

بررسی اثر pH محلول بر مورفولوژی و رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی بر پایه هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید

حسین عیوض محمدلو^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}، سید محمود کثیریها^۳، علی اصغر صبباغ الوانی^۴، حسن سامعی^۱، رضا سلیمی^۱

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

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

^۳ مربی، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

^۴ استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۰۸

چکیده

پوشش تبدیلی نانوسرامیکی بر پایه اسید هگزا فلوروئوروزیرکونیک عاری از نمک‌های فسفات بررسی شد. تاثیر pH محلول بر رفتار مقاومت به خوردگی و ریخت‌شناسی این پوشش ارزیابی گردید. رفتار مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی نانوسرامیک بر روی زمینه فولادی در pH های مختلف محلول (۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵) به کمک آزمون پلاریزاسیون (DC polarization) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون پلاریزاسیون نشان داد که در pH محلول برابر با ۴/۵ کمترین دانسیته جریان خوردگی و مثبت‌ترین پتانسیل خوردگی به دست می‌آید. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که نمونه پوشش شده در pH محلول برابر با ۴/۵ بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین ظرفیت خازنی را دارد. همچنین با توجه به نمودارهای بد مشخص شد که همین نمونه بالاترین زاویه فازی و امپدانس را دارد. ریخت‌شناسی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) ارزیابی شد. نتایج این آزمون نشان داد که با افزایش pH محلول از ۳/۵ به ۴/۵ مورفولوژی پوشش تغییر می‌کند. اندازه ذرات در سطح پوشش برابر با ۴۰ تا ۶۰ نانومتر تخمین زده شدند.

کلمات کلیدی: پوشش تبدیلی نانوسرامیکی، هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید، پلاریزاسیون، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی.

The Effect of Solution pH on Morphology and Anti-corrosion Properties of Hexafluorozirconic Acid Based Conversion Coating

Hossein Eivaz Mohammadloo¹, Ali Asghar Sarabi^{2*}, Mahmoud Kasiriha³,
Ali Asghar Sabbagh Alvani⁴, Hassan Sameie¹, Reza Salimi¹

¹. M. Sc. Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

². Assistant Professor, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

³. Trainer, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

⁴. Assistant Professor, Color and Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology

* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: January 30, 2012 Acceptance: February 27, 2012

Abstract

A nanoceramic hexafluorozirconic acid based conversion coating free of phosphate salts was investigated. The effect of solution pH on coating morphology and corrosion resistance was evaluated. Corrosion resistance of nanoceramic conversion coating on cold rolled steel (CRS) substrates in different solution pH (3.5, 4.5 and 5.5) was studied utilizing DC polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The polarization tests revealed that sample was coated in pH=4.5 have the lowest corrosion current density and nobler corrosion potential in comparison with other coated samples. The results of EIS showed that this sample (pH=4.5) has the highest polarization resistance and the lowest capacitance. According to bode diagrams, this sample indicated greater phase angle (at high frequencies) and impedance modulus (at low frequencies). The morphology of the conversion coating surface formed at different pH was investigated using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). Images revealed that the morphological structure changed with increasing pH value.

Keywords: Nanoceramic conversion coating, Hexafluorozirconic acid, DC Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Scanning Electron Microscopy (SEM).

۱- مقدمه

زیرکونیا همراه با عامل کمپلکس کننده اسید استیک به روش سل-ژل، نسبت به فسفات به فولاد کم کربن گزارش شده است [۹۸]. در سال‌های اخیر نیز یک روش غوطه‌وری در محلول هگزافلوروزیرکونیک اسید برای ایجاد یک لایه پوشش تبدیلی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۵-۱۰]. پوشش‌های بر پایه سرامیک برای طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی که نیازمند مقاومت پوششی و سایشی، حفاظت از خوردگی و عایق کردن حرارتی می‌باشند، کاربرد دارند [۱۸-۱۶]. طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به‌عنوان یک روش دقیق که داده‌های کمی و کیفی را مهیا می‌کند، نقش مهمی در مطالعات خوردگی بازی می‌کند [۲۴-۱۹]. ترکیب این آزمون با تست‌های الکتروشیمیایی دیگر مانند پلاریزاسیون سبب تفاسیری دقیق‌تر می‌شود.

در تحقیق حاضر آماده‌سازی سطح بر پایه هگزافلوروزیرکونیک اسید (H_2ZrF_6) مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش برای اولین بار pH محلول این پوشش تبدیلی و اثر آن بر مقاومت به خوردگی و مورفولوژی سطح، مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول آماده‌سازی شامل هگزافلوروزیرکونیک اسید، تنظیم‌کننده‌های pH و مقادیر کمی از ذرات نانو سرامیک اکسید فلزی می‌باشد. با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی وضعیت پوشش تشکیل شده در pH های ۳/۵ و ۴/۵ و ۵/۵ ارزیابی گردید. عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی به‌دست آمده توسط آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در pH های گوناگون بررسی شد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده‌سازی نمونه

ورقه‌های فولادی از نوع نورد سرد تهیه شده از شرکت ایران خودرو در اندازه‌های $3 \times 3 \times 0.7$ سانتی‌متر برش داده شدند. آنالیز شیمیایی ورقه‌ها که مربوط به شرکت DONGBU STEEL CO. می‌باشد در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

رایج‌ترین روش آماده‌سازی برای سطوح فلزات آهنی و غیر آهنی، اعمال یک لایه فسفات بر روی آنها است. در نتیجه این فرایند، پوششی پیوسته، غیرهادی و سخت به‌دست می‌آید که می‌تواند چسبندگی بالایی به سطح فلز داشته باشد [۱]. فسفات کردن در صنایع اتومبیل، ابزار و صنایع عمومی کاربردهای فراوانی دارد. محدودیت‌های روش فسفات نیز به شرح زیر می‌باشد [۲]:

