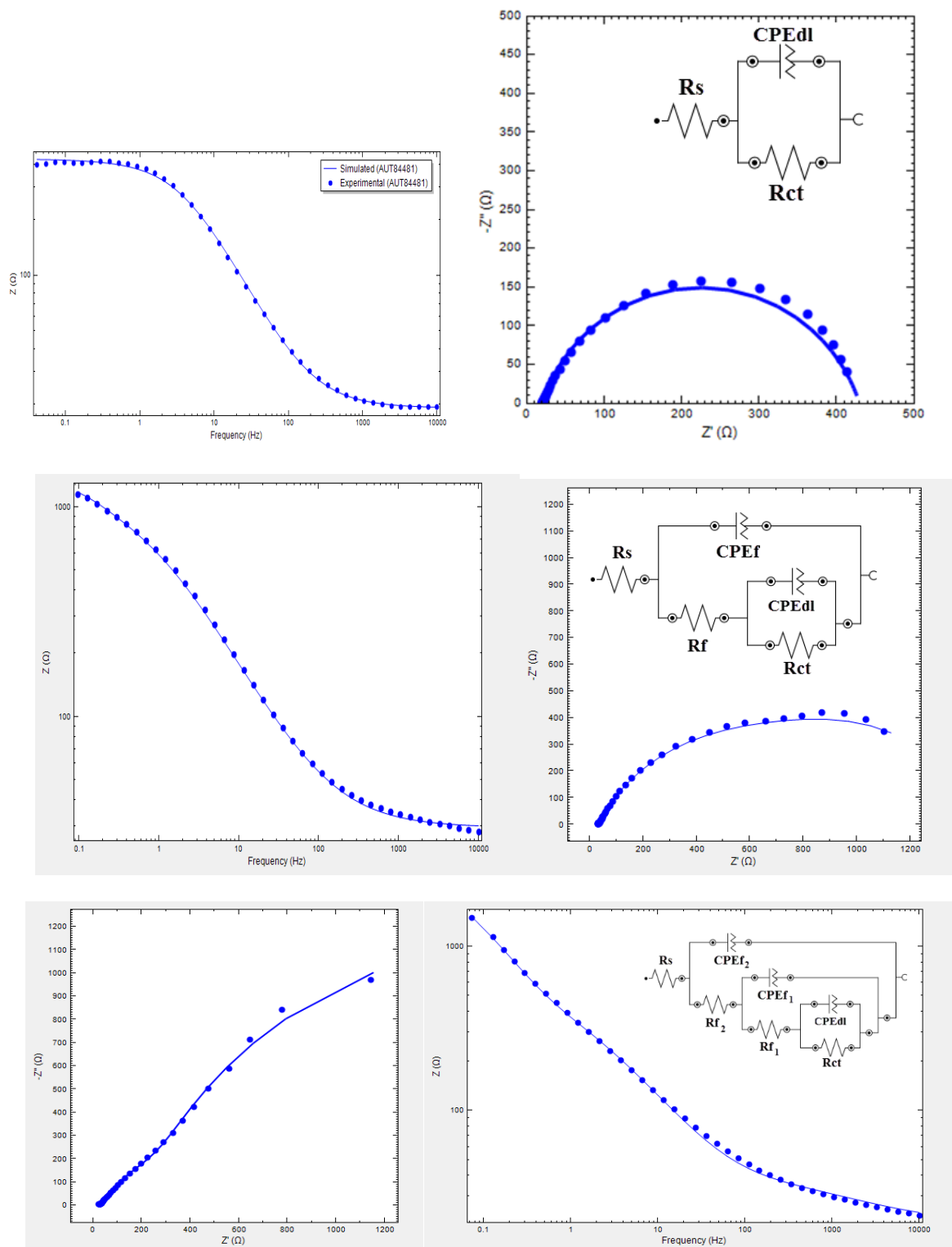
شکل ۱ - منحنی‌های نایکویست (a) و مدول امپدانس (b) برای نمونه‌های با زمان غوطه‌وری مختلف در محلول پوشش تبدیلی چند کاتیونی شماره ۱

با افزایش زمان غوطه‌وری، قطر معادل منحنی‌ها بزرگ‌تر می‌شود و در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه از غوطه‌وری، مقاومت پلاریزاسیون به ترتیب ۲۹۵۰ و ۳۳۱۲ اهم سانتی‌متر مربع به دست می‌آید. رفتار منحنی‌های نایکویست به وضوح حضور دو ثابت زمانی را برای زمان‌های ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه نشان می‌دهد که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل پوششی با ضخامت‌های بالاتر از پوشش تبدیلی تیتانیومی باشد (در حالت تک ثابتی به علت ضخامت بسیار پایین پوشش تبدیلی و عدم تفکیک مقاومت آن از مقاومت انتقال بار، فقط مقاومت انتقال بار در نظر گرفته می‌شود [۳۵]). داده‌های استخراج‌شده بعد از برازش منحنی‌ها با مدارهای معادل شکل ۲ در جدول ۲ گزارش شده‌اند. در میان نمونه‌ها نمونه بدون پوشش از رفتار مدار معادل تک ثابتی پیروی می‌کند، نمونه‌های ۵ و ۱۰ دقیقه محلول شماره ۱، نمونه‌های ۱ و ۲ دقیقه محلول شماره ۲ با مدار سه ثابت زمانی برازش شده‌اند و بقیه نمونه‌ها با استفاده از مدار با دو ثابت زمانی شبیه‌سازی شده‌اند. درصد خطای برازش برای همه نمونه‌ها زیر ۳ درصد و مقدار χ^2 کمتر از ۰/۰۱ می‌باشد. همچنین شکل ۳ نمونه‌هایی از برون‌یابی تافل بر روی منحنی‌های پلاریزاسیون و همچنین برازش و شبیه‌سازی منحنی‌های امپدانس با مدار معادل را نشان می‌دهد.



