



www.ElitesJournal.ir

مجله نخبگان علوم و مهندسی

Journal of Science and Engineering Elites

ISSN 2538-581X

جلد ۲- شماره ۴- سال ۱۳۹۶



## ایجاد نانو پوشش تبدیلی بهینه پایه زیر کونیوم در شرایط مختلف حمام بر روی زیر لایه آلومینیوم ۱۰۵۰ و بررسی خواص خوردگی و چسبندگی آن

سید محمد جواد یوسفی شریک آباد<sup>۱\*</sup>، سیروس جوادپور<sup>۲</sup>، ابوطالب کاظمی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

\*smjyousefi@gmail.com

ارسال: تیر ماه ۹۶ پذیرش: مهر ماه ۹۶

### چکیده

پوشش‌های تبدیلی یکی از موثرترین و مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها برای اصلاح سطح می باشند، پوشش‌های تبدیلی به منظور بهبود مقاومت به خوردگی و افزایش چسبندگی رنگ بر روی سطوح فلزی اعمال می‌شوند. یکی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر کیفیت پوشش، شرایط مختلف حمام پوشش‌دهی می‌باشد. در پژوهش حاضر تاثیر سرعت‌های مختلف هم‌زدن حمام بر روی خواص پوشش تبدیلی پایه زیر کونیوم بهینه بر روی زیر لایه‌ی آلومینیوم ۱۰۵۰ بررسی شد. بدین منظور چهار نمونه‌ی بدون پوشش، پوشش داده شده در حمام ساکن، و پوشش‌دهی در حمام‌هایی که با ۱۰۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده می‌شدند تهیه گردید و آنالیزهای مختلف از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، آزمون چسبندگی، آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر روی نمونه‌ها صورت گرفت. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد، که با افزایش تعداد دور، کیفیت پوشش ایجاد شده افزایش یافته است، همچنین آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس وجود فاز اکسید زیر کونیوم ( $ZrO_2$ ) پوشش را تایید کرد. نتایج آزمون خوردگی چرخه‌ای بهبود مقاومت به خوردگی حفره‌ای برای نمونه‌های پوشش داده شده را نشان داد و با افزایش تعداد دور میزان حساسیت به خوردگی حفره‌ای کاهش یافت، از طرفی نتایج حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بهبود مقاومت پلاریزاسیون با افزایش تعداد دور را نشان داد. همچنین آزمون‌های چسبندگی نشان داد که آماده‌سازی سطح نمونه باعث افزایش استحکام چسبندگی پوشش اپوکسی می‌شود.

کلمات کلیدی: پوشش تبدیلی پایه زیر کونیوم، آلومینیوم ۱۰۵۰، حمام پوشش‌دهی، مقاومت به خوردگی

### ۱. مقدمه

آلومینیوم و آلیاژهای آن به دلیل وزن کم، استحکام بالا (در صورت آلیاژی) و مقاومت به خوردگی عالی در صنایع مختلف از جمله: صنایع هوایی، اتومبیل‌سازی، ظروف نگهداری غذا و صنایع شیمیایی به کار می‌روند [۱ و ۲].

آلومینیوم ۱۰۵۰ که آلومینیوم خالص تجاری است در مقایسه با سایر آلیاژهای آلومینیوم مقاومت به خوردگی بالاتری دارد اما وجود بعضی از عناصر اصلی موجود در آن مثل آهن و سیلیکون که حلالیت کمی دارند، باعث ایجاد فازهای بین فلزی مثل:  $Al_3Fe$ ،  $FeAl_6$  و  $Al_{12}Fe_3Si_2$  شده که به عنوان مکان‌های جوانه‌زنی حفره عمل می‌کنند و باعث خوردگی حفره‌ای آن می‌شوند [۲-۴]. برای جلوگیری از خوردگی روش‌های مختلفی وجود دارد که این روش‌ها شامل: ۱- طراحی صحیح ۲- پوشش دهی ۳- استفاده از ممانعت کننده‌های خوردگی و ۴- اعمال حفاظت کاتدی و آندی می‌باشند [۵]. پوشش‌های آلی مانند رنگ به دلیل این که سطح فلز را از محیط اطراف جدا می‌کنند و به عنوان یک مانع عمل می‌کنند، یک روش بسیار مناسب برای جلوگیری از خوردگی فلزات می‌باشند [۶].