- حمام فسفات معمولاً شامل ترکیبات مضر است که می‌تواند منجر به زیان‌های جبران‌ناپذیری بر اکولوژی زمین و سطح آب (توانایی ماندگاری آب) شود.
- در فرایند فسفات معمولاً لجن‌هایی در حمام جمع می‌شود که نیاز به لجن‌زدایی متناوب دارد.
- پوشش تبدیلی فسفات معمولاً متخلخل است و نیاز به فرایندهای بعدی دارد.
- فرایند فسفات در دمای بالاتر از دمای محیط انجام می‌گیرد که این مسئله هزینه بالایی را جهت تامین انرژی به همراه دارد.

از این رو امروزه تحقیقات گسترده در جهت جایگزینی این نوع از پوشش‌های تبدیلی در حال اجرا می‌باشد.

ارگانوسیلان‌ها به‌عنوان جایگزین فرایند فسفات استفاده می‌شوند. اگرچه سیلان‌ها مقاومت به خوردگی منطقی و چسبندگی قابل قبول به فلزات آلومینیوم، روی و گالوانیزه دارند، اما تنها با یک سری محدود از رنگ‌ها کارایی قابل قبولی از خود نشان می‌دهند. این در حالی است که فسفات برای رزین‌ها و پوشش‌های متنوعی استفاده می‌شود [۳، ۴]. به‌علاوه، حمام سیلان عمر کوتاه‌تری از حمام فسفات دارد و سطح آماده شده با سیلان بیشتر مستعد زنگ آبی است [۵].

در دهه‌های اخیر به منظور آماده‌سازی سطوح فلزی از روش‌های جدیدتری نظیر استفاده از اکسید زیرکونیم (زیرکونیا) بر روی سطح فلز بوسیله روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۶]. در مطالعه دی ماگیو^۱ و همکارانش مقاومت به خوردگی بهتری برای پوشش

^۱ Di Maggio

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد نورد سرد

عناصر	C	Mn	P	S	Al	Fe
درصد وزنی	۰/۰۰۲	۰/۰۴	۰/۰۰۹	۰/۰۰۶	۰/۰۳	Balanced

نمونه‌های فولادی ابتدا توسط کاغذ سنباده با مش‌های ۴۰۰ و ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شدند. در مرحله بعدی نمونه‌ها در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۰ درصد وزنی چربی‌زدایی شدند. در ادامه نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته شدند.

نمونه‌های آماده‌سازی شده جهت پوشش‌دهی در محلول ۴ درصد حجمی هگزافلوروزیرکونیک اسید (تهیه شده از شرکت هنکل) غوطه‌ور شدند. pH محلول‌ها توسط کنترل‌کننده pH به نام Parco® Neutralizer 700 (حاوی ۵ تا ۱۵ درصد بی‌کربنات آمونیوم، هنکل) تنظیم شد. بعد از پوشش‌دهی، نمونه‌ها با آب دیونیزه شسته و در محیط خشک شدند. در pH های کمتر از ۳ امکان تشکیل پوشش وجود نداشته و در pH های بالاتر از ۵/۵ (نزدیک خنثی و قلیا) نیز امکان انحلال این لایه وجود دارد. بنابراین مقادیر ذکر شده در پارامتر pH نتیجه انجام چندین آزمایش در pH های کمتر از ۳ و بیشتر از ۵/۵ است. زمان غوطه‌وری و دمای محلول به ترتیب ۹۰ ثانیه و ۳۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شدند.

ترتیب نمونه پوشش داده شده، الکتروده Ag/AgCl و الکتروده پلاتین بودند، انجام شد. برای این آزمون‌ها مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از سطح فولاد پوشش داده شده، در معرض الکترولیت قرار گرفت و ما بقی با مخلوط مذابی از بی‌زوکس و کلوفونی پوشانده شد. این آزمون در دمای محیط (۵±۲۵ درجه سانتی‌گراد) صورت گرفت. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) بوسیله تکنیک برون‌یابی تافل در ۵۰± میلی‌ولت اطراف پتانسیل مدار باز بدست آمد. نرم‌افزار GPES (General Purpose Electrochemical Software) برای ارزیابی نتایج آزمون پلاریزاسیون و FRA (Frequency Response Analyzer) به منظور تحلیل داده‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شدند. مقادیر مقاومت پلاریزاسیون بر اساس سطح نرمالایز شده، گزارش گردیدند. به منظور اطمینان از قابلیت تکرارپذیری هر آزمون سه بار انجام شد.

میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FE-SEM; Hitachi, Model S4161, Japan) جهت بررسی مورفولوژی سطحی نمونه‌های فولاد پس از اعمال پوشش‌های تبدیلی استفاده گردید. به منظور افزایش کیفیت و بهبود رسانایی، سطح نمونه‌ها با یک لایه از طلا پوشانده شد. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت زاویه ۴۵ درجه انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان

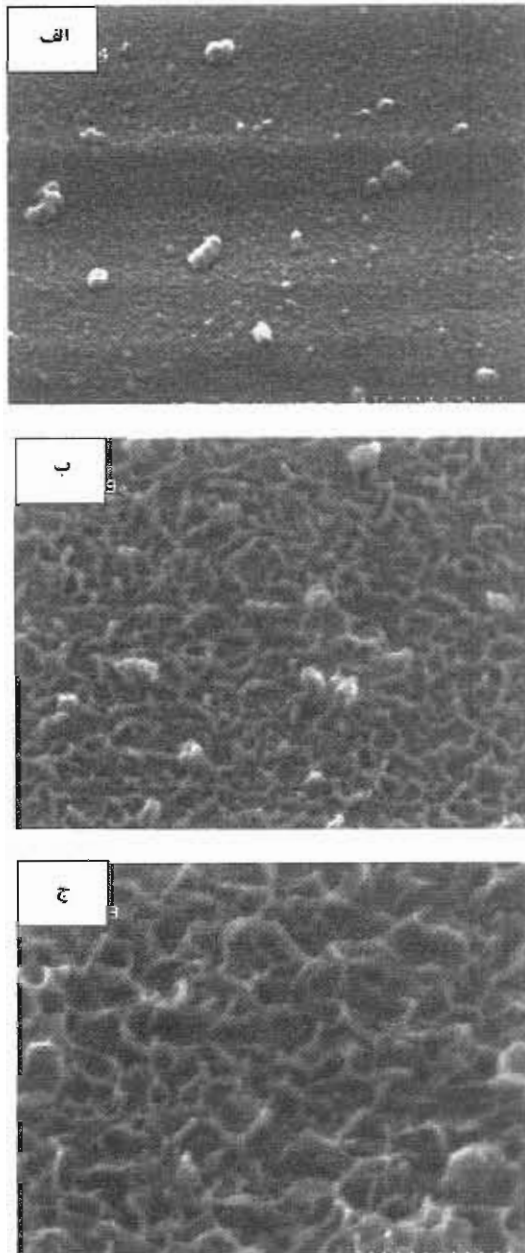
شکل ۱ سطح نمونه فولاد نورد سرد را قبل و بعد از پولیش مکانیکی نشان می‌دهد. قبل از پولیش (شکل ۱-الف) وجود یک لایه (مانند میل اسکیل) بر روی سطح کاملاً آشکار است. حضور این لایه می‌تواند خواص پوشش را تحت تاثیر قرار دهد و به همین دلیل توسط پولیش مکانیکی از روی سطح برداشته شد (شکل ۱-ب).

این لایه همانند لایه میل اسکیل می‌تواند به صورت یک لایه سد گونه در برابر نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز عمل

۳-۲- مشخصات آزمون‌ها

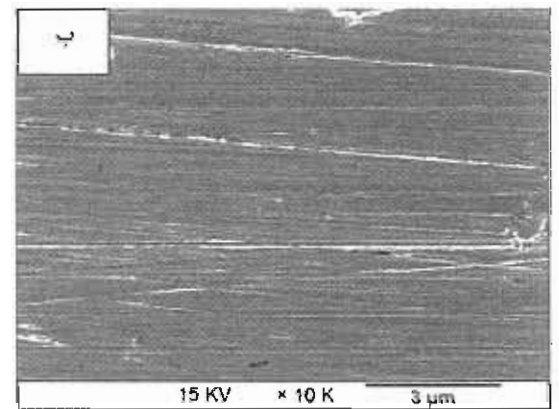
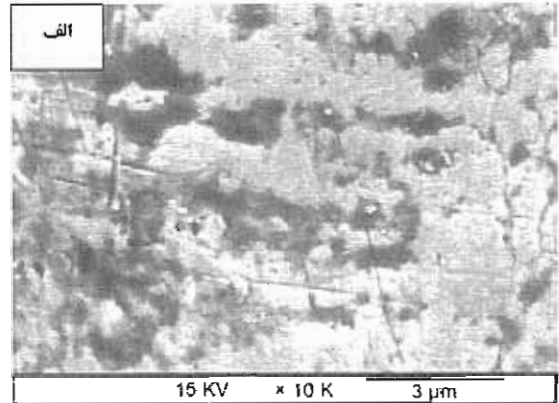
برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی از آزمون پلاریزاسیون استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 با آهنگ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه با محدوده پتانسیل ± 100 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام (شرکت مرک) به مدت ۶۰ ثانیه انجام شد. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه AUTOLAB G1 با دامنه سینوسی ۱۰ میلی‌ولت و در محدوده فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰۰۰ هرتر صورت گرفت. این آزمون‌ها در یک سل سه الکترودی که الکتروده کاری و الکتروده مرجع و الکتروده کمکی به

مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر FE-SEM نمونه‌های فولاد پوشش شده در pH های مختلف غوطه وری در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: تصاویر FE-SEM نمونه‌های پوشش شده در pH های محلول برابر با الف) ۳/۵، ب) ۴/۵، ج) ۵/۵.

شکل ۲ تصاویر FE-SEM از پوشش‌های تبدیلی بر پایه هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید را در pH های ۳/۵ و ۴/۵ و ۵/۵ نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که نمونه آماده شده در pH برابر با ۳/۵ مورفولوژی متفاوتی نسبت به



شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه ی بدون پولیش فولاد (الف) و فولاد پولیش شده (ب)

نموده و به دلیل آن که خودش دارای پتانسیل بالاتری در مقایسه با لایه فولاد می‌باشد، نقش حفاظت از خوردگی فلز فولاد را ایفا می‌کند. فعالیت کاتدی لایه میل اسکیل در مقایسه با فلز فولاد می‌تواند دلیل مهم دیگری برای بالاتر بودن مقاومت در برابر خوردگی این لایه باشد. این مسئله به اثبات رسیده که این لایه بسیار حساس به شوک‌های مکانیکی، حرارتی و شیمیایی در محیط‌های خورنده می‌باشد [۱۹]. به واسطه شوک‌های وارد شده، این لایه به راحتی دچار تخریب شده و ترک‌های میکرونی در سطح آن ایجاد خواهد شد. این ترک‌ها می‌توانند منافذ نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز فولاد و کاهش مقاومت به خوردگی فلز فولاد باشند.

