

ارزيابي رفتار خوردگي فولاد ساده کربني گالوانيزه شده با و بدون پوشش اورگانیک

سميه مرادي^۱، محمود پيکري^{۲*}، محمدعلي گلعداز^۳

چکیده:

پوشش های فلزی به صورت گسترده ای جهت افزایش مقاومت به خوردگی فولاد کربنی استفاده می شوند. از جمله متداول ترین این پوشش ها که در صنعت بر روی سازه های فولادی اعمال می شود پوشش های فداشونده مانند روی و آلیاژهای آن است. این پوشش ها گاهی همراه با یک پوشش اورگانیک نهایی استفاده می شوند. لذا می تواند با تشکیل یک سد فیزیکی غیرقابل نفوذ که مانع از تماس رطوبت و هوا با سطح فولاد می شود و همچنین با حفاظت کاتدی از سازه های فولادی محافظت کند. این حفاظت تا مصرف کامل روی یا آلیاژ آن ادامه خواهد داشت. از لحاظ اقتصادی استفاده از این پوشش ها از راه های موثر و اقتصادی برای محافظت تجهیزات فولادی در برابر خوردگی در محیط های خورنده مرطوب و آبی است. این دوام و پایداری پوشش اهمیت کاربرد آنها و همچنین لزوم مطالعات گسترده تر بر روی این پوشش ها را نمایان می سازد. در این مقاله سعی شده است تا خوردگی فولاد ساده کربنی با پوشش روی (گالوانیزه) با و بدون پوشش اورگانیکی در محیط های آبی حاوی کلرید سدیم با استفاده از آزمون های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون بررسی و با یکدیگر و نیز با رفتار فولاد بدون پوشش به عنوان یک مرجع مقایسه شود.

واژه های کلیدی: خوردگی، فولاد کربنی، گالوانیزه کردن، پوشش اورگانیکی، روی

^۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بازرسی فنی، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

^۲- دکترای شیمی، گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت

paykary@yahoo.com

^۳- دکترای متالورژی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

۱. مقدمه

امروزه فولادهای ساده ی کربنی به دلیل ویژگی های منحصر بفردی که دارند پرکاربردترین مواد مورد استفاده در صنایع مختلف و محیط های متفاوت هستند. از جمله ویژگی های مثبت فولادها استحکام خوب، انعطاف پذیری خوب، قابلیت جوشکاری، شکل پذیری خوب، قابلیت رنگ پذیری بالا، در دسترس بودن و قیمت نسبتاً پایین آنها است [۱، ۲]. اما تجهیزات فولادی در مجاورت با محیط های خورنده از جمله محیط های مرطوب و آبی خورده می شوند [۳]. برای غلبه بر این مشکل و کاهش خوردگی از روشهای حفاظتی مختلفی استفاده می کنند. از جمله این روش ها استفاده از پوشش های فلزی است. در میان پوشش های فلزی مورد استفاده جهت کاهش خوردگی فولاد کربنی، پوشش های پایه ی روی (پوشش های گالوانیزه) از اهمیت فراوانی برخوردار هستند [۱، ۳، ۴]. گالوانیزه کردن فولاد باعث تشکیل یک پیوند متالورژیکی بین روی و سطح فولاد می شود و یکسری لایه های آلیاژی روی/آهن تشکیل می شود. لایه های تشکیل شده بسیار سخت تر از فولاد بوده که این امر سبب افزایش مقاومت سایشی فولاد نیز می شود. پوشش حاصل بسیار چسبنده و غیرقابل نفوذ است [۵] به طوری که به صورت بخشی از فولاد درآمده و سطح فولاد گالوانیزه مانند روی عمل می کند [۶]. این پوشش به عنوان یک سد فیزیکی از رسیدن مواد خورنده به سطح فولاد جلوگیری کرده و حتی در صورت آسیب دیدن پوشش باز هم روی به دلیل فعال تر بودن نسبت به سطح فولاد به صورت فدا شونده از سطح فولاد حفاظت می کند. علاوه بر این محصولات ناشی از خوردگی روی هم به عنوان یک سد فیزیکی عمل کرده و از ادامه ی خوردگی روی جلوگیری می کند. این ویژگی ها افزون بر قیمت مناسب پوششهای گالوانیزه است [۳-۷].