قبل از اعمال پوشش آلی بر روی سطوح باید سطح آماده سازی شود. این عمل باعث می‌شود تا به دو ویژگی مهم دست پیدا کنیم [۷]: ۱- بهبود مقاومت به خوردگی ۲- چسبندگی پوشش آلی به زیرلایه. پوشش‌های تبدیلی<sup>۱</sup> یکی از روش‌های کارآمد و مقرون به صرفه در آماده سازی سطح قبل از اعمال پوشش‌های آلی هستند [۸]. پوشش‌های تبدیلی معمولاً با غوطه ور کردن زیرلایه در حمام پوشش دهی و از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی به وجود می‌آیند که در این فرایند هیچگونه نیازی به اعمال جریان خارجی نیست [۹]. تاکنون پوشش‌های تبدیلی کرومات و فسفات به طور گسترده در صنایع استفاده می‌شدند اما مشکلات زیست محیطی پوشش‌های کرومات ناشی از وجود  $Cr^{6+}$  و اثرات مضر آن‌ها بر سلامت انسان استفاده از آن‌ها را محدود کرده و قوانین بین المللی برای محدودیت استفاده از آن‌ها وضع شده است [۱۰ و ۱۱]. از طرفی استفاده از پوشش‌های تبدیلی فسفات نیز به دلایل: دمای بالای فرایند، آب‌بندی با اسید کرومیک برای کاهش تخلخل لایه و آلودگی محیط زیست به سرعت در حال محدود شدن است [۸].

امروزه پوشش‌های تبدیلی زیادی برای جایگزینی پوشش‌های کرومات و فسفات توسعه یافته‌اند که از آن جمله می‌توان به پوشش‌های تبدیلی: پایه لانتانیم [۱۲]، پایه وانادیوم [۱۳]، پایه تیتانیم [۱۴]، پایه سربیم [۱۵]، پایه نئودیوم [۱۶] و پایه زیرکونیوم [۱۷] اشاره کرد. پوشش‌های تبدیلی پایه زیرکونیوم که در سال ۲۰۰۷ معرفی شدند از نظر قیمت و عملکرد بیش از سایر پوشش‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۸].

اوکی<sup>۲</sup> پوشش تبدیلی با استفاده از نمک زیرکونیوم، اسید بوریک و ترکیبات فلورایدی اعمال کرد و مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و سایر خواص آن را بررسی نمود [۱۹ و ۲۰]. جوادپور و همکاران پارامترهای مختلف از جمله: دما، زمان، pH و غلظت نیترات زیرکونیوم در تشکیل پوشش تبدیلی پایه زیرکونیوم را مورد بررسی قرار دادند و پارامترهای بهینه در اعمال پوشش را تعیین کردند [۲۱]. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه اعمال پوشش‌های تبدیلی پایه زیرکونیوم در حمام ثابت انجام شده است [۲۲ و ۲۳]. کریزو<sup>۳</sup> و همکاران نشان دادند که با هم‌زدن حمام پوشش پایه زیرکونیوم ضخامت پوشش تبدیلی افزایش چشمگیری دارد و خواص بهتری نسبت به حالتی که هم‌زدن نداریم خواهیم داشت [۲۴].

در پژوهش حاضر اثر سرعت هم‌زدن حمام، بر خواص خوردگی و چسبندگی پوشش تبدیلی بهینه پایه زیرکونیوم بر روی زیرلایه آلومینیوم ۱۰۵۰ مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲. روش انجام آزمایش

### ۲.۱. آماده سازی مواد و اعمال پوشش تبدیلی

نمونه مورد استفاده در پژوهش حاضر آلومینیوم ۱۰۵۰ با ترکیب شیمیایی جدول (۱) می‌باشد. اندازه نمونه‌های آلومینیومی به منظور پوشش دهی  $1 \times 2$  cm در نظر گرفته شد. در ابتدا به دلیل آن که سطح نمونه‌ها با انواع مختلفی از آلودگی‌ها از جمله