شکل ۲ - مدارهای معادل توجیه کننده رفتار سیستم‌های پوششی (a) تک ثابت (b) دو ثابت و (c) سه ثابت [۳۴]

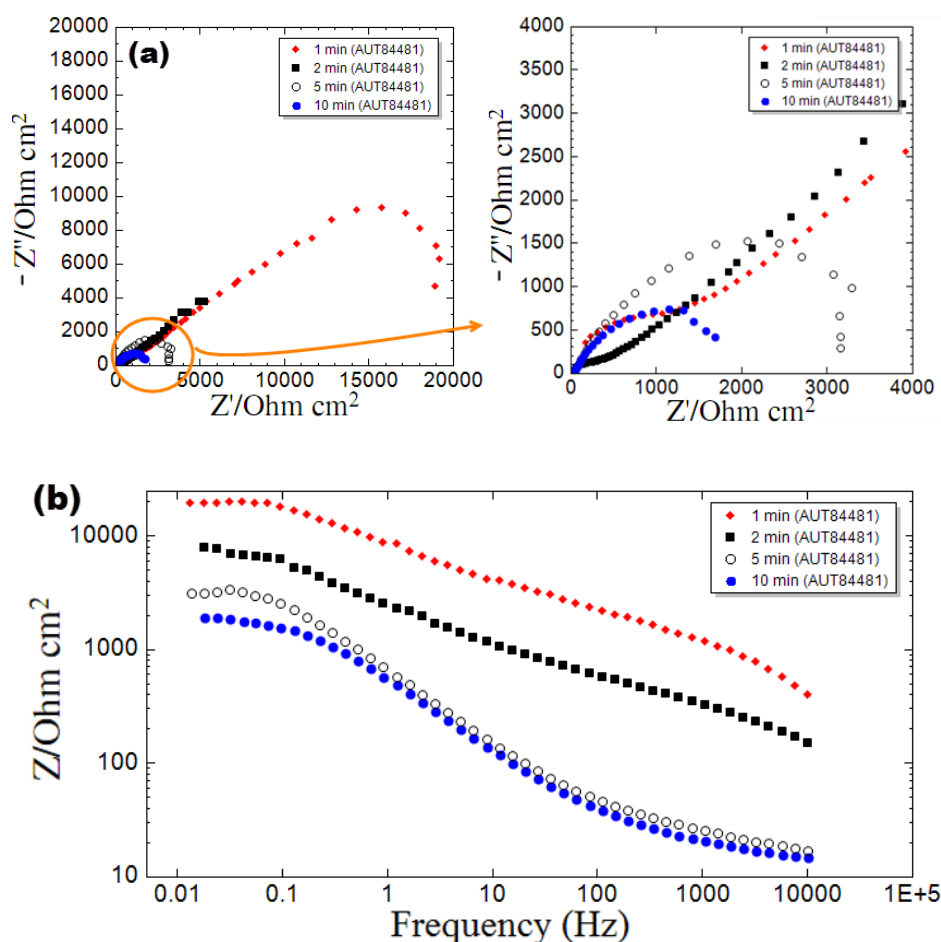




شکل ۳ - نمونه‌هایی از برون‌یابی تافل و هم‌چنین برازش منحنی‌های امپدانس با مدارهای معادل مربوطه

آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای زمان‌های غوطه‌وری مختلف نمونه فولادی در محلول چند کاتیونی شماره ۲ پوشش تبدیلی بدون حضور مولیبدات نشان می‌دهد. در زمان ۱ دقیقه از غوطه‌وری مدول امپدانس در فرکانس پایین و هم مقاومت پلاریزاسیون نمونه افزایش در خور توجه داشته است و می‌توان گفت که حذف مولیبدنیوم از محلول کمک شایانی به تشکیل پوششی مقاوم‌تر کرده است.