در محیط های بسیار خورنده و یا زمانی که مقاومت خوردگی بالاتری نیاز باشد می توان یک لایه پوشش اورگانیکی بر روی سطح گالوانیزه اعمال کرد. سیستم پوششی حاصل را دوپلکس می نامند. مقاومت خوردگی بهتر این سیستم به دلیل هماهنگی و تقویت متقابل پوشش گالوانیزه و پوشش اورگانیکی است. پوشش اورگانیکی اعمال شده به عنوان یک سد فیزیکی مانع تماس سطح پوشش روی با محیط خورنده ی اطراف می شود. هم چنین پوشش روی با جلوگیری از تشکیل اکسید آهن در زیر لایه ی فولادی پوشش اورگانیکی سطح مناسب و چسبنده ای را برای پوشش اورگانیکی فراهم نموده و از تاول زدن پوشش اورگانیکی که ناشی از نیروهای فشاری ناشی از تشکیل اکسید آهن است جلوگیری می کند. در صورت وجود ترک یا سوراخ در پوشش اورگانیکی این شکاف ها به وسیله ی محصولات خوردگی ناشی از خوردگی روی بسته می شود. اغلب از فولاد گالوانیزه به روش غوطه وری گرم برای چنین سیستم هایی استفاده می کنند [۳، ۴، ۷-۱۰]. وجود چنین هماهنگی در سیستم دوپلکس باعث می شود که عمر سیستم پوششی حاصل ۱.۵ برابر بیشتر از مجموع عمر

"پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران"

پوشش های گالوانیزه و اورگانیکی به تنهایی باشد. مثلاً اگر یک پوشش گالوانیزه ۴۰ سال و یک پوشش اورگانیکی ۱۰ سال عمر کند، سیستم دوپلکس حاصل می تواند حدود ۷۵ سال بدون نیاز به تعمیر و نگهداری دوام داشته باشد [۸]. در سیستم های دوپلکس آماده سازی سطح فولاد گالوانیزه با زیر کردن آن به شیوه های مکانیکی، جهت ایجاد چسبندگی بهتر پوشش اورگانیکی به سطح فولاد گالوانیزه ضروری است [۷، ۸]. البته اگر اعمال پوشش اورگانیکی بر روی فولاد گالوانیزه ای باشد که حداقل یک سال در معرض هوا بوده است چسبندگی مناسب بدون نیاز به سمباده زنی سطح گالوانیزه فراهم می شود [۹].

۲. مواد و روش تحقیق

فولاد گالوانیزه ی مورد استفاده در آزمایشات از شرکت فولاد مبارکه اصفهان با ضخامت ۰.۵۵ میلی متر تهیه شد. ضخامت پوشش روی حدود ۱۰ میکرومتر محاسبه شد. فولاد کربنی پوشش داده شده دارای درصد ترکیب عنصری مطابق با جدول ۱ بود.

جدول ۱: آنالیز شیمیایی فولاد استفاده شده به عنوان زیرلایه (درصد وزنی)

عنصر	کربن	مس	منگنز	سولفور	سیلیسیم	آلومینیوم	آهن
درصد	۰/۰۶	۰/۰۴	۰/۲۴	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۰۶	مابقی

فولاد گالوانیزه تهیه شده ابتدا تحت عملیات سمباده زنی با سمباده ی ۱۰۰۰ قرار گرفت و سپس در حلال آلی متیل-اتیل-کتون (M.E.K) مطابق با استاندارد MIL-STD-171E, NO.4.3 چربی گیری شد. پس از آن عملیات چربی گیری در حمام قلیایی گرم (۱۰ دقیقه، ۶۰°C) مطابق با استاندارد MIL-STD-171E, NO.4.2 بر روی آن انجام شد. سپس یک لایه پرایمر اپوکسی پلی آمید با ضخامت حدود ۱۳ میکرومتر و در آخر پوشش نهایی پلی اورتان با ضخامت حدود ۲۰ میکرومتر بر سطح تمیز شده اعمال شد. محلول مورد استفاده در آزمایشات کلرید سدیم ۵ درصد وزنی بوده که در حجم ۳۰۰ میلی لیتر آماده شد. نمونه های مورد آزمایش با ابعاد ۱×۱ تهیه شدند.

