

بهینه‌سازی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی ونا‌دیم بر روی زیرآیند فولاد گالوانیزه

محمود ترکمانی^۱، علی اصغر سرابی داریانی^{۲*}، هامان هدایت مفیدی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی خوردگی و حفاظت مواد پردیس بندرعباس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۳ استادیار، گروه مهندسی خوردگی و حفاظت مواد پردیس بندرعباس، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۹

چکیده

مقاومت به خوردگی فولاد گالوانیزه با بهینه‌سازی شرایط عملی (pH، دما و زمان غوطه‌وری) اعمال پوشش تبدیلی ونا‌دیم بر سطح افزایش داده شد. ارزیابی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی ونا‌دیم، توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلراید ۳/۵٪ وزنی انجام شد. نتایج حاصل از آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین عملکرد مقاومت به خوردگی در $\text{pH} = 1/5$ ، دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵ دقیقه بدست می‌آید. در این شرایط افزایش میزان مقاومت پلاریزاسیون از ۱۰۷۵ (اهم سانتی‌متر مربع) برای فولاد گالوانیزه بدون پوشش به ۵۴۲۷۷ اهم سانتی‌متر مربع در حضور پوشش تبدیلی ونا‌دیم ایجاد شد. همچنین چگالی جریان خوردگی از $10^{-6} \times 6/36$ آمپر بر سانتی‌متر مربع برای فلز بدون پوشش به $10^{-6} \times 0/6182$ آمپر بر سانتی‌متر مربع در حضور پوشش تبدیلی ونا‌دیم کاهش یافت.

کلمات کلیدی: پوشش تبدیلی ونا‌دیم، فولاد گالوانیزه، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)؛

Optimizing Corrosion Resistance Behavior of Vanadium Conversion Coating on Hot-Dip Galvanized Steel Substrate

M. Torkamani¹, A. Sarabi^{2*}, H. Hedaiatmofidi³

¹ M. Sc. Student, Corrosion Engineering and Material Protection Group, Bandar Abbas Campus, Amirkabir University of Technology

² Associate Professor, Department of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

³ Assistant Professor, Corrosion Engineering and Material Protection Group, Bandar Abbas campus, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2017, 11, 11 Acceptance: 2018, 02, 28

Abstract

Corrosion resistance of galvanized steel increased by optimizing operating conditions (pH, temperature and immersion time) of vanadium conversion coating. In order to evaluate the corrosion behavior of vanadium conversion coating, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization were used in 3.5%wt sodium chloride solution. The results showed the best performance of corrosion resistance at pH=1.5, temperature of 45°C with 15 minutes immersion time. The Polarization resistance increased from 1075($\Omega \cdot \text{cm}^2$) for uncoated galvanized steel to 54277 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in the presence of vanadium conversion coating As well as the corrosion current density decreased from 6.36×10^{-6} A/cm² to 0.6182×10^{-6} A/cm².

Keywords: Vanadium Conversion coating (VCC), Galvanized steel, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM);

۱- مقدمه

استفاده از روی به روش‌های مختلف همچون تولید آلیاژهای روی، استفاده در ریخته‌گری و استفاده به عنوان عنصر آلیاژی مرسوم است، اما مهمترین و پرکاربردترین استفاده از این فلز در پوشش‌دهی فولاد است. مقاومت به خوردگی مناسب فلز روی در اتمسفر و دیگر محیط‌ها سبب این امر است [۱]. بهبود رفتار مقاومت به خوردگی فولاد توسط فلز روی طی دو مرحله انجام می‌گیرد. اول، اقدام به عنوان مانع فیزیکی و در مرحله دوم، فراهم کردن حفاظت گالوانیکی [۲]. با این حال به منظور بهبود حفاظت از خوردگی فلز روی پوشش داده شده در موقع حمل و نقل و انبارداری، و همچنین افزایش چسبندگی لایه‌ی اعمالی بعدی (پوشش آلی)، عملیات سطحی دیگری مورد نیاز است [۳]. این عملیات با عنوان پوشش تبدیلی شناخته می‌شود. پوشش تبدیلی کروماته از این جمله است که به سبب خواص مقاومت به خوردگی بسیار خوب و چسبندگی مناسب از دیرباز مورد توجه بوده است [۴]. اثرات مخرب زیست محیطی و همچنین افزایش خطر ابتلای انسان به سرطان در مواجهه با یون‌های شش ظرفیتی کرم اثبات شده است. در تحقیقی که در سال ۲۰۱۷ توسط اشمد [۵] و همکارانش انجام شد، تاثیر یون‌های شش ظرفیتی کرم بر DNA انسان بررسی و اثرات سوء آن در ناهنجاری‌های کروموزومی و جهش‌های ژنتیکی مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص شد تولید رادیکال‌های آزاد عامل اصلی این آسیب‌هاست. تلاش محققین به استفاده از پوشش‌های جایگزین کرومات سبب معرفی نسل جدیدی از پوشش‌های تبدیلی شده است. از این میان می‌توان به پوشش‌هایی بر پایه‌ی مولیبدات [۶]، فسفات [۷ و ۸]، زیرکونات [۹ - ۱۱] و تیتانات [۱۲ و ۱۳] اشاره کرد. پوشش‌هایی بر پایه‌ی عناصر کمیاب خاکی نیز مورد توجه قرار دارند. سریم به عنوان عنصری دوستدار محیط زیست، با داشتن خاصیت خود ترمیم شونده‌ی، از این دست شناخته می‌شود [۱۴ - ۱۶]. لانتانیم از دیگر عناصر این گروه است که در تولید پوشش‌های تبدیلی نوین بکار گرفته شده است [۱۷ و ۱۸]. با همه‌ی این شرایط خواص مقاومت به خوردگی بسیاری از این پوشش‌ها نتوانسته شرایطی مشابه کرومات را ایجاد کنند، بنابراین مطالعات بیشتر در این زمینه در حال انجام است. استفاده از عنصر وانادیم در پوشش‌دهی فلزات مختلف همچون آلومینیم و منیزیم، مورد استفاده قرار گرفته است [۱۹-۲۲] اما با توجه به عدم مطالعه‌ی کافی در پوشش‌دهی فولاد گالوانیزه تولیدی به روش غوطه‌وری گرم و همچنین استفاده وسیع از این نوع فولاد در صنایع مختلف، این

مقاله به بهینه‌سازی حمام پوشش‌دهی وانادیم برای فولاد گالوانیزه پرداخته است و هدف آن افزایش مقاومت به خوردگی و افزایش چسبندگی فلز روی به عنوان زیر لایه برای پوشش‌های بعدی است.