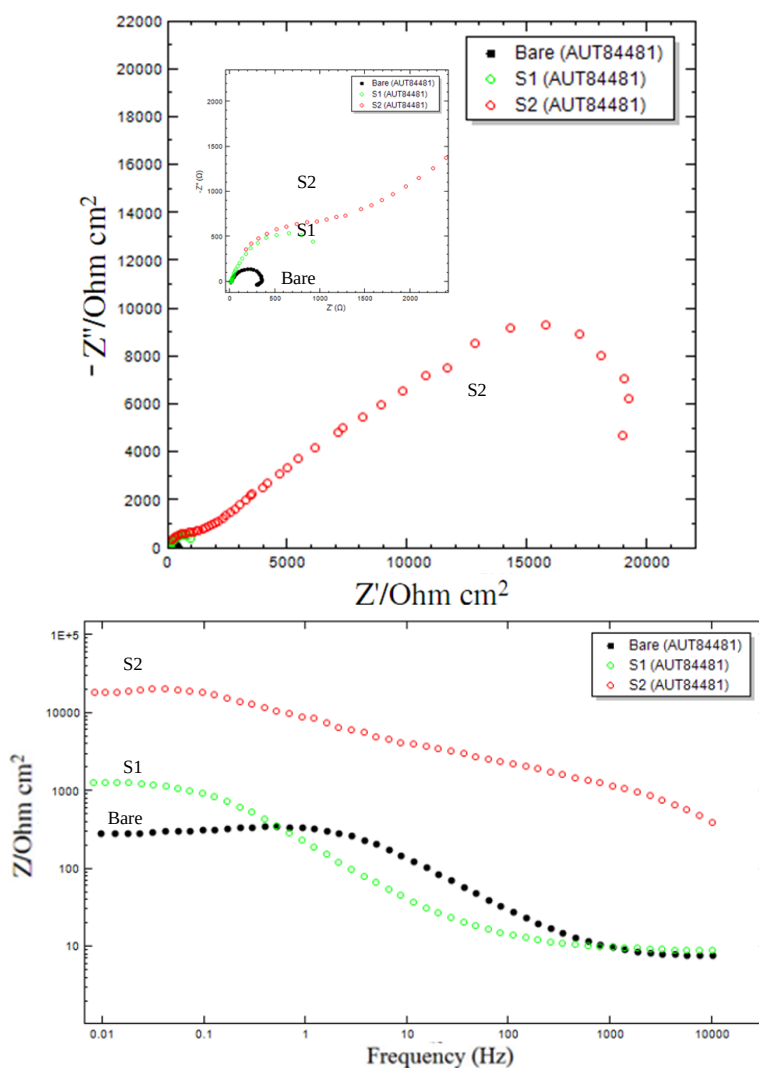
مطالعات گذشته نشان دادند که حضور مولیبدات در محلول پوشش تبدیلی باعث رسوب لایه‌های نامنظم به همراه ترک‌های شدید می‌شود که دلیل این امر می‌تواند رشد زیاد ضخامت پوشش و ایجاد تنش در پوشش هنگام فرآیند ازدست دادن آب و خشک شدن باشد [۳۳]. به همین دلیل، محلول شماره ۲ با حذف مولیبدات ساخته شد. شکل ۴ منحنی‌های نایکویست و مدول امپدانس به دست آمده از



شکل ۴ - منحنی‌های نایکویست (a) و مدول امپدانس (b) برای نمونه‌های با زمان غوطه‌وری مختلف در محلول پوشش تبدیلی چند کاتیونی شماره ۲

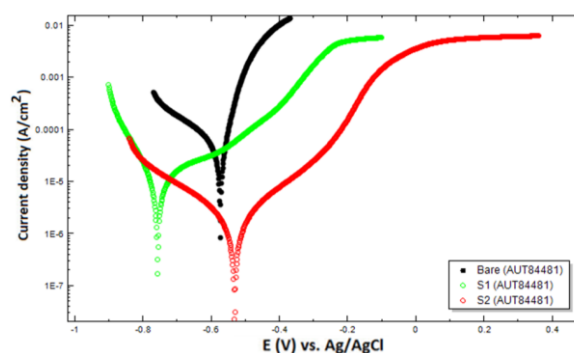
افزایش ۶۰ برابری و در مقایسه با پوشش تبدیلی تیتانیومی افزایش ۸ برابری را نشان می‌دهد. برای مقایسه بهتر تاثیر حضور مولیبدات در پوشش تبدیلی، منحنی‌های نایکویست و مدول امپدانس به دست آمده از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دو محلول پوشش تبدیلی در $\text{pH}=2$ و زمان غوطه‌وری ۱ دقیقه در شکل ۵ نشان داده شده است.

با افزایش زمان غوطه‌وری مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها و مدول امپدانس در فرکانس ۰/۰۱ کاهش می‌یابد و به عبارتی افزایش زمان غوطه‌وری در این محلول اثر منفی بر عملکرد پوشش تبدیلی می‌گذارد. بالاترین مقاومت پلاریزاسیون برابر با ۲۱۲۰۰ اهم سانتی متر مربع می‌باشد که مربوط به زمان ۱ دقیقه از غوطه‌وری است و در مقایسه با نمونه بدون پوشش



شکل ۵ - منحنی های نایکویست (بالا) و مدول امپدانس (پایین) برای نمونه های غوطه ور در دو محلول پوشش تبدیلی در pH=2 و زمان غوطه وری ۱ دقیقه

حذف مولیدات باعث افزایش چشم گیر مقاومت
پلاریزاسیون تا ۲۱۲۰۰ اهم سانتی متر مربع شد. شکل ۶
در pH=۲ و زمان غوطه وری ۱ دقیقه نشان می دهد.