الف) آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی

آزمون های الکتروشیمیایی خوردگی با استفاده از دستگاه اتولب مدل PGSTAT302N وبا الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره و سیم پلاتینی خالص به عنوان الکتروود کمکی انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول ۵٪ کلرید سدیم و در دمای محیط بر روی سطح زیرلایه و نمونه های پوشش دار انجام شد. برای رسیدن پتانسیل مدار باز به شرایط پایا نمونه ها با سطح ۱ سانتی متر مربع به مدت ۱ ساعت درون محلول نگهداری شدند. محدوده پتانسیل روبش برای نمونه های فولادی و گالوانیزه بین ۲۰۰- میلی ولت تا ۵۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و برای نمونه های با پوشش اورگانیکی بین ۲۰۰- میلی ولت تا ۲۰۰+ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انتخاب شد.

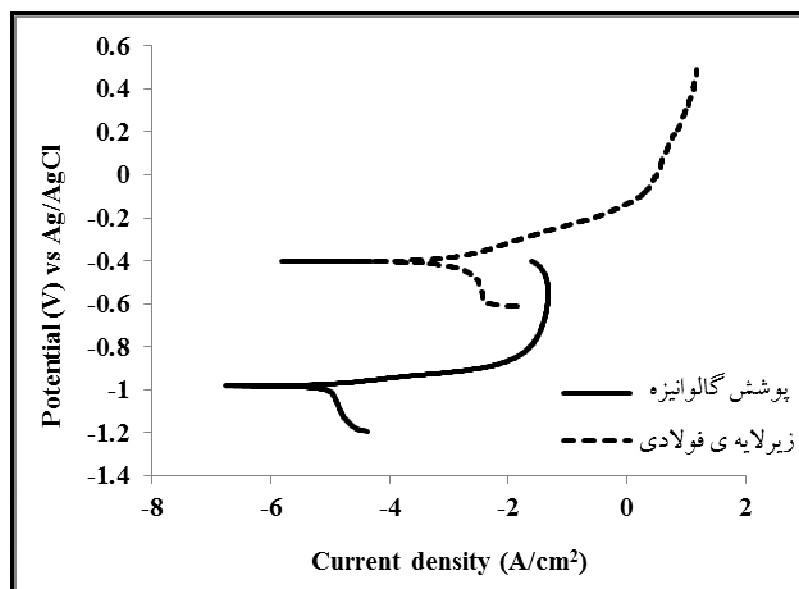
ب) آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

رفتار الکتروشیمیایی نمونه ها با روش امپدانس الکتروشیمیایی نیز ارزیابی شد. جهت انجام این آزمون از الکتروودها و دستگاه ذکر شده در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و همان محلول ۵ درصد وزنی کلرید سدیم در دمای محیط استفاده شد. محدوده فرکانس برای نمونه های پوشش داده شده بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز و برای فولاد بدون پوشش ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز انتخاب شد. دامنه ی ولتاژ ۱۰ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز در نظر گرفته شد و نمودارهای نایکوئیست برای کلیه ی نمونه ها رسم و مقایسه شد. داده ها با استفاده از نرم افزار اتولب تفسیر و اطلاعات مورد نیاز به دست آمد و مدارهای معادل رسم شد.

۳. نتایج و بحث

در شکل ۱ منحنی های تافل نمونه های فولادی و گالوانیزه شده نشان داده شده است. پارامترهای خوردگی محاسبه شده از منحنی های تافل در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است پتانسیل خوردگی نمونه های گالوانیزه منفی تر از نمونه ی فولادی معمولی است. ولی چگالی جریان خوردگی نمونه ی گالوانیزه بیش از ۲۰۰ برابر کمتر از فولاد زیرلایه است. در نمونه های گالوانیزه با توجه به فعال تر بودن پوشش نسبت به زیرلایه، در صورت تماس زیرلایه با الکتروولیت خورنده از طریق تخلخل ها و عیوب پوشش، آسیبی به زیرلایه وارد نشده و پوشش به صورت فداشونده خورده می شود. هم چنین در نمونه ی پوشش داده شده حالت روین شدن مشاهده می شود که نشان دهنده ی به وجود آمدن فیلم محافظ رویین ($Zn(OH)_2$) بر

روی سطح نمونه است.