<sup>1</sup> - Conversion coating

<sup>2</sup> - Oki

<sup>3</sup> - Cerezo

گریس و اکسیدهای سطحی پوشیده شده است با کاغذ سنباده‌های شماره‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰، ۳۰۰۰ تحت پولیش مکانیکی قرار گرفت همچنین به منظور حذف بیشتر این آلودگی‌ها عملیات الکتروپولیش در محلول اتانول (۷۰ درصد) اسید پرکلریک (۳۰ درصد) با دانسیته جریان  $3A/dm^2$  و به مدت ۶۰ ثانیه صورت گرفت. سپس نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در هوای سرد خشک شدند در ادامه نمونه‌ها در حالت حمام ساکن، و حمام‌هایی که با ۱۰۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه هم زده می شدند در شرایط بهینه، که در جدول (۲) آمده است و در کارهای قبلی گزارش شده بود [۲۱]. در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و  $pH=4$  به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شدند لازم به ذکر است که برای تنظیم  $pH$  از اسید تارتاریک و سدیم هیدروکسید استفاده شد و دما نیز در حین فرایند با دماسنج جیوه‌ای تحت کنترل بود.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلومینیوم ۱۰۵۰

عناصر	آلومینیوم	روی	منیزیم	منگنز	مس	آهن	سیلیسیم	سایر عناصر
درصد وزنی	۹۹/۵۸	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۱	۰/۲۳	۰/۰۸	۰/۰۳

جدول ۲- ترکیب حمام بهینه پوشش تبدیلی

غلظت	مواد
۱/۵(g/L)	نیترات زیر کونیوم
۲(g/L)	سدیم فلوراید
۳(g/L)	اسید بوریک
۱(mL/L)	اسید نیتریک ۶۵٪
pH تنظیم کننده	اسید تارتاریک و سدیم هیدروکسید

## ۲.۲. آنالیزهای مورفولوژی سطح و تعیین فاز

قبل و بعد از اعمال پوشش، به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی Cambridge Estero Scan مدل S360 استفاده شد. همچنین به منظور بررسی ماهیت پوشش اعمال شده بر روی سطح نمونه‌ها، دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل D8 BRUKER بکار گرفته شد.

## ۳.۲. آزمون‌های خوردگی

آزمون‌های الکتروشیمیایی بوسیله دستگاه پتانسیواستات مدل  $\mu$ AutolabIII با استفاده از یک سل سه الکترودی شامل الکتروود مرجع کالومل،  $Ag/AgCl(3M,KCl)$  الکتروود کمکی از جنس پلاتین و الکتروود کاری در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک  $NaCl$  که خوردگی بالایی دارد، صورت گرفت. پس از اندازه گیری‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، ابتدا آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و سپس آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای انجام گرفت.

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر طبق استاندارد ASTM G 106 در پتانسیل مربوط به OCP و در گستره فرکانس ۱ Hz تا ۱ MHz و با استفاده از سیگنال سینوسی با دامنه پتانسیل  $\pm 10$  میلی‌متر اجرا گردید. از نرم افزار NOVA جهت مدل سازی داده طبق مدار الکتریکی پیشنهادی استفاده شد.

محدوده پتانسیل در آزمایش پلاریزاسیون چرخه‌ای به این صورت بوده است که از  $-250\text{ mV}$  نسبت به OCP شروع شده و به مقدار  $+1000\text{ mV}$  روبش کرده و سپس روبش معکوس می‌شود. سرعت روبش  $1\text{ mV/s}$  بوده است. روبش معکوس تا زمانی که پتانسیل به مقدار  $-250\text{ mV}$  برسد، ادامه می‌یابد.

#### ۴.۲. آزمون چسبندگی

پس از اعمال رنگ اپوکسی بر روی نمونه‌ها، یک روز در دمای محیط زمان داده شد تا رنگ کاملاً خشک شود. سپس آزمون چسبندگی با یک دستگاه چسبندگی مدل DEFELSKO بر اساس استاندارد ASTM D 4541 و با سرعت  $10\text{ mm/min}$  صورت گرفت.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی

پوشش تبدیلی پایه زیرکونیوم که در این فرایند ایجاد می‌شود کاملاً بی‌رنگ بوده و مکانیزم تشکیل آن بدین صورت است که در حمام پوشش تبدیلی در رنج pH مشخص یون زیرکونیل،  $\text{ZrO}^{2+}$  موجود است که در حضور آب واکنش تشکیل اکسید زیرکونیوم به صورت زیر انجام می‌شود:



در معادله (۱) حذف  $\text{H}^+$ ، بوسیله احیا در واکنش کاتدی (۲) در سطح فلز انجام می‌شود. در نتیجه طبق اصل لوشاتلیه اکسید زیرکونیوم بیشتری خواهیم داشت.