شکل ۶ - نمودارهای پلاریزاسیون نمونه ها در محلول های پوشش تبدیلی با ترکیب درصد مختلف و pH=۲ و زمان غوطه وری ۱ دقیقه

دانشیه جریان خوردگی برای محلول شماره ۲ بدون مولیدات ۱/۴۴ میکروآمپر بر سانتی متر مربع و برای محلول شماره ۱ با مولیدات ۴/۱۶ میکروآمپر بر سانتی متر مربع به دست آمد که در مقایسه با فلز بدون پوشش با دانشیه جریان خوردگی ۲۴/۷۰ میکروآمپر بر سانتی متر مربع، کاهش چشم گیری داشت و حاکی از ایجاد پوششی با مقاومت بالا در برابر خوردگی بود. با توجه به شکل، در نمونه شماره ۲ دانشیه جریان های مربوط به شاخه آندی و کاتدی بسیار کمتر از دو نمونه دیگر می باشد. یکی از پارامترهای مناسب جهت تفسیر منحنی های پلاریزاسیون، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) می باشد. با توجه به شکل ۶ مشخص است که برای

نمونه محلول شماره ۲ پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر انتقال پیدا کرده است که این امر برای یک پوشش تبدیلی مطلوب می باشد. با توجه به اینکه هر دو نمونه شماره ۱ و ۲ رفتار شبه مصون یکسانی نشان می دهند، اختلاف پتانسیل خوردگی تا انتهای تغییرات منطقه مصون به دست آمد که این عدد برای محلول شماره ۱، ۵۰۸ و برای محلول شماره ۲، ۵۳۲ میلی ولت می باشد. در نتیجه عدم حضور مولیدات باعث تغییر اندکی در افزایش منطقه مصون شده است. نتایج آزمون پلاریزاسیون تایید کننده ی نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می باشد.

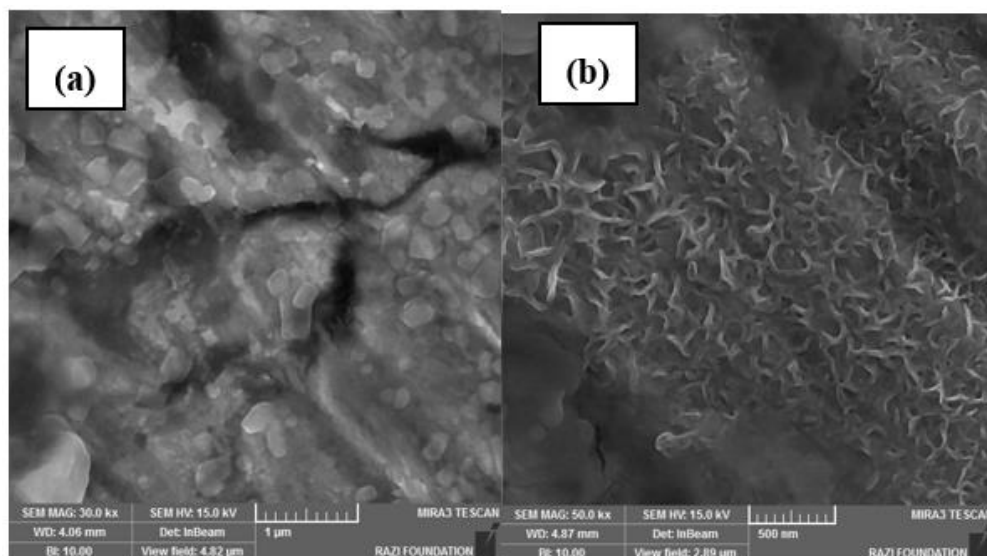
جدول ۲ - داده های استخراج شده بعد از برازش منحنی ها

	R_s (Ohm.cm ²)	R_p (kOhm.cm ²)	i_{corr} (μA/cm ²)	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)
Bare	۳۲	۰/۳۵۷	۲۴/۷۰	-۵۷۵
S1	۱۲	۱/۱۵	۴/۱۶	-۷۵۸
S2	۲۷	۲۱/۲	۱/۴۴	-۵۳۲

۳-۲- بررسی ریخت شناسی سطح

به منظور بررسی مورفولوژی و ریز ساختار، سطح پوشش های تبدیلی چندکاتیونی شماره ۱ و ۲ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۷ تصاویر FESEM را از سطح پوشش های تبدیلی چند کاتیونی نشان می دهد. مورفولوژی بدست آمده برای هر دو پوشش کاملاً متفاوت از نمونه های قبلی می باشد. با توجه به قسمت a، ذرات بسیار نامنظمی در بافت اصلی پوشش مشاهده می شوند و هم چنین ترک بسیار بزرگی در سطح دیده می شود که در دیگر نقاط سطح هم به وفور یافت می شد و همین عامل می تواند دلیلی بر عملکرد ضد خوردگی ضعیف

پوشش تبدیلی چند کاتیونی شماره ۱ باشد. تصویر قسمت b مورفولوژی پوشش تشکیل شده توسط محلول چند کاتیونی شماره ۲ را نشان می دهد که یک ساختار بسیار متراکم و رشته های درهم نفوذ کرده را نشان می دهد که بسیار شبیه به مورفولوژی پوشش تبدیلی تجاری شرکت هنکل است [۳۶]. در نهایت این مورفولوژی توانسته است مقاومت در برابر خوردگی نمونه فولادی را افزایش چشمگیر و مناسبی بدهد که در مقایسه با پوشش فسفات ۳ کاتیونی عملکرد مناسبی است.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش تبدیلی چندکاتیونی اول (a) و دوم (b)