شکل ۱. منحنی های تافل نمونه های فولادی بدون پوشش و گالوانیزه شده

جدول ۲: پارامترهای خوردگی به دست آمده از منحنی های تافل نمونه های فولاد بدون پوشش و گالوانیزه

bc (V/dec)	ba (V/dec)	icorrosion (A/cm ²)	Ecorr (mV)	
۰/۲۱۴	۰/۰۳	$۷/۲۹ \times 10^{-6}$	- ۹۸۳	نمونه گالوانیزه
۰/۲۱۸	۰/۰۹۶	$۱/۴۶ \times 10^{-3}$	- ۴۰۳	زیرلایه فولادی

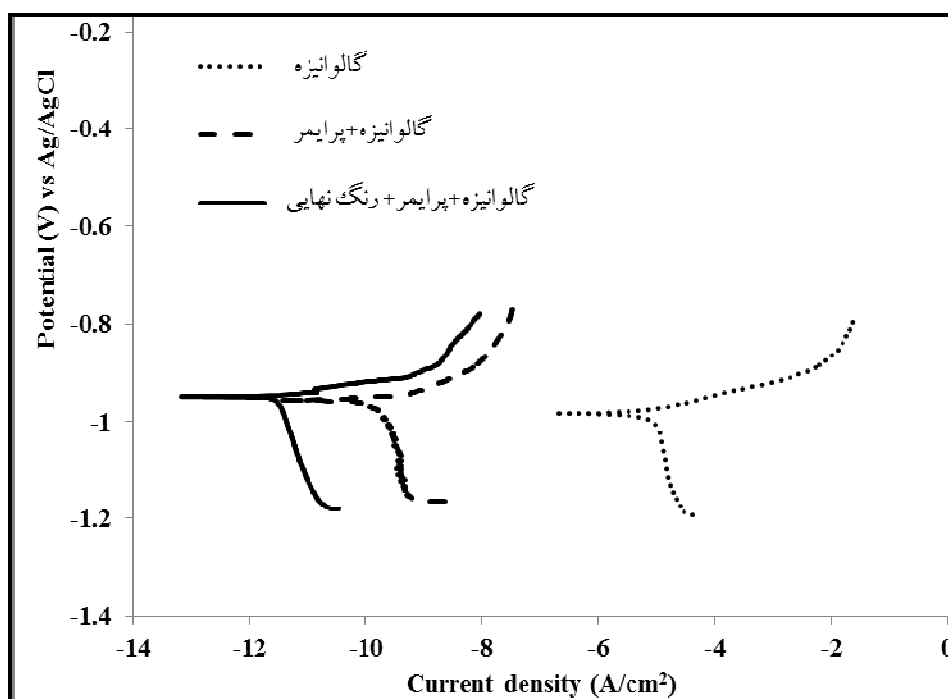
در شکل ۲ نمودارهای تافل نمونه های گالوانیزه ی با پوشش اورگانیکی در کنار نمودار مربوط به فولاد گالوانیزه بدون پوشش اورگانیکی نشان داده شده است. پارامترهای خوردگی محاسبه شده از این منحنی ها در جدول ۳ آورده شده است. اطلاعات جدول ۳ نشان می دهد که پوشش اورگانیکی بر روی شیب پلاریزاسیون آندی (b_a) تأثیر زیادی نداشته ولی شیب کاتدی (b_c) نمونه هایی که با لایه ی پرایمر پوشیده شده اند به طور عمده ای کاهش یافته است. این امر بیان گر آن ست که پوشش اورگانیکی به عنوان یک سد فیزیکی از رسیدن اکسیژن به سطح روی جلوگیری کرده است. نتایج همچنین نشان دهنده ی کاهش بیشتر مقدار b_c در نتیجه ی اعمال رنگ نهایی بر روی پرایمر است. داده های مربوط به جریان نیز کاهش چگالی جریان خوردگی را در نمونه های با پوشش اورگانیکی نسبت به فولاد گالوانیزه بدون پوشش تأیید می کند. چگالی جریان خوردگی

برای پرایمر $10^{-10} \times 1/22$ است که حدود 6×10^4 برابر کمتر از فولاد گالوانیزه است.