۲- مواد و روش تحقیق

فولاد گالوانیزه استفاده شده در این تحقیق به صورت ورق از شرکت هفت الماس ایران تهیه و در ابعاد ۴۰ میلی‌متر × ۲۰ میلی‌متر × ۰/۷ میلی‌متر برش داده شد. آنالیز ترکیب شیمیایی ورق‌ها مطابق استاندارد ES BN 10327 در جدول ۱ ارایه شده است. نمونه‌های فولاد گالوانیزه ابتدا با کاغذ سنباده با درجات ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ صیقل داده شده و سپس با آب عاری از یون شستشو شدند. قطعات در محلول ۳٪ وزنی سدیم کربنات (محصول شرکت مرک) در دمای ۷۰ - ۶۰ درجه سانتی‌گراد چربی‌زدایی و سپس در آب دیونیزه داغ (۹۰ - ۸۰ درجه سانتی‌گراد) شستشو شدند. به منظور ایجاد سطحی با زبری یکنواخت و همچنین از بین بردن اکسید یا هیدروکسیدهای احتمالی سطح، قطعات در هیدروکلریک اسید، اسیدشویی گردید. پس از اسیدشویی، قطعات با آب دیونیزه شستشو و بلافاصله در محلول پوشش تبدیلی قرار داده شدند.

محلول پوشش تبدیلی با غلظت ۱۵ گرم بر لیتر نمک سدیم متوانادات (سیگما آلد ریچ) تهیه گردید. به منظور اعمال پوشش تبدیلی و تعیین اثر متغیرهای دما، pH و زمان غوطه‌وری، نمونه‌ها در چهار سطح اسیدیته (۱، ۱/۵، ۲ و ۳)، هر کدام در چهار سطح دما (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۵، ۱۵ و ۳۰ دقیقه در حمام ذکر شده غوطه‌ور شدند.

میکروسکوپ الکترون روبشی-مدل SERONTECHNOLOGIES AIS2100 به‌منظور مشاهده مورفولوژی سطح پوشش تبدیلی استفاده گردید. بررسی خواص الکتروشیمیایی پوشش با آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون توسط دستگاه AUTOLAB PGSTAT 302N و تحلیل نتایج توسط نرم‌افزار نوا ۱/۱۱ صورت گرفت. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز، با دامنه‌ی ۱۰ میلی‌ولت در دمای 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد انجام شد. ۱ سانتی‌متر مربع از نمونه‌ها در معرض الکترولیت (5 ± 70 محلول سدیم کلراید ۳/۵٪ وزنی) قرار گرفت و مابقی سطح توسط مخلوط مذاب بیروکس و کلوفونی پوشش داده شد. برای انجام آزمون از یک سیستم سه الکترودی شامل پلاتین به عنوان

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد گالوانیزه

آهن	تیتانیم	گوگرد	فسفر	منگنز	سیلیسیم	کربن	عنصر
بقیه	۰/۳	۰/۰۴۵	۰/۱	۰/۶	۰/۵	۰/۱۲	درصد وزنی

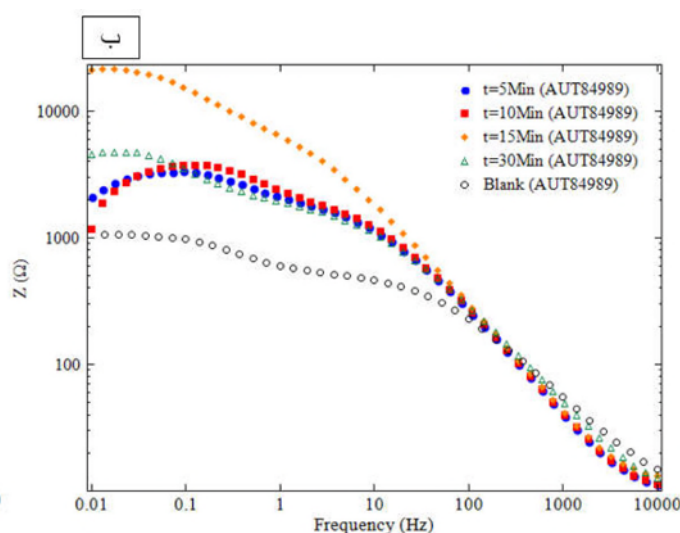
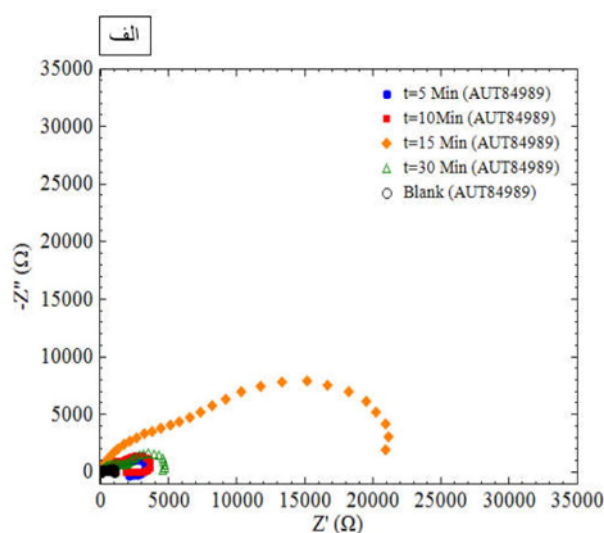
گرفتن قطعه در مجاورت محلول سدیم کلراید، لایه‌ی پسیو شروع به حل شدن در محلول می‌کند. حلقه‌های القایی در فرکانس‌های پایین نتیجه این اتفاق است. با حل شدن پوشش تبدیلی، سطح روی در مجاورت محلول سدیم کلراید قرار گرفته و با تشکیل کلراید و هیدروکسی کلراید روی می‌تواند دچار خوردگی موضعی شود [۲۳] و [۲۴]. با افزایش زمان غوطه‌وری (۳۰ دقیقه) ضخامت لایه‌ی تبدیلی بیشتر می‌شود. افزایش ضخامت سبب ایجاد ترک‌هایی در پوشش می‌شود که این ترک‌ها باعث نفوذ عوامل خوردنده و الکترولیت به درون پوشش می‌شود. از طرفی به سبب اسیدی بودن محلول پوشش دهی، طولانی شدن زمان غوطه‌وری می‌تواند سبب انحلال پوشش تبدیلی و غیر یکنواخت شدن پوشش شود [۲۵] که کاهش مقاومت پلاریزاسیون را به دنبال دارد (۴۸۸۰ اهم سانتی‌متر مربع). نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی که توسط مدار معادل شکل ۲ برازش شده در جدول ۲ آورده شده است. شکل ۳ نمودارهای مربوط به آزمون پلاریزاسیون برای زمان‌های مختلف پوشش دهی را نشان می‌دهد. آنچه واضح است کاهش چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده در مقایسه با فولاد گالوانیزه بدون پوشش است. براساس نمودارهای ارائه شده کمترین میزان چگالی جریان خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده در زمان ۱۵ دقیقه می‌باشد. شکل ۴ ریخت شناسی پوشش تبدیلی و انادیم در زمان‌های مختلف غوطه‌وری توسط میکروسکوپ الکترون روبشی را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی را تایید می‌کند به گونه‌ای که دانسته‌ی ترک‌های موجود در زمان ۱۵ دقیقه کمتر از دیگر زمان‌های غوطه‌وری است و پوشش از یکنواختی بیشتری برخوردار است.