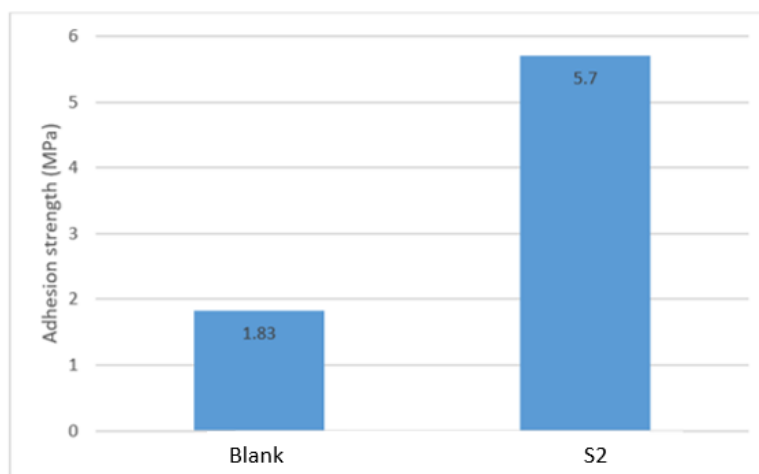
فسفاته‌ها و کروماته‌ها به شکل قابل توجهی می‌تواند مقاومت به خوردگی، خواص چسبندگی پوشش به سطح فلز را بهبود دهند. همچنین نشان داده شده است که استفاده از پیگمنت‌های ضدخوردگی نیز می‌تواند باعث کاهش نرخ نفوذ الکترولیت به درون ساختار پوشش و نیز فصل مشترک پوشش/فلز گردد که در نهایت بهبود خواص جدایش کاتدیک پوشش را باعث می‌گردد [۳۸، ۳۹]. پوشش‌های آلی دو نقش اساسی بر روی زمینه فلزی به هنگام کاربرد در محیط خورنده را ایفا می‌کنند: (۱) محافظت سطح فلز از خوردگی و (۲) جلوگیری از تشکیل و پخش محصولات خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش. به نظر می‌رسد که برای هر دو نقش اساسی پوشش، چسبندگی پوشش به زمینه فلزی از اهمیت فراوان برخوردار باشد. این مسئله به تایید محققین رسیده است که چسبندگی نامناسب پوشش به سطح فلز می‌تواند منجر به کاهش زود هنگام خواص محافظتی پوشش گردد.

۳-۳- عملکرد پوشش تبدیلی در تماس با پوشش

اپوکسی

۳-۳-۱- مطالعه چسبندگی

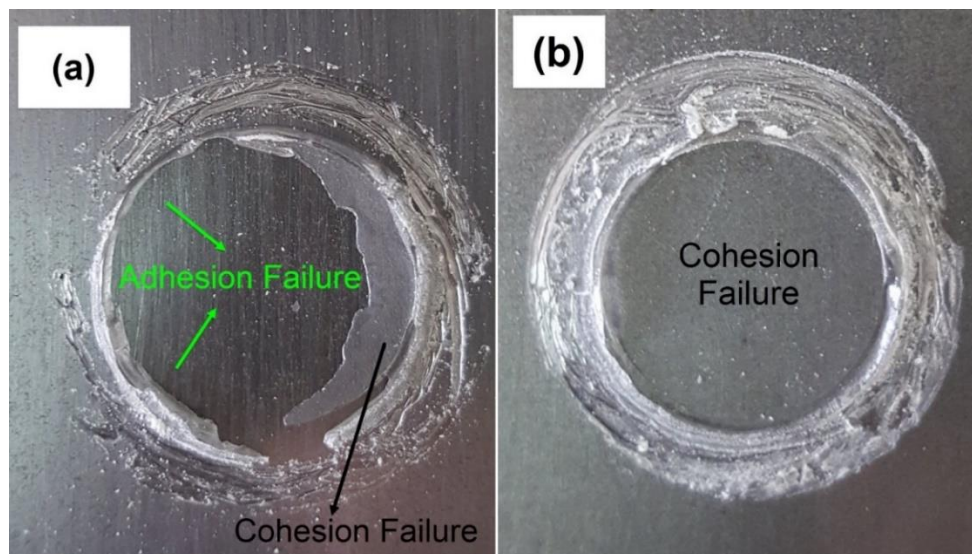
یکی از پارامترهای مهم سیستم‌های پوششی، میزان چسبندگی پوشش به سطح زیرین است. به تمایل دو یا چند ماده غیر هم‌نوع، برای قرارگیری در کنار یکدیگر، از طریق نیروهای کشش سطحی که شامل قفل شدن یا نیروهای شیمیایی و فیزیکی و یا هر دوی آنها است، چسبندگی گفته می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان چسبندگی را به صورت نیرویی که از جدا شدن دو سطح در تماس با هم، جلوگیری می‌کند، تعریف کرد [۳۷]. درباره چسبندگی تئوری‌های مختلفی مانند تئوری جذب فیزیکی، تئوری جذب شیمیایی، تئوری نفوذ، تئوری الکتروستاتیک، تئوری قفل شدن مکانیکی و تئوری لایه مرزی ضعیف وجود دارد. این مسئله به خوبی مشخص شده است که استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر پایه



شکل ۸ - مقادیر استحکام چسبندگی بدست آمده از آزمون pull-off برای نمونه‌های بدون پوشش تبدیلی و نمونه پوشش تبدیلی شماره ۲ بعد از اعمال پوشش آلی

مکانیزم مهم چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی سطح فولاد می‌باشند [۴۰، ۴۱]. برای دستیابی به یک چسبندگی مناسب پوشش اپوکسی به سطح فولاد نیاز است تا پوشش به طور کامل به درون شکاف‌ها و حفرات سطح زمینه فلزی نفوذ کند. دو پارامتر زبری (مورفولوژی) سطح، ترشوندگی و نیز انرژی سطحی زمینه می‌توانند عوامل تاثیرگذار بر خواص چسبندگی سطح فلز به توسط پوشش باشند. با توجه به مقادیر استحکام چسبندگی که در شکل ۸ نشان داده شده، مشخص می‌شود که نمونه اصلاح شده با پوشش تبدیلی چند کاتیونی چسبندگی پوشش اپوکسی به سطح فلز را چیزی در حدود ۳/۱ برابر افزایش داده است. در شکل ۹، تصاویر سطح ناحیه انجام آزمون pull-off بر روی نمونه اصلاح شده با پوشش تبدیلی و نمونه فولاد بدون پوشش تبدیلی به منظور ارزیابی نوع جدایش پوشش از سطح فولاد مورد مطالعه قرار گرفت.