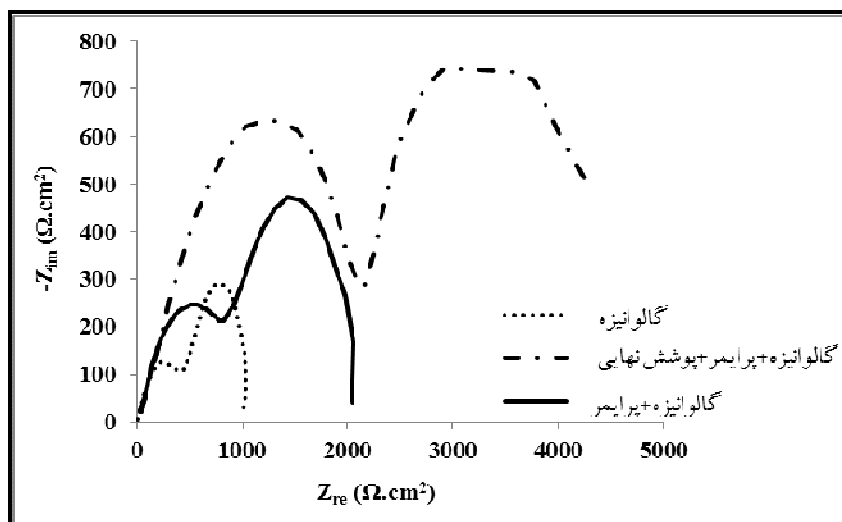
با افزودن رنگ نهایی، خوردگی فولاد به علت افزایش مقاومت حفرات کاهش یافته و چگالی جریان خوردگی باز هم کاهش می یابد [۱۱]. همان گونه که در جدول ۳ نشان داده شده است با افزودن رنگ نهایی چگالی جریان خوردگی به $2/424 \times 10^{-12}$ رسیده است که بیش از ۵۰ برابر کمتر از حالت فقط پرایمر است.

جدول ۳: پارامترهای خوردگی به دست آمده از منحنی های Tafel نمونه های گالوانیزه و گالوانیزه با پوشش اورگانیکی

bc (V/dec)	ba (V/dec)	icorrosion (A/cm ²)	Ecorr (mV)	
۰/۲۱۴	۰/۰۳	$7/29 \times 10^{-6}$	-۹۸۳	گالوانیزه
۰/۱۶۹	۰/۰۱۵	$1/22 \times 10^{-10}$	-۹۵۶	گالوانیزه + پرایمر
۰/۰۱۶	۰/۱۷	$2/424 \times 10^{-12}$	-۹۵۰	گالوانیزه + پرایمر + رنگ نهایی