الکتروود کمکی و الکتروود نقره / نقره کلراید و نمونه پوشش داده شده به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود کار استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون در محدوده ۲۰۰- تا ۲۰۰+ میلی ولت اطراف پتانسیل مدار باز با آهنگ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام گردید. تکنیک برونیایی تافل به منظور تخمین چگالی جریان خوردگی استفاده شد. به منظور اطمینان از تکرار پذیری آزمایش‌ها هر آزمون ۳ مرتبه تکرار گردید. خواص ترشوندگی پوشش تبدیلی با آزمون زاویه تماسی در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد با چکاندن قطره‌ی آب دیونیزه با حجم ۴ میکرولیتر بر روی سه قسمت از سطح انجام و مشاهدات توسط سیستم ویدیویی Data physics OCA15 plus و نرم افزار OCA 20 ارزیابی شد.

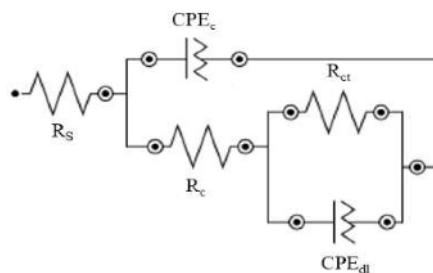
۳- نتایج و بحث

۱- ۳- بررسی اثر زمان غوطه‌وری

شکل ۱ نمودار نایکوئیست نمونه‌های غوطه‌ور شده در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه) را در محلول پوشش تبدیلی و انادیم نشان می‌دهد. نمونه‌های اصلاح شده با پوشش تبدیلی مقاومت پلاریزاسیون بالاتری نسبت به نمونه فاقد پوشش را نشان می‌دهد. بیشترین مقاومت پلاریزاسیون (۲۲۵۰۰ اهم سانتی‌متر مربع) مربوط به ۱۵ دقیقه غوطه‌وری است. این افزایش مقاومت به خوردگی مربوط به تشکیل یک لایه‌ی پوشش تبدیلی یکنواخت و فشرده بر روی سطح است. در زمان‌های غوطه‌وری ۵ و ۱۰ دقیقه، وجود حلقه‌های القایی در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌شود. پس از قرار گرفتن قطعات در محلول پوشش دهی، لایه‌ی پسیو از هیدروکسید و انادیم بر سطح شروع به تشکیل می‌کند. در زمان‌های غوطه‌وری کم به سبب عدم تشکیل لایه‌ی یکنواخت و فشرده، پس از قرار



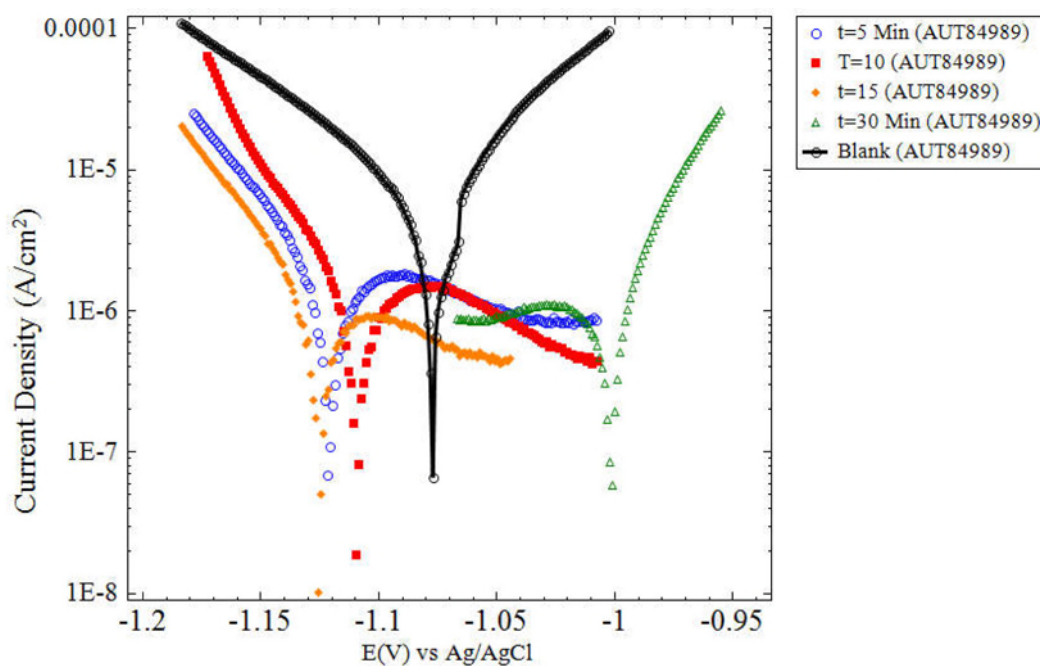
شکل ۱- الف) نمودار نایکوئیست و ب) نمودار باد حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه بدون پوشش و پوشش دهی شده در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و $pH = 1/5$