علت افزایش چسبندگی پوشش آلی به زیرآیند را می‌توان به تغییر مورفولوژی و شیمی سطح زیرآیند با استفاده از پوشش تبدیلی نسبت داد. به نظر می‌رسد بین مکانیزم‌ها و تئوری‌های مختلفی که برای چسبندگی ارائه شده است و همگی دارای نقاط قوت و ضعف هستند، با توجه به خلل و فرج شکل گرفته بر روی سطح بعد از اصلاح سطحی توسط پوشش تبدیلی، مکانیزم قفل شدن مکانیکی، بر دیگر مکانیزم‌ها غالب باشد. عامل دیگری که در افزایش چسبندگی نمونه‌ها با پوشش تبدیلی بر پایه هگزا فلوئورو تیتانیک اسید می‌توان اشاره کرد، بحث تغییر شیمی سطح زمینه فولاد می‌باشد. احتمالاً حضور عنصر تیتانیوم و کاتیون‌های دیگر با ظرفیت‌های متنوع می‌تواند سبب ایجاد باندهای شیمیایی بیشتر و در نهایت چسبندگی بالاتری شود. این مطلب به اثبات رسیده است که چسبندگی از نوع جذب فیزیکی و شیمیایی پوشش بر روی سطح و درگیری و قفل شدن مکانیکی پوشش با سطح فلز دو



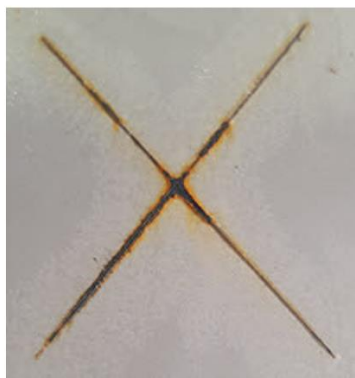
شکل ۹ - تصاویر سطح نمونه‌ها بعد از انجام آزمون چسبندگی: بدون پوشش تبدیلی (a)، پوشش تبدیلی چند کاتیونی (b)

دیجیتالی را از سطح نمونه‌ها بعد از ۵۰۴ ساعت در معرض آزمون مه نمکی بودن نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر مشخص است که نمونه بدون پوشش تبدیلی عملکرد ضعیفی را دارد و تشکیل زنگ‌های نارنجی و سیاه و عرض زیاد رشد خوردگی نسبت به خراش تاییدکننده این موضوع است. این نمونه در آزمون چسبندگی نیز استحکام ضعیفی را داشت و به عبارتی عدم چسبندگی مناسب پوشش اپوکسی به سطح نمونه می‌تواند باعث رشد خوردگی اطراف ناحیه خراش باشد. همچنین می‌توان گفت که عملکرد بهتر متعلق به نمونه پوشش تبدیلی چند کاتیونی می‌باشد که کمترین میزان زنگ‌زدگی و رشد خوردگی را بعد از ۵۰۴ ساعت غوطه‌وری دارد. این نمونه در آزمون چسبندگی بیشترین استحکام چسبندگی را داشت و همچنین در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون را ثبت کرد. طبق استانداردهای آزمون مه نمکی یکی دیگر از پارامترهای مقایسه عملکرد برای مقایسه دو سیستم میزان تاول زدن می‌باشد که در این مورد نیز تاول‌های ریزی در نمونه بدون پوشش تبدیلی قابل مشاهده است. در نتیجه می‌توان گفت که نتایج آزمون مه نمکی تاییدکننده نتایج آزمون‌های چسبندگی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بود.

دو نوع پدیده نقص چسبندگی و نقص پیوستگی در شکل ۹ مشاهده می‌شوند. نقص چسبندگی به این مفهوم است که جدایش کامل پوشش از سطح انجام شده است و در این حالت میزان نیروهای چسبندگی بین لایه‌های پوشش آلی بزرگ‌تر از نیروهای چسبندگی بین زیرآیند/پوشش آلی می‌باشد. در حالی که نقص پیوستگی به این معنا است که نیروهای بین زیرآیند/پوشش آلی به مراتب بیشتر از نیروهای بین لایه‌های خود پوشش آلی می‌باشند. بصورت کلی عملکرد یک پوشش تبدیلی وقتی مناسب است که همزمان با افزایش استحکام چسبندگی، پدیده‌ی نقص چسبندگی نداشته باشد و هرچه نقص پیوستگی فراگیرتر باشد، عملکرد پوشش تبدیلی مناسب‌تر است. لذا با توجه به نتایج بدست آمده در شکل ۸ می‌توان نتیجه گرفت که در حضور پوشش تبدیلی چند نیروهای چسبندگی پوشش به سطح فلز به شدت بهبود یافته است و نوع نقص از نوع نقص پیوستگی می‌باشد.