مورفولوژی سطحی نمونه‌های پوشش شده در محلول هگزا فلوروئوروزیرکونیک اسید تقویت شده با نانو ذرات اکسید فلزی در pH های متفاوت توسط میکروسکوپ الکترونی

شکل ۳ مشاهده می‌شود که با تغییر pH محلول رفتار منحنی‌های پلاریزاسیون تغییر چندانی نمی‌کند و طبیعت یکسانی دارند. کاهش دانسیته جریان‌های کاتدیک نمونه‌های پوشش شده (در محیط نمکی حاوی آنیون های Cl⁻) می‌تواند به نقش پوشش تبدیلی در کاهش فعالیت کاتدیک سطح فلز و نیز کاهش نرخ نفوذ اکسیژن به سطح فلز (خصوصاً مناطق کاتدیک سطح) ارتباط پیدا کند [۲۸-۲۶]. مقادیر پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از تکنیک برون‌یابی تافل برای pH های متفاوت محلول در جدول ۲ آمده است. با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌شود که برای نمونه‌های پوشش شده با اسید مذکور مقادیر پتانسیل خوردگی نسبت به فولاد مثبت‌تر می‌باشند، به عبارتی از نظر ترمودینامیکی این نمونه‌ها پایدارتر هستند و به بیان دیگر، پوشش در pH=۴/۵ پایدارترین وضعیت ترمودینامیکی را دارد. یک پوشش عاری از نقص و یکنواخت دسترسی الکترولیت به زمینه فلزی را محدود می‌کند و مقادیر پتانسیل خوردگی را به مقادیر مثبت‌تر و دانسیته جریان خوردگی را به مقادیر کوچک‌تر انتقال می‌دهد [۲۹].

۳-۳-آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

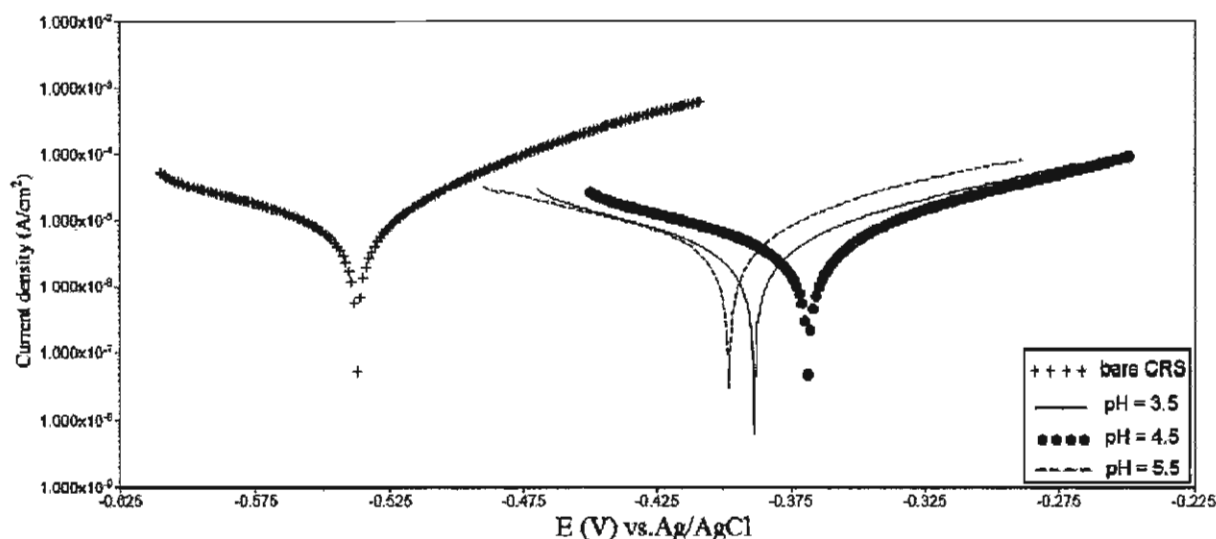
محدودیت نمودار نایکوئیست این است که وقتی به هر نقطه بر روی نمودار نگاه شود نمی‌توان بیان کرد که این نقطه در چه فرکانسی ثبت شده است. یک روش دیگر نمایش دادن داده‌ها نمودار بد است. در این نمودار فرکانس بکار رفته بر روی محور X نمایش داده می‌شود و بر خلاف نمودار نایکوئیست اطلاعات فرکانس به‌وضوح آشکار هستند [۳۰]. شکل ۴ نمودار نایکوئیست پوشش را با pH های مختلف نشان می‌دهد. برای هر سه نمونه پوشش شده یک منحنی نیم‌دایره شکل که نشان دهنده یک واکنش بین الکترولیت و پوشش است بدست آمده است. اگرچه این منحنی‌ها در شکل شبیه هم هستند ولی در اندازه متفاوت می‌باشند. این موضوع نشان دهنده این است که پدیده شیمیایی یکسانی با ابعاد متفاوتی در حال اتفاق می‌باشد.