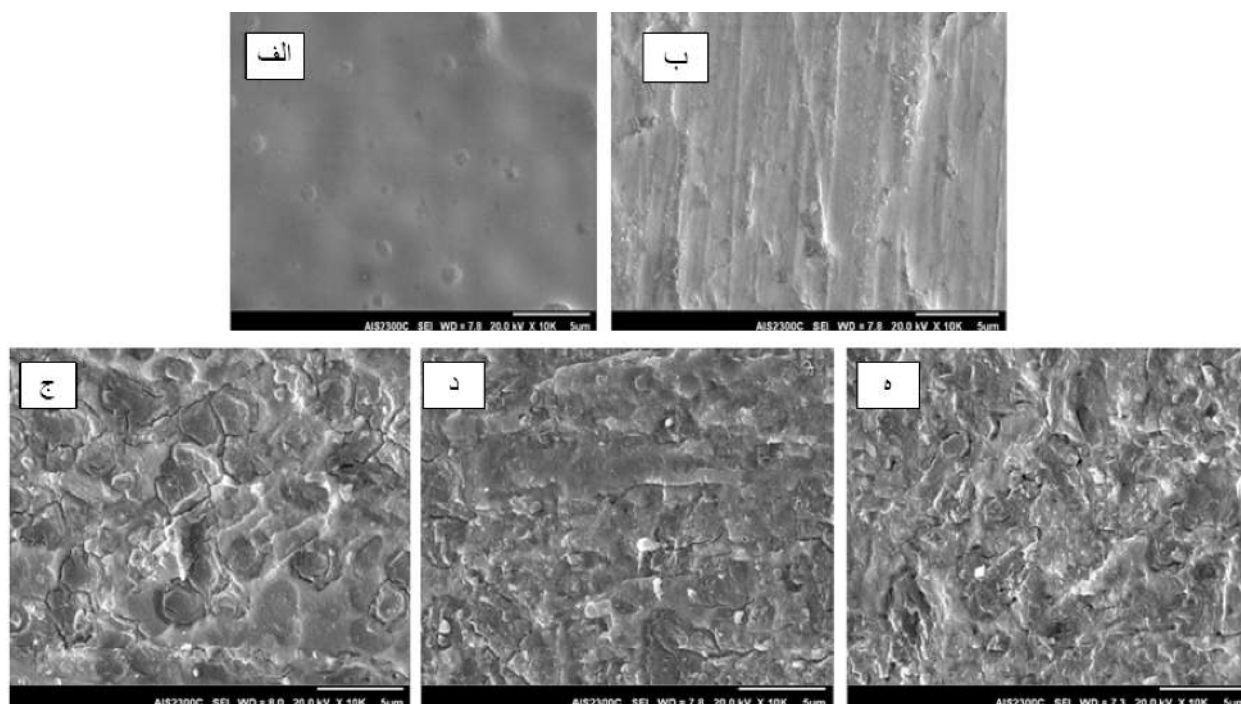
شکل ۲ - مدار معادل بکار رفته برای برازش منحنی‌های آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

جدول ۲ - نتایج حاصل از تحلیل نمودار امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون برای نمونه شاهد و پوشش داده شده در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ دقیقه) در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۱/۵

Time (Minute)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_p = R_c + R_{ct}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Bare	۷/۹۶	۵۳۶	۵۳۹	۱۰۷۵	۶/۳۶
۵	۸/۵	۲۰۰۰	۱۲۰۰	۱۴۰۰	۱/۱۱۸
۱۵	۸/۲۵	۹۵۰۰	۱۳۰۰۰	۲۲۵۰۰	۱/۱۴۶
۳۰	۸/۷	۲۲۰۰	۲۶۸۰	۴۸۸۰	۰/۷۳
					۰/۷۷



شکل ۳ - نمودار پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و پوشش‌دهی شده در زمان‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵ و ۳۰) در pH=۱/۵ و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد



شکل ۸ - تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی مربوط به زمان‌های مختلف غوطه‌وری در حمام پوشش تبدیلی الف) قبل از پولیش مکانیکی ب) بعد از پولیش مکانیکی ج) ۵ دقیقه، د) ۱۵ دقیقه، ه) ۳۰ دقیقه، در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و $\text{pH} = 1/5$