۳-۳-۲-مه نمکی

در گام نهایی بعد از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون مه نمکی طبق استاندارد ASTM B117 بر روی نمونه‌های اصلاح شده با پوشش تبدیلی چند کاتیونی و نمونه بدون پوشش انجام گرفت. شکل ۱۰ تصاویر



اصلاح چند کاتیونی



بدون پوشش تبدیلی

شکل ۱۰- تصاویر دیجیتال مربوط به ناحیه خراش برای نمونه‌ها بعد از ۵۰۴ ساعت در معرض آزمون مه نمکی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، دو پوشش تبدیلی چند کاتیونی بر روی زمینه فولاد اعمال شد و بعد از بررسی خواص سطحی و الکتروشیمیایی آن‌ها، نتایج زیر حاصل شدند:

- با استفاده از منحنی‌های نایکویست و مدول امپدانس به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مشخص شد که با افزایش زمان غوطه‌وری، قطر منحنی‌ها بزرگ‌تر شده و در زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه از غوطه‌وری، مقاومت پلاریزاسیون به ترتیب ۲۹۵۰ و ۳۳۱۲ اهم سانتی متر مربع به دست می‌آید. حضور دو ثابت زمانی برای زمان‌های ۲، ۵ و ۱۰ دقیقه می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل پوششی با ضخامت‌های بالاتر از پوشش تبدیلی تیتانیومی باشد که به علت ضخامت بسیار پایین و عدم تفکیک مقاومت آن از مقاومت انتقال بار، فقط مقاومت انتقال بار را نشان می‌داد. این موضوع در منحنی‌های نایکویست و مدول امپدانس به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز نشان داده شده است.
- با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، مشخص شد که حضور مولیدات در محلول پوشش تبدیلی باعث رسوب لایه‌های نامنظم به همراه ترک‌های شدید می‌شود. به همین دلیل، محلول شماره ۲ با حذف مولیدات ساخته شد. نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی و بررسی ریخت‌شناسی سطح نشان داد که در زمان ۱ دقیقه از غوطه‌وری، با تشکیل ساختار بسیار متراکم، مدول امپدانس در فرکانس پایین و هم مقاومت پلاریزاسیون نمونه افزایش در خور توجه داشته است و می‌توان گفت که حذف مولیدنیوم از محلول کمک شایانی به تشکیل پوششی مقاوم‌تر کرده است.
- نتایج حاصل از آزمون چسبندگی نشان داد که نمونه اصلاح‌شده با پوشش تبدیلی چند کاتیونی، چسبندگی پوشش اپوکسی به سطح فلز را چیزی در حدود ۳/۱ برابر افزایش داده است.
- نتایج حاصل از آزمون مه نمکی نشان داد که نمونه بدون پوشش تبدیلی ضعیف‌ترین عملکرد را داشت و زنگ‌های نارنجی و سیاه در اطراف ناحیه خراش مشاهده شد. عملکرد بهتر متعلق به نمونه پوشش تبدیلی چند کاتیونی بود که کمترین میزان زنگ‌زدگی و رشد خوردگی را بعد از ۵۰۴ ساعت غوطه‌وری داشت. این نمونه در آزمون چسبندگی نیز بیشترین استحکام چسبندگی را داشت و هم‌چنین در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بیشترین میزان مقاومت پلاریزاسیون را ثبت کرد.