دو pH دیگر دارد. به‌نظر می‌رسد در این pH فقط یک لایه بسیار متراکم ناشی از واکنش اسید مذکور با سطح فلز بر روی سطح تشکیل شده است و از آنجایی که به نسبت دو حمام دیگر شرایط اسیدی تر می‌باشد، پوشش به محض تشکیل شدن شروع به حل شدن در حمام می‌کند و این باعث می‌شود که یک پوشش پیوسته و یکنواخت مشاهده نگردد. مورفولوژی پوشش‌ها در pH های ۴/۵ و ۵/۵ بسیار شبیه به هم هستند و به‌وضوح لایه تشکیل شده بر روی یک لایه متراکم دیگر را نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، یک مکانیزم دو مرحله‌ای برای تشکیل پوشش به دست می‌آید. با نگاهی دقیق‌تر به شکل ۲ ب و ج مشاهده می‌شود که در pH قلیایی‌تر، پوشش تشکیل شده نسبت به pH برابر با ۴/۵ مورفولوژی نامنظم‌تری دارد. این مطلب به‌وضوح در شکل ۲ نمایان است. مورفولوژی پوشش در محلول‌های با pH های ۴/۵ و ۵/۵ بسیار شبیه به مورفولوژی پوشش تبدیلی فسفات روی می‌باشد [۲۵].

۲-۳-آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون

دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی نمونه‌های پوشش شده توسط محلول هگزافلوروئوروزیرکونیک اسید تقویت شده با ذرات نانو اکسید فلزی در pH های متفاوت توسط آزمون پلاریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش شده در pH های ۳/۵، ۴/۵ و ۵/۵ و فولاد عاری از پوشش را در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که برای همه نمونه‌ها در مقایسه با نمونه عاری از پوشش، یک کاهش در دانسیته جریان خوردگی رخ داده است. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون به‌همراه تکنیک برون‌یابی تافل نشان می‌دهند که کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی در محلول با pH برابر با ۴/۵ اتفاق می‌افتد ($i_{corr}=6.158 \mu A/cm^2$). برای pH های دیگر یعنی ۳/۵ و ۵/۵ به ترتیب مقادیری برابر با ۶/۵۵۶ و ۶/۸۸۴ میکروآمپر بر سانتیمتر مربع ثبت شدند. با توجه به



شکل ۳: مقایسه تاثیر pH محلول بر رفتار جریان های آندیک و کاتدیک در منحنی های پلاریزاسیون این نمونه ها در دما و زمان ثابت غوطه وری.

جدول ۲: اطلاعات بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون برای نمونه های با pH متفاوت محلول غوطه وری

Parameter/Solution pH	3.5	4.5	5.5	Bare sample
I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	6.556 (± 0.08)	6.158 (± 0.14)	6.884 (± 0.19)	14.53 (± 0.15)
E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	-0.385	-0.369	-0.398	-0.538
b_c	0.066	0.048	0.048	0.055
b_a	0.051	0.071	0.08	0.095

به دلیل سرعت پایین اکسایش فلز سرعت تشکیل پوشش پایین بوده که این مسئله مجدداً کاهش ضخامت پوشش تبدیلی در pH های بالا را در بر خواهد داشت. احتمالاً می توان نتیجه گیری نمود که تشکیل مناسب پوشش در یک pH خاص امکان پذیر می باشد. مدار الکتریکی معادل با سیستم الکترو-الکترولیت در شکل ۵ مشاهده می شود [۳۲]. در این شکل R_s مقاومت محلول، R_p مقاومت پلاریزاسیون و CPE_{dl} المان ثابت فازی می باشد. المان CPE خود دارای دو پارامتر n و Y_0 است که به ترتیب بیان گر میزان ناهمگونی لایه دوگانه الکتریکی یا انحراف از خازن ایده آل و هدایت الکتریکی المان CPE هستند. از مدار ذکر شده در شکل ۵ به منظور برازش داده های به دست آمده از آزمون EIS بهره گرفته شد و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود که با افزایش pH محلول، مقاومت پلاریزاسیون در ابتدا افزایش و بعد کاهش می یابد.

ظهور این نیم دایره های ناقص نشان دهنده این موضوع است که فرایند خوردگی این پوشش ها شامل یک ثابت زمانی که بیان گر وجود لایه دوگانه الکتریکی بین پوشش و الکترولیت می باشد، است. قطر این نیم دایره ها می تواند به عنوان مقاومت پلاریزاسیون (R_p) در نظر گرفته شود [۳۱]. با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که نمونه پوشش داده شده در محلول با pH برابر با ۴/۵ بزرگترین قطر را دارد و این نشان دهنده رفتار حفاظتی بهتر این پوشش در مقابل با دو نمونه دیگر است.

در pH های پایین تر از مقادیر مذکور، سرعت اکسایش فلز بسیار بالاتر از تشکیل پوشش بوده و همچنین پوشش در شرایط بسیار اسیدی به لحاظ ترمودینامیکی نمی تواند به راحتی تشکیل شود. علاوه بر این موارد حل شدن پوشش در pH های پایین نیز کاهش ضخامت پوشش و نایکنواختی آن را باعث می گردد. در مقابل، در pH های بالا شرایط تشکیل پوشش از نقطه نظر ترمودینامیکی فراهم شده، اما

می‌دهد. در تحقیقات قبلی [۳۶] گزارش شده است که پارامتر زاویه فازی در فرکانس‌های بالا می‌تواند بیان‌گر معیاری از چسبندگی پوشش یا محصولات خوردگی به سطح فلز باشد و مشاهده گردید که بالاترین چسبندگی پوشش به سطح در زاویه فازی ۹۰ درجه و کمترین آن در زاویه فازی ۰،۰ درجه است. مطابق توضیحات بالا و با توجه به شکل ۶ و جدول ۳ مشاهده می‌گردد که بالاترین زاویه فازی مربوط به پوشش در pH=۴/۵ می‌باشد. همچنین با توجه به شکل ۶ (نمودار بد امپدانس) مشخص است که بیشترین امپدانس در فرکانس‌های کمتر از ۱ هرتز که تغییرات خطی است، مربوط به pH=۴/۵ می‌باشد. نتایج حاصل از آزمون EIS کاملاً در توافق کامل با نتایج آزمون پلاریزاسیون می‌باشد و هر دو آزمون روند زیر را تایید می‌کنند:

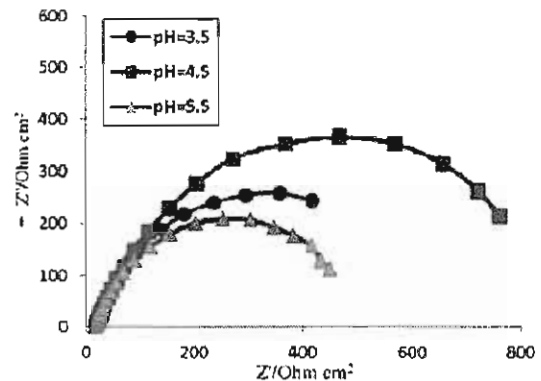
مقاومت به خوردگی pH های مختلف محلول:

$$۵/۵ < ۳/۵ < ۴/۵$$

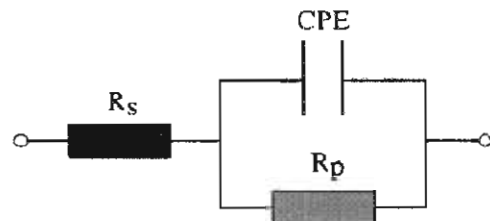
۳-۴- بررسی میزان تخلخل پوشش‌های تبدیلی

یکی از مشکلات استفاده از پوشش‌های تبدیلی به‌خصوص پوشش تبدیلی فسفات‌ها در محیط‌های خورنده، حضور تخلخل‌ها و حفره‌ها در پوشش است [۳۷-۳۹]. این نقص‌های موضعی مسیرهای مستقیم بین محیط خورنده و زمینه فازی ایجاد می‌کنند. از آنجایی که واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک بین پوشش و زمینه فلزی شروع می‌شوند، اندازه‌گیری میزان تخلخل به‌منظور پیش‌بینی مقاومت به خوردگی فلز اهمیت بسزایی دارد. نوتر و گاب به‌وضوح طبیعت و اثر تخلخل بر روی مقاومت به خوردگی برخی از پوشش‌ها را توصیف کرده‌اند. آنها روش‌های به‌دست آوردن تخلخل را به سه دسته تقسیم کرده‌اند:

- روش‌های فیزیکی با استفاده از تصاویر میکروسکوپی (مانند SEM)
 - روش‌های شیمیایی با استفاده از واکنش‌گرهای مختلف
 - روش‌های الکتروشیمیایی
- روش‌های رایج و مرسوم ارزیابی تخلخل کیفی هستند و برای ارزیابی‌های نانومتری مناسب نیستند.



شکل ۴: منحنی‌های نایکوئیست حاصل از آزمون EIS برای نمونه‌های اصلاح شده در pH های متفاوت محلول.



شکل ۵: مدار معادل برای شبیه‌سازی رفتار پوشش‌های تبدیلی.

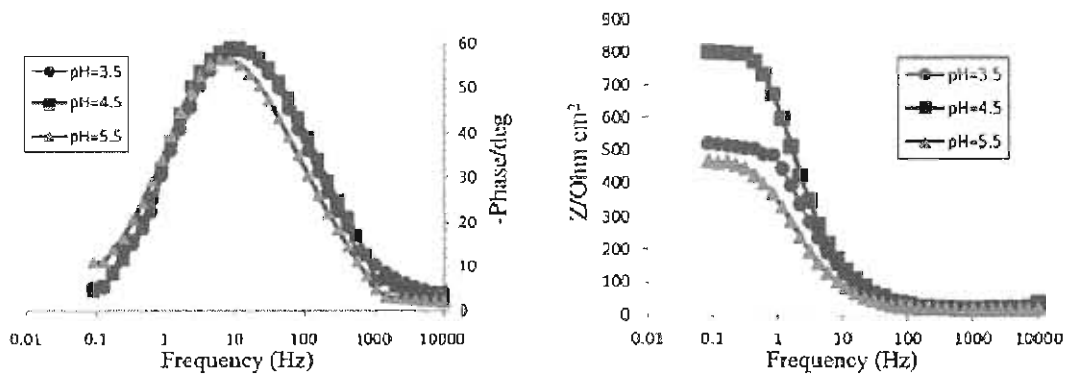
مقادیر ظرفیت‌ها با توجه به رابطه ۱ بدست می‌آید [۳۳]:

$$C = (Y_0 \times R^{-1-n})^{1/n} \quad (1)$$

با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که بالاترین مقاومت پلاریزاسیون (۸۸۶ اهم سانتی‌متر مربع) برای نمونه پوشش‌شده در محلول با pH برابر با ۴/۵ است. به ترتیب برای pH های ۳/۵ و ۵/۵ مقادیر ۶۳۱ و ۵۱۲ اهم سانتی‌متر مربع مشاهده می‌شود. کاهش مقاومت پلاریزاسیون می‌تواند مرتبط با نفوذ آب و یون‌ها طی زمان غوطه‌وری در آزمون باشد [۳۴ و ۳۵]. بعد از نفوذ عوامل خورنده درون پوشش، یون‌های تولید شده از واکنش‌های شیمیایی به‌همراه یون‌های الکترولیت سبب کم شدن مقاومت پلاریزاسیون می‌شوند [۲۰]. همان‌طور که انتظار می‌رود پوششی که بالاترین مقدار مقاومت پلاریزاسیون را دارد، کمترین ظرفیت خازنی را با مقدار ۱۴۷ میکروفاراد سانتی‌متر مربع دارد. شکل ۷ منحنی‌های بد را برای پوشش در pH های متفاوت محلول غوطه‌وری نشان