۲-۳- بررسی اثر pH محلول

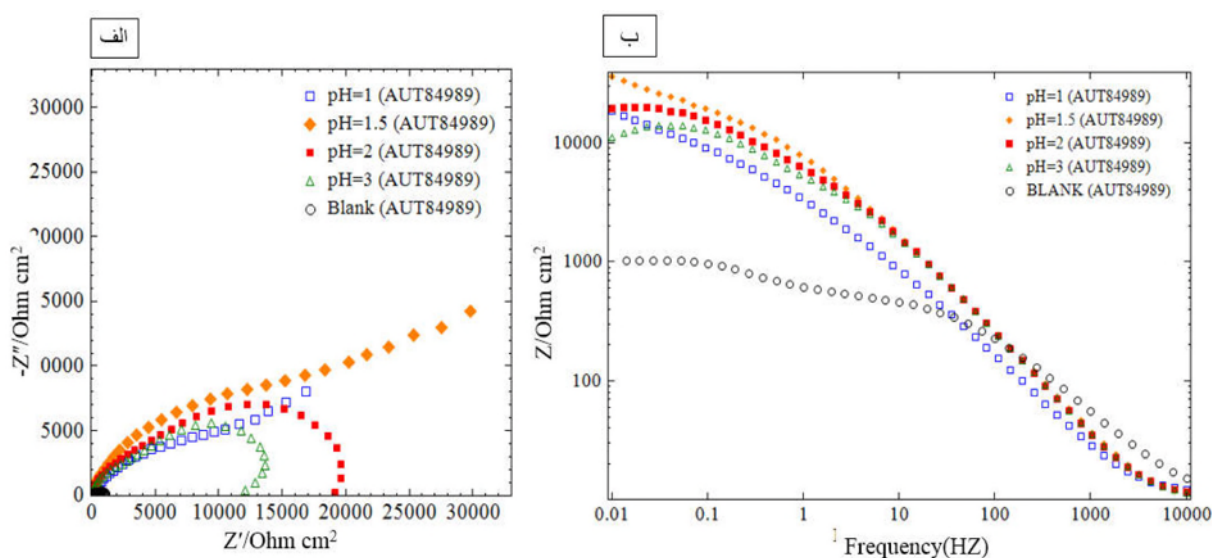
برای نمونه‌های با اصلاح سطحی است. نتایج بیشترین مقاومت پلاریزاسیون در $\text{pH} = 1/5$ با مقدار ۵۴۲۷۷ (اهم سانتی‌متر مربع) را نشان می‌دهد. در $\text{pH} = 1$ به علت اسیدیته بالا پوشش بلافاصله پس از تشکیل در حمام حل شده و لایه پیوسته و یکنواخت اجازه تشکیل نمی‌یابد. با کاهش اسیدیته، در pH های بالاتر و نزدیک خنثی مکان‌های فعال روی سطح کاهش یافته و رسوب پوشش تبدیلی بر سطح رخ نمی‌دهد.

تاثیر و مقایسه اثر pH توسط نمودار باد در شکل ۵ ب ارایه شده است. مقدار امپدانس کل ($|Z|$) در فرکانس پایین می‌تواند متناظر با مقاومت پلاریزاسیون باشد. با توجه به نتایج، نمونه پوشش‌دهی شده در شرایط بهینه بیشترین مقاومت امپدانس کل را داراست. جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده، توسط آزمون پلاریزاسیون اندازه‌گیری شد. نمودارهای حاصل از این آزمون در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل از برون‌یابی تافل نشان می‌دهد که همه نمونه‌های پوشش داده شده دانسیته جریان کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش دارند که دلیل آن می‌تواند تشکیل یک لایه اکسید وانادیم بر سطح فلز روی باشد. در این میان نمونه پوشش‌دهی شده با $\text{pH} = 1/5$ کمترین دانسیته جریان و پایین‌ترین نرخ خوردگی در میان نمونه‌های پوشش داده شده را دارد که دلیل آن تشکیل یک لایه یکنواخت و فشرده بر روی زیرآیند است.

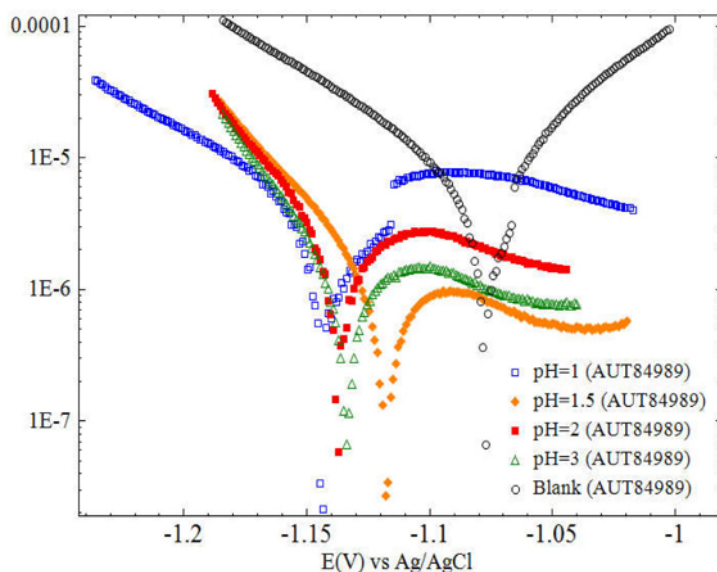
نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول پوشش تبدیلی با pH مختلف (۱، ۱/۵، ۲ و ۳) در شکل ۵ نشان داده شده است. وجود دو ثابت زمانی در نمودارهای امپدانس قابل تشخیص است که ثابت زمانی موجود در فرکانس‌های بالا، برای فلز بدون پوشش، مربوط به محصولات خوردگی (اکسید / هیدروکسید روی) حاصل از مجاورت فولاد گالوانیزه و محلول الکترولیت (سدیم کلراید ۳/۵٪ وزنی) است. ثابت زمانی در فرکانس‌های پایین مربوط به مقاومت انتقال بار بر روی سطح فلز روی است. برای فلز پوشش داده شده، ثابت زمانی موجود در فرکانس‌های بالا مربوط به مقاومت پوشش وانادیم و ثابت زمانی موجود در فرکانس‌های پایین مربوط به مقاومت انتقال بار است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی امپدانس توسط مدار معادل شکل ۲ تحلیل شده‌اند. در این مدار R_c و CPE_c به ترتیب عنصر فاز ثابت و مقاومت پوشش تبدیلی وانادیم را نشان می‌دهد. در نمونه بدون پوشش این مقادیر به ترتیب مربوط به عنصر فاز ثابت لایه اکسید / هیدروکسید روی و مقاومت لایه اکسید یا هیدروکسید روی است. متغیرهای R_s ، R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب مربوط به مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و عنصر فازی ثابت برای لایه دوگانه است. نتایج تحلیل شده در جدول ۳ بیانگر بالاتر بودن مقاومت