مراجع

- [1] L.S. Van Delinder, Corrosion Basics – An Introduction, 1st ed., NACE International, Houston (1984).
- [2] P.R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York (2000).
- [3] D. Talbot, J. Talbot, Corrosion Science and Technology, CRC Press LLC, New York (1998).
- [4] T.S.N. Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review, Rev. Adv. Mater. Sci. 9 (2005) 130–177.
- [5] R.L. Twite, G.P. Bierwagen, Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys, Prog. Org. Coat. 33 (1998) 91–100.
- [6] J. W. Gailen, E. J. Vaughan, Protective Coatings for Metals, Charles Griffin & Co. Ltd., London (1979) ۹۷.
- [7] L. De Rosa, T. Monetta, F. Bellucci, D.B. Mitton, A. Atienza, C. Sinagra, The effect of a conversion layer and organic coating on the electrochemical behavior of 8006 and 8079 aluminum alloys, Prog. Org. Coat. 44 (2002) 153–160.
- [8] L. Bamoulid, M.-T. Maurette, D. De Caro, A. Guenbour, A. Ben Bachir, L. Aries, S. El Hajjaji, F. Benoît-Marquié, F. Ansart, An efficient protection of stainless steel against corrosion: combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, Coat. Technol. Res. 202 (2008) 5020–5026.
- [9] P. Santa Coloma, U. Izagirre, Y. Belaustegi, J.B. Jorcin, F.J. Cano, N. Lapeña, Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications, Appl. Surf. Sci. 345 (2015) 24–35.
- [10] F.W. Eppensteiner, M.R. Jenkins, Chromate conversion coatings, Metal. Finish. 105 (2007) 413–424.
- [11] Toxicological profile for Chromium, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008).
- [12] G.Y. Li, J.S. Lian, L.Y. Niu, Z.H. Jiang, Q. Jiang, Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1814–1820.
- [13] D. Susac, X. Sun, R.Y. Li, K.C. Wong, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, R. Champaneria, Microstructural effects on the initiation of zinc phosphate coatings on 2024-T3 aluminum alloy, Appl. Surf. Sci. 239, 45 (2004) 45–59.
- [14] G.Y. Li, J.S. Lian, L.Y. Niu, Z.H. Jiang, Influence of pH of Phosphating Bath on the Zinc Phosphate Coating on AZ91D Magnesium Alloy, Adv. Eng. Mater. 8 (2006) 123–127.
- [15] M.F. Morks, Magnesium phosphate treatment for steel, Mater. Lett. 58 (2004) 3316–3319.
- [16] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6014–6021.
- [17] D. L. Correll, The Role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review, J. Environ. Qual. 27 (1998) 261–266.
- [18] M. Fedel, M.E. Druart, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, Using silane films to produce an alternative for chromate conversion coatings, Prog. Org. Coat. 69 (2010) 118–125.
- [19] C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, O.B. Ferraz, Morphology and corrosion resistance of Cr(III)-based conversion treatments for electrogalvanized steel, J. Coat. Technol. Res. 7 (2010) 493–502.
- [20] Y.-T. Tsai, K.-H. Hou, C.-Y. Bai, J.-L. Lee, M.-D. Ger, The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel, Thin Solid Films, 518 (2010) 7541–7544.
- [21] J. Winiarski, J. Masalski, B. Szczygieł, Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate (IV) containing bath, Surf. Coat. Technol. 236 (2013) 252–261.
- [22] L. Zhu, F. Yang, N. Ding, Corrosion resistance of the electro-galvanized steel treated in a titanium conversion solution, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7829–7834.
- [23] Z. Liu, G. Jin, J. Song, X. Cui, and Z. Cai, Remanufacture of Zirconium-Based Conversion Coatings on the Surface of Magnesium Alloy, J. Mater. Eng. Perform. 26, 4 (2017) 1776–1783.
- [24] J. S. Costa, R. Di Agnoli, J. Z. Ferreira, Corrosion Behavior of a Conversion Coating Based on Zirconium and Colorants on Galvanized steel by electrodeposition, Tecnol. Metal. Mater. Miner. 12 (2015) 167–175.
- [25] D. Peng, J. Wu, X. Yan, X. Du, Y. Yan, and X. Li, The formation and corrosion behavior of a zirconium-based conversion coating on the aluminum alloy AA6061, J. Coatings Technol. Res. 13, 5 (2016) 837–850.
- [26] S. H. Wang, C. S. Liu, and F. J. Shan, Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid

- conversion coating on AA6061 aluminium alloy, *Acta Metall. Sin. English Lett.* 21, 4 (2008) 269–274.
- [27] Z. Zou, N. Li, D. Li, H. Liu, and S. Mu, A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates, *J. Alloys Compd.* 509, 2 (2011) 503–507.
 - [28] X. Zhong, X. Wu, Y. Jia, and Y. Liu, Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 489–493.
 - [29] K. Li, J. Liu, T. Lei, and T. Xiao, Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 811–819.
 - [30] Y. Te Tsai, K. H. Hou, C. Y. Bai, J. L. Lee, and M. Der Ger, The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel, *Thin Solid Films.* 518, 24 (2010) 7541–7544.
 - [31] N. Van Phuong, B. R. Fazal, and S. Moon, Electrophoretic painting on AZ31 Mg alloy pretreated in cerium conversion coating solutions prepared in ethanol-water mixtures, *Met. Mater. Int.* 23, 1 (2017) ۱۰۶–۱۱۴.
 - [32] S. V. Kozhukharov, O. F. Acuña, M. S. Machkova, and V. S. Kozhukharov, Influence of buffering on the spontaneous deposition of cerium conversion coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminum alloy, *J. Appl. Electrochem.* 44, 10 (2014) 1093–1105.
 - [33] H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, Applied Surface Science Titanium composite conversion coating formation on CRS In the presence of Mo and Ni ions: Electrochemical and microstructure characterizations, *Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 252–259.
 - [34] H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate, *Prog. Org. Coatings.* 101 (2016) 391–399.
 - [35] A. Ghanbari, M. M. Attar, Surface free energy characterization and adhesion performance of mild steel treated based on zirconium conversion coating: A comparative study, *Surf. Coat. Technol.* 246 (2014) 26–۳۳.
 - [36] H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4132–4139.
 - [37] R. Rahme, F. Avril, P. Cassagnau, D. Sage, D. Verch, D. Doux, New polymer/steel solution for automotive applications, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 725–734.
 - [38] B. Nikraves, B. Ramezanzadeh, A. A. Sarabi, S. M. Kasiriha, Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments, *Corrosion Science.* 53 (2011) 1592–1603.
 - [39] P. A. Sorensen, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, S. Kiil, Cathodic delamination: Quantification of ionic transport rates along coating–steel interfaces, *Progress in Organic Coatings.* 67 (2010) 107–115.
 - [40] H. R. Asemani, P. Ahmadi, A. A. Sarabi, H. Eivaz Mohammadloo, Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel, *Progress in Organic Coatings.* 94 (2016) 18–27.
 - [41] A. Ghanbari, M. M. Attar, Influence of phosphate ion on the morphology, adhesion strength, and corrosion performance of zirconium-based surface treatment, *J Coat Technol Res.* (2015) 1–11.