در ادامه حضور ترکیبات فلورایدی سبب ایجاد کمپلکس‌های محلول فعال بر روی سطح خارجی پوشش مطابق معادله (۳) در فصل مشترک فلز/پوشش می‌شود.



علاوه بر این، ایجاد کمپلکس فلوراید با آلومینیوم باعث تولید یون  $\text{Al}^{3+}$  و الکترون بر طبق واکنش (۴) می‌شود:

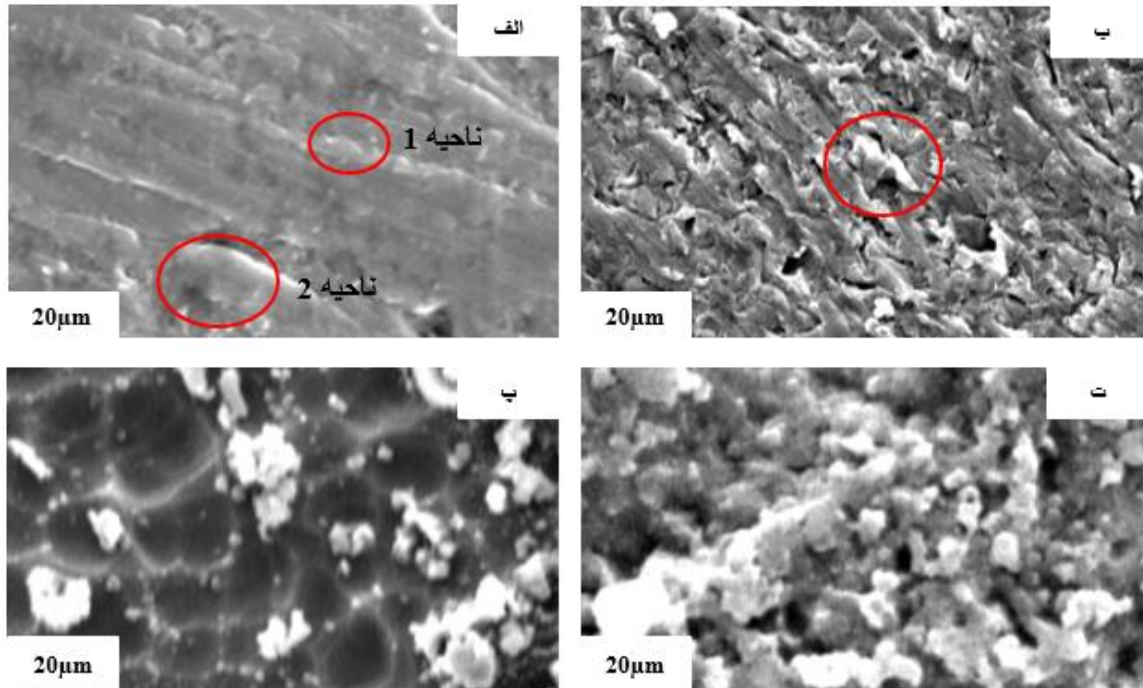


که وجود این الکترون‌ها نیز به واکنش احیای کاتدی هیدروژن کمک کرده و باعث افزایش pH و در نتیجه تشکیل بهتر پوشش اکسید زیرکونیوم می‌شود این پوشش نسبتاً نازک بوده و ساختار اصلی آن از دولایه‌ی نفوذی تشکیل می‌شود، منطقه‌ی سطح بیرونی اساساً شامل  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  بوده و فیلم درونی اکسید آلومینیوم آبروشیده می‌باشد [۱۹].