جدول ۳ - نتایج تحلیل آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و مقادیر چگالی جریان حاصل از نمودار پلاریزاسیون

(pH)	R_s $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_c (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	R_{ct} $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p = R_c + R_{ct}$ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$i_{corr} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
Bare	۷/۹۶	۵۳۶	۵۳۹	۱۰۷۵	۶/۳۶
۱	۸/۶۸	۹۰۰۰	۱۸۰۰۰	۲۷۰۰۰	۳/۷۵
۱/۵	۶/۸	۲۴۹۰۰	۲۹۳۷۷	۵۴۲۷۷	۰/۶۱۸
۲	۹/۷	۵۳۳۰	۱۶۱۰۰	۲۱۴۳۰	۲/۰۵۶
۳	۹/۳۸	۴۹۲۰	۸۹۳۰	۱۳۸۵۰	۱/۱۱۷



شکل ۵ - الف) نمودار نایکوئیست و ب) نمودار باد حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه بدون پوشش و پوشش دهی شده در pH های مختلف (۱، ۱/۵، ۲ و ۳) در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵ دقیقه



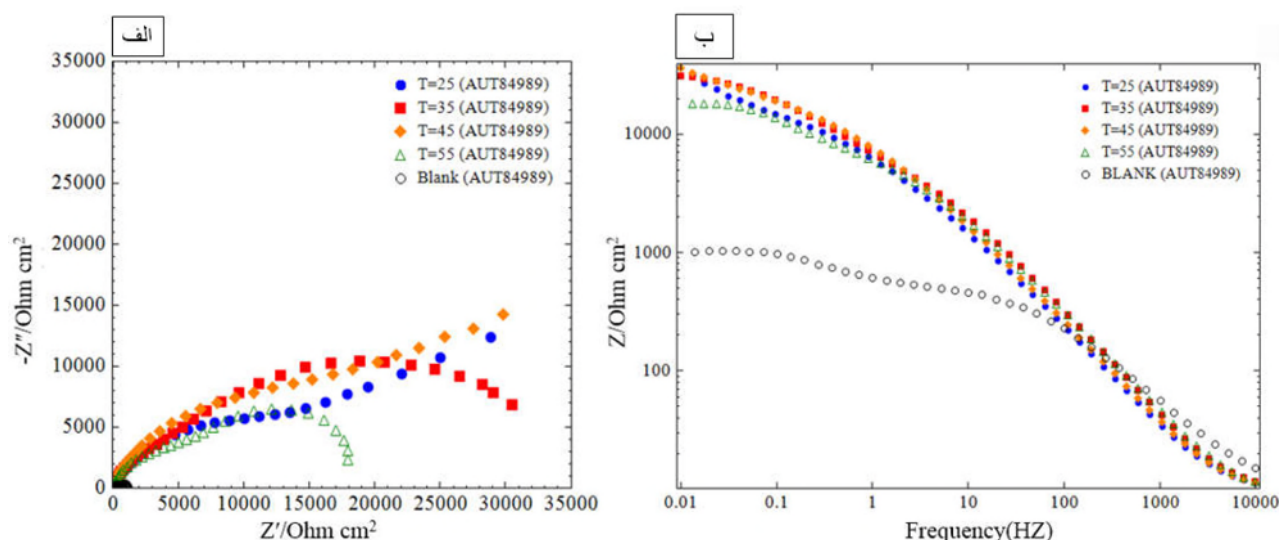
شکل ۶ - نمودار پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و پوشش دهی شده در pH های مختلف (۱، ۱/۵، ۲ و ۳) در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۵ دقیقه

۳-۳- بررسی اثر دمای محلول

موضوع می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت پوشش و لذا افزایش دانسیته ترک‌های موجود در سطح در دماهای بالاتر از دمای بهینه (۴۵ C) باشد. جدول ۴ نتایج حاصل از تحلیل نمودارهای طیف سنجی امپدانس را نشان می‌دهد.

شکل ۸ نمودار مربوط به آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی برای نمونه بدون پوشش و پوشش‌دهی شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در این نمودار کاهش دانسیته جریان خوردگی برای تمامی نمونه‌های پوشش داده شده، نسبت به نمونه شاهد قابل ملاحظه است. کمترین چگالی جریان خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون تاییدی بر نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس است به گونه‌ای که کمترین نرخ خوردگی و بیشترین مقدار مقاومت پلاریزاسیون مربوط به نمونه پوشش داده شده در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد است.

تأثیر دما توسط آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون در چهار سطح (۲۵، ۳۵، ۴۵، ۵۵) بررسی شد. شکل ۷ نمودارهای نایکوئیست و باد نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌های پوشش‌دهی شده مقاومت پلاریزاسیون و مقدار امپدانس کل حاصل از آزمون طیف سنجی بیشتر از نمونه بدون پوشش است. بیشترین مقاومت پلاریزاسیون در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. بر اساس مطالعات صورت گرفته [۲۱ و ۲۲]، افزایش دما با کاهش دانسیته ترک‌های موجود در پوشش تبدیلی و همچنین افزایش ضخامت پوشش به میزان زیادی سبب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی وانادیم می‌شود. این موضوع در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد نسبت به دماهای پایین‌تر ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد قابل مشاهده است. با افزایش دما بیش از ۴۵ درجه سانتی‌گراد میزان مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد این



شکل ۷ - الف) نمودار نایکوئیست (ب) نمودار باد حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس برای نمونه بدون پوشش و پوشش‌دهی شده در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) در pH=1/5 و زمان ۱۵ دقیقه