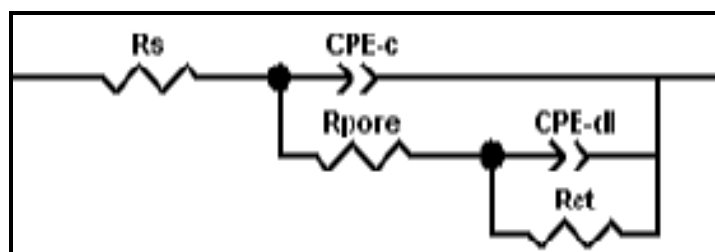


شکل ۲. منحنی های پلاریزاسیون نمونه های گالوانیزه و گالوانیزه با پوشش اورگانیکی



شکل ۳. منحنی های نایکوئیست نمونه های پوشش داده شده

منحنی های نایکوئیست نمونه های پوشش داده شده در شکل ۳ نشان داده شده اند. در منحنی های نایکوئیست نمونه های پوشش داده شده دو حلقه ی خازنی دیده می شود؛ حلقه ی کوچکتر مربوط به فرکانس های بالا در منحنی ها قابل مشاهده است. وجود این حلقه در نمودار پوشش گالوانیزه به دلیل مقاومت حاصل از محصولات خوردگی شامل اکسیدها و هیدروکسیدهای روی است. فولاد گالوانیزه به دلیل وجود پوشش روی بسیار فعال است و در تماس با الکترولیت می تواند یک لایه از کمپلکس های اکسید و هیدروکسید بر روی سطح روی تشکیل شود. در نمونه های با پوشش اورگانیکی این حلقه خازنی مرتبط با وجود لایه ی اورگانیکی اعمالی است. حلقه ی دوم نیز مرتبط با مقاومت انتقال بار بر روی سطح است. برای این سیستم های پوششی مدار معادلی مشابه شکل ۴ می توان پیشنهاد داد که در آن R_s مربوط به مقاومت محلول، CPE-c المان فاز ثابت مربوط به مقاومت خازنی پوشش، R_{pore} مربوط به مقاومت تخلخل های پوشش، CPE-dl مربوط به مقاومت خازنی لایه ی دوگانه و R_{ct} نیز مقاومت انتقال بار فولاد زیر لایه است.



شکل ۴. مدار معادل متشکل از: مقاومت انتقال بار در لایه دوگانه (R_{ct})، المان فاز ثابت مربوط به لایه دوگانه (CPE-dl)، مقاومت حفرات (R_{pore})، المان فاز ثابت مربوط به پوشش (CPE-c) و مقاومت جبران نشده ی محلول (R_s)

پارامترهای خوردگی به دست آمده از امپدانس الکتروشیمیایی این نمونه ها در جدول ۴ نشان می دهد که با اعمال پرایمر مقدار مقاومت انتقال بار در لایه دو گانه (R_{ct}) و همچنین المان فاز ثابت مربوط به لایه دو گانه ($CPE-dl$) افزایش یافته که بیان گر افزایش پایداری سیستم پوششی در اثر کاهش نفوذ الکترولیت به سطح و کاهش فعالیت های الکتروشیمیایی بر روی سطح فولاد است. در سیستم پوششی گالوانیزه با پرایمر و رنگ نهایی مقدار R_{ct} باز هم به میزان قابل توجهی نسبت به حالت گالوانیزه با پرایمر افزایش یافته که نشان دهنده ی بهبود خواص این سیستم است. محلول الکترولیت تنها از طریق تخلخل های پوشش می تواند به سطح فلز برسد و یک لایه ی دو گانه به صورت موضعی در کف تخلخل ها تشکیل دهد. از این رو تخلخل های پوشش به عنوان نقاط فعال در نظر گرفته می شوند. مقاومت حفرات (R_{pore}) با اعمال لایه ی پرایمر افزایش قابل ملاحظه ای داشته است که بیان گر کاهش نفوذ الکترولیت به سطح فلز و متعاقباً کاهش فعالیت های الکتروشیمیایی در سطح فولاد است. با توجه به جدول ۴ مقدار R_{pore} در پرایمر و رنگ نهایی بیش از ۳ برابر بیشتر از سیستم پرایمر به تنهایی است.

جدول ۴: پارامترهای خوردگی به دست آمده از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه های پوشش داده شده

n2	n1	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{pore} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE-c$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$CPE-dl$ ($F \text{ cm}^{-2}$)	
۰/۹	۰/۶	۲	۴۷۸	۰/۰۰۰۳	۶۵۲	۰/۰۲	گالوانیزه
۰/۹	۰/۶	۲۱	۱۱۰۳	۰/۰۰۰۱	۹۶۱	۰/۰۳	گالوانیزه+پرایمر
۰/۹۲	۰/۶	۲۰	۳۳۲۱	۰/۰۰۰۰۱	۱۸۱۱	۰/۰۳	گالوانیزه+پرایمر+رنگ نهایی

۴. نتیجه گیری

۱. پتانسیل خوردگی فولاد گالوانیزه کم تر (منفی تر) از فولاد کربنی معمولی است. در حالی که چگالی جریان خوردگی نمونه ی گالوانیزه و فولاد زیر لایه تفاوت قابل ملاحظه ای با یکدیگر ندارد.