جدول ۳: مقادیر پارامترهای الکتروشیمیایی مختلف به دست آمده از آزمون EIS و نمودارهای نایکوئیست و بد نمونه های اصلاح شده در pH های مختلف محلول غوطه وری

Element	pH=3.5		pH=4.5		pH=5.5	
	Values	Error (%)	Values	Error (%)	Values	Error (%)
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	18.51	2.136	19.24	1.945	16.42	3.278
$Y_0 \times 1000 (s^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2})$	0.2670	6.48	0.2080	5.22	0.4159	8.282
n	0.8045	1.62	0.8316	1.312	0.8037	2.28
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	631	5.442	886	5.396	512	4.243
$C (\mu\text{F cm}^{-2})$	173		147		285	
$-\theta (\text{deg})$ at 10 KHz	3.22		4.23		2.38	
Z at 10^{-1} Hz ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$)	518		799		466	



شکل ۶: منحنی های بد حاصل از آزمون EIS برای نمونه های اصلاح شده در pH های متفاوت محلول.

درصد تخلخل کاهش و بعد افزایش می یابد. کمترین میزان تخلخل مربوط به نمونه هایی است که بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را داشته اند و این موضوع ارتباط تنگاتنگ بین حضور تخلخل و مقاومت به خوردگی پوشش را تایید می کند.

در مراجع برای فسفات روی درصد تخلخلی بین ۶/۵ تا ۸ و برای فسفات سه کاتیونی که مقاومت به خوردگی خوبی دارد، عددی برابر با ۱/۹ درصد به دست آمده است.

جدول ۴: مقادیر تخلخل بدست آمده از روش های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس

Samples		P (%)	
		EIS	DC
pH	3.5	1.51	1.61
	4.5	0.73	1.08
	5.5	2.55	2.48

تکنیک های الکتروشیمیایی می توانند برای اندازه گیری میزان تخلخل پوشش بکار روند [۴۰]. تفاوت کم پتانسیل بین زمینه و پوشش سبب می شود تا بتوان از دانسیته جریان برای اندازه گیری تخلخل استفاده کرد [۴۱].

تخلخل پوشش می تواند از رابطه ۲ محاسبه شود [۴۲]:

$$P = (R_{ps}/R_p) \times 10^{-(\Delta E_{corr}/b_a)} \quad (2)$$

در این رابطه R_{ps} بیانگر مقاومت پلاریزاسیون زمینه، R_p مقاومت پلاریزاسیون پوشش تبدیلی، ΔE_{corr} بیانگر اختلاف پتانسیل خوردگی زمینه و پوشش، b_a شیب تافل آندی زمینه فلزی و P میزان تخلخل پوشش است. پارامترهای الکتروشیمیایی از آزمون های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بدست آمده اند.

جدول ۴ مقادیر بدست آمده تخلخل را با توجه به معادله ۲ برای دو روش پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان می دهد. توافق کاملی بین نتایج بدست آمده از هر دو روش وجود دارد. با افزایش pH محلول،

۴- نتیجه گیری

با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه ذراتی بین ۴۰ تا ۶۰ نانومتر و تجمعاتی بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر بر روی سطح فلز مشاهده شد. همچنین تصاویر نشان دادند که مورفولوژی پوشش ها در pH های ۴/۵ و ۵/۵ بسیار شبیه به هم هستند و به وضوح لایه تشکیل شده بر روی یک لایه متراکم دیگر را نشان می دهند.

با افزایش pH محلول، آزمون پلاریزاسیون نشان داد که دانسیته جریان خوردگی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد و پتانسیل خوردگی در ابتدا مثبت تر و سپس منفی تر می شود. آزمون پلاریزاسیون تفاوت هایی در حد دهم میکروآمپر برای دانسیته جریان خوردگی را نشان می دهد. نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تاییدی بر نتایج پلاریزاسیون بود و نشان داد که پوشش تشکیل شده در pH برابر با ۴/۵ بیشترین مقاومت پلاریزاسیون (۸۸۶ اهم سانتی متر مربع) و کمترین ظرفیت خازنی (۱۴۷ میکروفاراد سانتی متر مربع) را دارد و تفاوت ها نسبت به آزمون پلاریزاسیون کاملاً مشهود است. با افزایش pH محلول، درصد تخلخل کاهش و بعد افزایش می یابد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از حمایت های دفتر نمایندگی شرکت هنکل در تهران، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه امیرکبیر و صندوق حمایت از پژوهشگران قدردانی به عمل آورند.

مراجع

1. Van Wazer, J.R., ed. Phosphorous and its Compounds. Vol. II., Interscience Publishers Inc., 1967.
2. T.S.N Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate Conversion Coating-A Review." Rev. Adv. Mater. Sci. 9 ,2005, Pp. 130-177.
3. P. Puomi, M. Heidi, M. Fagerholm, Performance of silane treated primed hot-dip galvanised steel, Anti-Corros. Meth. Mater. 48, 2001, Pp. 7-17.
4. W. Yuan, W.J. van Ooij, Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates, J. Colloid Interface Sci. 185, 1997, Pp. 197-209.
5. R. Moore, B. Dunham, Zirconization: The Future of Coating Pretreatment Processes Met. Finish. 106, 2008, Pp. 46-55.
6. H. Li, K. Liang, L. Mei, S. Gu, S. Wang, Corrosion protection of mild steel by zirconia sol-gel coatings, J. Mater. Sci. Lett. 20, 2001, Pp. 1081-1083.
7. G. Gusmano, G. Montesperelli, M. Rapone, G. Padeletti, A. Cusma, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Maggio, Zirconia primers for corrosion resistant coatings, Surf. Coat. Technol. 201, 2007, Pp. 5822-5828.
8. R. DiMaggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, Effect of the chemical modification of the precursor of ZrO₂ on the adhesion of organic coatings, J. Adhes. Sci. Technol. 15, 2001, Pp. 793-808.
9. L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. DiMaggio, Improvement of the electrochemical behavior of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers, Electrochim. Acta. 46, 2001, Pp. 3715-3724.
10. P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, K. kyrkas, Comparison of different commercial pretreatment methods for hot-dip galvanized and Galfan coated steel, Surf. Coat. Technol. 115, 1999, Pp. 70-78.
11. P. Puomi, H.M. Fagerholm, J.B. Rosenholm, R. Sipila, Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel, Surf. Coat. Technol. 115, 1999, Pp. 79-86.
12. P. Puomi, H.M. Fagerholm, A. Sopenan, Parameters affecting long-term performance of painted galvanised steels, Anti-Corros.Meth.Mater.48, 2001, Pp. 160-171.