جدول ۴ - نتایج تحلیل آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و مقادیر چگالی جریان حاصل از نمودار پلاریزاسیون

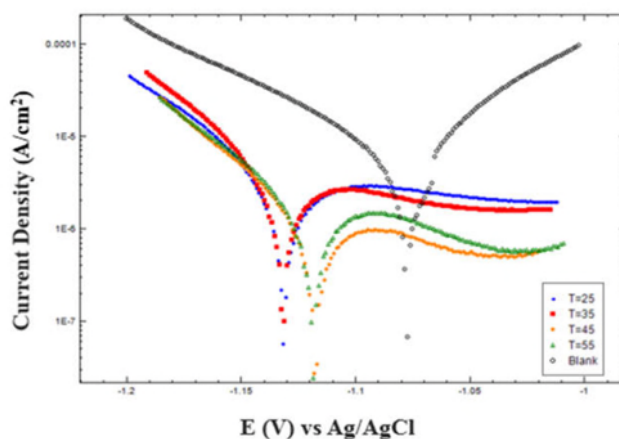
Temperature (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_p = R_c + R_{ct}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Bare	۷/۹۶	۵۳۶	۵۳۹	۱۰۷۵	۶/۳۶
۲۵	۷/۶۷	۱۱۱۰۰	۳۸۰۰۰	۴۹۱۰۰	۰/۷۹۳
۳۵	۹/۴	۳۸۶۰	۳۵۴۰۰	۳۹۲۶۰	۱/۸۷
۴۵	۶/۸	۲۴۹۰۰	۲۹۳۷۷	۵۴۲۷۷	۰/۶۱۸
۵۵	۴/۹	۹۱۰۰	۱۰۰۰۰	۱۹۱۰۰	۱/۰۱

در این معادله θ زاویه قطره آب و γ_{lv} کشش سطحی قطره آب در تعادل با هواست که مقدار آن برابر با $71/99 \text{ (mN}\cdot\text{m}^{-1}\text{)}$ است. زاویه تماس قطره برای نمونه بدون پوشش $(\theta = 4 \pm 99/4)$ و در حضور پوشش تبدیلی بهینه $(\theta = 3 \pm 67/4)$ است. آبدوست تر شدن سطح با کاهش زاویه تماس قطره و افزایش کار چسبندگی در حضور پوشش تبدیلی، از نتایج بدست آمده است. تغییر در ساختار شیمیایی سطح با اعمال پوشش تبدیلی و هم چنین تغییر در زبری سطح می‌تواند از دلایل این تغییر باشد. طبق مشاهدات، اعمال پوشش تبدیلی با افزایش آبدوستی سطح همراه شده و احتمالاً سبب افزایش چسبندگی آن به لایه‌های بعدی می‌شود.

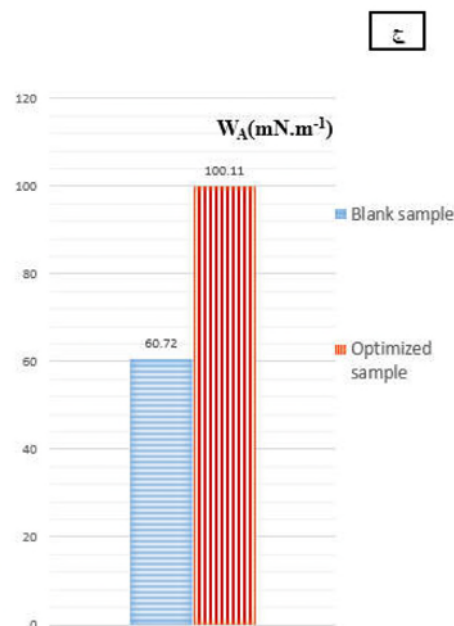
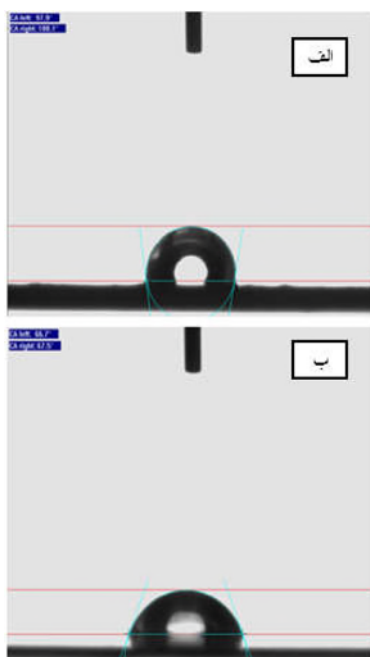
۴-۳- بررسی اثر زاویه تماس با قطره آب

آزمون زاویه تماس با قطره آب بر روی سطح نمونه اصلاح شده با پوشش تبدیلی بهینه و هم چنین نمونه بدون پوشش انجام گرفت. شکل ۹ رفتار زاویه تماس استاتیک قطره آب را بر روی سطح نمونه‌های فولاد گالوانیزه اصلاح نشده (الف) و اصلاح شده (ب) با پوشش تبدیلی وانادیم را نشان می‌دهد. کار چسبندگی (W_A) با استفاده از معادله یانگ (۱) محاسبه [۲۶] و نتایج در نمودار شکل ۹ (ج) ارائه شده است.

$$W_A = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (1)$$



شکل ۸ - نمودار حاصل از آزمون پلاریزاسیون برای نمونه بدون پوشش دهی شده در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد) در $\text{pH} = 1/5$ و زمان ۱۵ دقیقه



شکل ۹ - آزمون زاویه تماسی برای (الف) نمونه فولاد گالوانیزه بدون پوشش (ب) نمونه پوشش دهی شده در شرایط بهینه $\text{pH} = 1/5$ ، $T = 15$ دقیقه و $T = 45$ درجه سانتی‌گراد. (ج) نمودار حاصل از محاسبه کار چسبندگی (W_A) برای فلز بدون پوشش و دارای پوشش بهینه

نتیجه‌گیری

خواص الکتروشیمیایی و ریز ساختار پوشش تبدیلی بر پایه وانادیم توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، آزمون پلاریزاسیون و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.