۲. چگالی جریان خوردگی فولاد گالوانیزه با یک لایه پرایمر حدود $10^4 \times 6$ برابر کمتر از فولاد گالوانیزه است.

۳. اعمال یک لایه پرایمر بر روی سطح فولاد گالوانیزه، با ایجاد یک سد فیزیکی مانع رسیدن اکسیژن به سطح فولاد گالوانیزه می شود و فولاد گالوانیزه هم سطحی با چسبندگی و خواص مناسب برای پوشش اورگانیکی فراهم می کند.

"پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران"

۴. اعمال یک لایه رنگ نهایی علاوه بر پرایمر، نفوذ الکترولیت به سطح فولاد را کاهش داده و خواص ضد خوردگی پوشش گالوانیزه را به میزان قابل توجهی افزایش می دهد.

۵. مراجع

- 1- N. Coni, M. L. Gipiela, A. S. C. M. D'Oliveira, P. V. P. Marcondes, Study of the mechanical properties of the hot dip galvanized steel and Galvalume, J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng., 2009
- 2- Akin Akinci, The salt spray corrosion of polymer coating on steel, The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 34, Number 1C, 2009
- 3- B. del Amoa, L. Vélevab, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, Performance of coated steel systems exposed to different media (Part I: painted galvanized steel), Progress in Organic Coatings 50 (2004) 179–192
- 4- J.B. Bajat, V.B. Miškovič-Stankovič, J.P. Popič, D.M. Dražič, Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel, Progress in Organic Coatings 63 (2008) 201–208
- 5- American Galvanizers Association, Hot-dip galvanizing for corrosion protection of steel products, 2000
- 6- Frank C. Porter, Corrosion resistance of zinc and zinc alloys, CRC Press, 1 edition, pp 61, 83, 86
- 7- A.M.P. Simoes, R.O. Carbonari, A.R. Di Sarli, B. del Amo, R. Romagnoli, An environmentally acceptable primer for galvanized steel: Formulation and evaluation by SVET, Corrosion Science 53 (2011) 464–472
- 8- Kimberlie J. Dunham, Preparing hot-dip galvanized steel surfaces for painting or powder coating: A primer, American Galvanizers Association, 2002
- 9- Thomas J. Langill, Painting over hot dip galvanized steel, American Galvanizers Association
- 10- Rajiv P. Edavan, Richard Kopins, Corrosion resistance of painted zinc alloy coated steels, Corrosion Science 51 (2009) 2429–2442
- 11- K. Raeissi, M.R. Toroghinejad, The effect of chromated and organic layers on corrosion resistance of galvanized steel sheets, Progress in Organic Coatings 62 (2008) 61–64

Evaluation of Corrosion Resistance of Zinc Coatings on Carbon Steel

S.Moradi, M.Peikari*, M.A.Golozar

** Technical Inspection Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran
paykary@yahoo.com*

Abstract

Metal coatings are widely used for increasing corrosion resistance of carbon steel. Sacrificial coatings like zinc and its alloys are most applied metallic coatings on the steel in industry. These coatings may be used with a final organic coating and therefore protect the steel substrate by two methods; 1-forming an impenetrable physical barrier that avoids the moisture and air contact with the steel surface and along with the galvanized zinc under coat prevents corrosion of carbon steel surfaces. 2- Other protective mechanism of these coatings is cathodic protection. The protection continues until full consumption of zinc or its alloys. Economically these coatings are effective ways to protect steel equipments against corrosion in wet corrosive environments. Their durability is the main reason of wide application of these coatings. Therefore it is important to study these coatings more precisely. In the present study the corrosion resistance of zinc coating (galvanized coating) with and without organic coating on carbon steel in the chloride containing environment has studied and compared with each other as well as with bare carbon steel as a reference, using EIS and polarization tests.

Keywords: corrosion, carbon steel, galvanizing, zinc, organic coating