13. S. Verdier, S. Delalande, N. van der Laak, J. Metson, F. Dalard, Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions, *Surf. Interface Anal.* 37, 2005, Pp. 509-516.
14. S. Verdier, N. van der Laak, F. Dalard, J. Metson, S. Deland, An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200, 2006, Pp. 2955-2964.
15. C. Stromberg, P. Thissen, I. Klueppel, N. Fink, G. Grundmeier, Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel, *Electrochim. Acta.* 52, 2006, Pp. 804-815.
16. Y.X. le, H.M. Hawthorne, mechanism of plasma-sprayed alumina coating in sliding contacts with harder asperities, *Wear.* 225, 1999, Pp. 90-103.
17. R. Yilmaz, A.O. Kurt, A. Demir, Z. Tatli, Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 2007, Pp. 1319-1323.
18. X.H. Lin, Y. Zeng, C.X. Ding, P.Y. Zhang, Effects of temperature on tribological properties of nanostructured and conventional Al₂O₃-3wt.%TiO₂ coatings. *Wear.* 256, 2004, Pp. 1018-1025.
19. R. Naderi, M.M. Attar, M.H. Moayed, EIS examination of mill scale on mild steel with polyester-epoxy powder coating, *Prog. Org. Coat.* 50, 2004, Pp. 162-165.
20. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald (Eds.), *Impedance Spectroscopy Theory, Experiments and Applications*, John Wiley and Sons, second ed., 2005.
21. A. Bastos, M. Ferreira, A.M. Simoes, Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET, *Corros. Sci.* 48, 2006, Pp. 1500-1512.
22. R. Naderi, M.M. Attar, M.H. Moayed, Investigation on the effect of various surface preparations on corrosion performance of powder coated steel by EIS, *Mater. Corros.* 56, 2005, Pp. 325-328.
23. F. Geenen, *Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements*, PASMANS Publication, Delft, 1991.
24. D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M. Zheludkevich, Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024, *Corros. Sci.* 51, 2009, Pp. 1012-1021.
25. W. J. Van ooi , A. Sabata, Chemical stability of phosphate conversion coatings on cold-rolled and electrogalvanized steels, *Surf. Coat. Technol*, 39/40, 1989, Pp. 667-674.
26. X. Zhang, C. Van den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc, *Surf. Coat. Technol.* 199, 2005, Pp. 92-104.
27. L.M. Baugh, Corrosion and polarization characteristics of zinc in neutral-acid media — I. Pure zinc in solutions of various sodium salts, *Electrochim Acta.* 24, 1979, Pp. 657-667.
28. L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P.L. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi, Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S, *J Appl Electrochem.* 22, 1992, Pp. 247-254.
29. S.K. Tiwari , R.K. Sahu, A.K. Pramanick, Raghuvir Singh, Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance, *Surf. Coat. Technol* 205, 2011, Pp. 4960 – 4967.
30. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1st ed., 2008.
31. Y.S. Choi, J.J. Shim, J.G. Kim, Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, *J. Alloy. Compd.* 391, 2005, Pp. 162-169.
32. C.-N. Cao, *Corrosion Electrochemistry*, Chemical Industrial Press, 1994.
33. F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, *Corros. Sci.* 51, 2009, Pp. 1628-1635.
34. D. Greenfield, J.D. Scantlebury, *The Protective Action of Organic Coatings on Steel: A Review*, *J. Corros. Sci. Eng.* 3, 2000, 5.
35. N.L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, *Prog. Org. Coat.* 19, 1991, Pp. 101-121.

36. M. Mahdavian, M.M. Attar, Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel, *Corros. Sci.* 51, 2009, Pp. 409-414.
37. G. Lorin, Phosphating of Metals-Constitution, Finishing Publications Ltd., 1974.
38. I.M. Notter, D.R. Gabe, Polarisation resistance methods for measurement of the porosity of thin metal coatings, *Corros. Sci.* 34, 1993, Pp. 851-870.
39. J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, *Surf. Coat. Technol.* 130, 2000, Pp. 224-232.
40. B.S. Skerry, D.A. Eden, Electrochemical testing to assess corrosion protective coatings, *Prog. Org. Coat.* 15, 1987, Pp. 269-285.
41. K. Ogle, A. Tomandl, N. Meddahi, M. Wolpers, The alkaline stability of phosphate coatings I: ICP atomic emission spectro electrochemistry, *Corros. Sci.* 46, 2004, Pp. 979-995.
42. J. Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout, S.-P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, B. Matthes, E. Broszeit, A comparative study of the corrosion performance of TiN, Ti(B,N) and (Ti,Al)N coatings produced by physical vapour deposition methods, *Mater. Sci. Eng. A* 140, 1991, Pp. 722-726.