- بیشترین مقاومت پلاریزاسیون در پوشش‌دهی فلز روی توسط پوشش تبدیلی وانادیم در شرایط $\text{pH} = 1/5$ و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه غوطه‌وری اتفاق می‌افتد.
- تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترون روبشی نشان داد که در شرایط بهینه پوشش‌دهی، ترک‌های موجود در سطح پوشش کمتر است و همچنین پوشش حاصل در این شرایط یکنواخت‌تر می‌باشد.
- مقاومت پلاریزاسیون از ۱۰۷۵ اهم سانتی‌متر مربع برای نمونه بدون پوشش، به ۵۴۲۷۷ اهم سانتی‌متر مربع برای نمونه پوشش‌داده شده در شرایط بهینه اعمال پوشش تبدیلی وانادیم افزایش می‌یابد.
- کاهش دانسیته جریان خوردگی از $6/36 \times 10^{-6}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع برای نمونه بدون پوشش به $0/6182 \times 10^{-6}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع برای نمونه پوشش‌داده شده در شرایط بهینه اعمال پوشش، کاهش می‌یابد.

آزمون زاویه تماس با قطره آب برای بررسی ترشوندگی سطح فولاد گالوانیزه در حضور پوشش تبدیلی وانادیم انجام گرفت و مشخص شد پوشش تبدیلی وانادیم باعث آبدوست تر شدن سطح می‌شود که می‌تواند چسبندگی لایه‌های بعدی اعمالی بر سطح فولاد گالوانیزه را افزایش دهد.

مراجع

- [1] X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, 1996.
- [2] M. Gavrilă, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, Corrosion behaviour of zinc – nickel coatings, electrodeposited on steel, Surf. Coatings Technol, Vol.123, 2000, Pp. 164–172.
- [3] T. V Mikhina, V. V Nazarov, M.F. Bobrov, Mastering a new technology for passivating hot-dip galvanized steel, 1985.
- [4] F.W. Eppensteiner, M.R. Jenkins, Chromate Conversion Coatings, Met. Finish, Vol. 105, 2007, Pp. 413–424.
- [5] R. Achmad, A. Budiawan, Effects of Chromium on Human Body, Annu. Res. Rev. Biol, Vol. 13, 2017, Pp. 1–8.
- [6] Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, Corrosion behaviour of molybdate-phosphate-silicate coatings on galvanized steel, Corros. Sci, Vol. 51, 2009, Pp. 2455–2462.
- [7] N. Van Phuong, M. Gupta, S. Moon, Enhanced corrosion performance of magnesium phosphate conversion coating on AZ31 magnesium alloy, Vol. 27, 2017, Pp. 1087–1095.
- [8] H.Y. Su, C.S. Lin, Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet, Corros. Sci, Vol. 83, 2014, Pp. 137–146.
- [9] 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. Coatings Technol, Vol. 206, 2012, Pp. 4132–4139.
- [10] T. Lostak, A. Maljusch, B. Klink, S. Krebs, M. Kimpel, J. Flock, S. Schulz, W. Schuhmann, Zr-based conversion layer on Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets: Insights into the formation mechanism, Electrochim. Acta, Vol. 137, 2014, Pp. 65–74.
- [11] 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, *Prog. Org. Coatings*, Vol. 94, 2016, Pp. 18–27.
- [12] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate, *Prog. Org. Coatings*, Vol. 101, 2016, Pp.391–399.
- [13] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, Titanium composite conversion coating formation on CRS In the presence of Mo and Ni ions: Electrochemical and microstructure characterizations, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 387, 2016, Pp. 252–259.
- [14] X. Jiang, R. Guo, S. Jiang, Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 341, 2015, Pp. 166–174.
- [15] A. De Nicolò, L. Paussa, A. Gobessi, A. Lanzutti, C. Cepek, F. Andreatta, L. Fedrizzi, Cerium conversion coating and sol-gel multilayer system for corrosion protection of AA6060, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 287, 2016, Pp. 33–43.
- [16] B. Valdez, S. Kiyota, M. Stoytcheva, R. Zlatev, J.M. Bastidas, Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6, *Corros. Sci.*, Vol. 87, 2014, Pp.141–149.
- [17] S.H. Zhang, G. Kong, J.T. Lu, C.S. Che, L.Y. Liu, Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel, *Surf. Coatings Technol.*, 259 (2014) 654–659.
- [18] K. Gang, L. Lingyan, L. Jintang, C. Chunshan, Z. Zheng, Study on lanthanum salt conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel, *J. Rare Earths*, Vol. 28 2010, Pp. 461–465.
- [19] A.S. Hamdy, A.M. Beccaria, Corrosion protection performance of thickened oxide conversion coatings containing vanadium ions formed on aluminum composites, *Corros. Prev. Control*, Vol. 48, 2001, Pp.143–148.
- [20] A.S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald, Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024, *Thin Solid Films*, Vol. 520, 2011, Pp. 1668–1678.
- [21] K.H. Yang, M.D. Ger, W.H. Hwu, Y. Sung, Y.C. Liu, Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 101, 2007, Pp. 480–485.
- [22] K. Li, J. Liu, T. Lei, T. Xiao, Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 353, 2015, Pp. 811–819.
- [23] M.A. Arenas, J. de Damborenea, Interference by cerium cations during the multi-step zinc dissolution process in a chloride-containing electrolyte, *Corros. Sci.*, Vol. 48, 2006, Pp. 3196–3207.
- [24] C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulphate medium. Part II: Zinc coatings, *Electrochim. Acta*, Vol. 47, 2002, Pp. 3409–3422.
- [25] B. Szczygieł, J. Winiarski, W. Tylus, Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc, *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 129, 2011, Pp.1126–1131.
- [26] D. Li, A.W. Neumann, A Reformulation of the Equation of State for Interfacial-Tensions, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 137, 1990, Pp. 304–307.