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای چهار حالت مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. شکل (۱-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح آلومینیوم بعد از فرایند آماده سازی و الکتروپولیش و قبل از اعمال پوشش تبدیلی را نشان می‌دهد. همانطور که در ناحیه ۱ شکل (۱-الف) مشخص شده است ذرات بسیار ریز سفیدرنگی روی سطح وجود دارد که در حقیقت همان ترکیبات بین فلزی‌اند که می‌توانند به عنوان مکان جوانه‌زنی حفره برای خوردگی حفره‌ای عمل کنند. همچنین در ناحیه‌ی ۲ شکل (۱-الف) قسمت‌های برآمده‌ای روی شکل وجود دارد که ناشی از خوردگی زمین-ی اطراف فازهای بین فلزی می‌باشد مطالعات دیگر نیز این موضوع را تایید می‌کنند [۲۵].

شکل (۱-ب) پوشش تبدیلی ایجاد شده بر روی زیرلایه‌ی آلومینیومی در شرایطی که حمام ثابت است را نشان می‌دهد همانطور که در شکل مشخص است مناطق سفیدرنگ نسبتاً بزرگی بر روی سطح ایجاد شده است که اندازه این ذرات معمولاً  $40-60$  نانومتر و برای حالتی که تجمع آن‌ها را داریم  $300$  نانومتر تخمین زده می‌شوند از طرفی به طور معمول ضخامت این

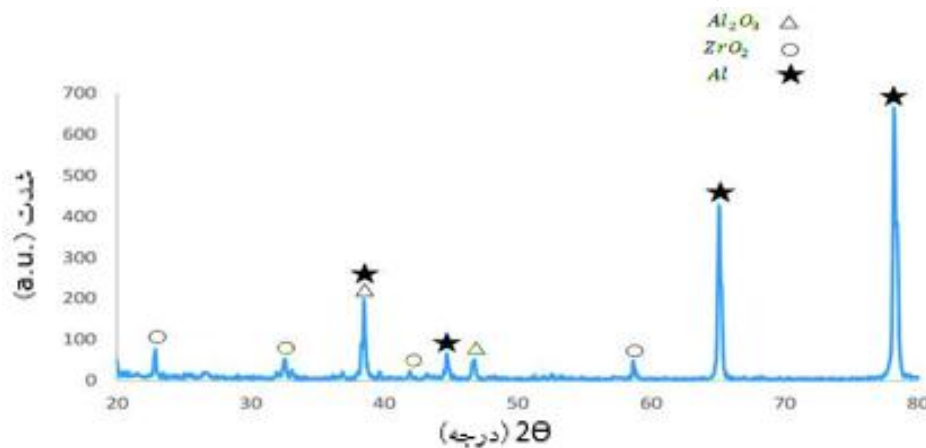
لایه‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر بوده که ۵ نانومتر آن می‌تواند مربوط به لایه‌ی اکسید آلومینیوم باشد [۲۶ و ۲۷]. ولی پوشش در این حالت پیوستگی ندارد. در شکل (۱-پ) نیز مورفولوژی سطح در شرایطی که دور حمام ۱۰۰ دور بر دقیقه بوده را نشان می‌دهد و کاملاً مشخص است که در این حالت پوشش بیشتری بر روی سطح وجود دارد ولی باز هم برای حفاظت از سطح کافی نیست. اما همانطور که در شکل (۱-ت) مشخص شده است در شرایطی که دور حمام پوشش دهی ۲۰۰ دور بر دقیقه بوده است بر روی سطح پوشش متخلخل و یکنواختی تشکیل شده است که تخلخل‌های نانویی آن می‌تواند به افزایش زبری سطح و بهبود چسبندگی رنگ آلی به آن کمک کند [۲۸]. کاملاً واضح است که افزایش تعداد دور با حذف اثر پلاریزاسیون غلظتی باعث افزایش سینتیک رشد لایه‌ی اکسیدی می‌شود که تحقیقات دیگر نیز این موضوع را تایید کرده اند [۲۴].



شکل ۱- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) سطح بعد از آماده سازی و الکتروپولیش فاقد پوشش ب) پوشش دهی در شرایط حمام ثابت پ) پوشش دهی در شرایط ۱۰۰ دور بر دقیقه ت) پوشش دهی در شرایط ۲۰۰ دور بر دقیقه

### ۲.۳. نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس

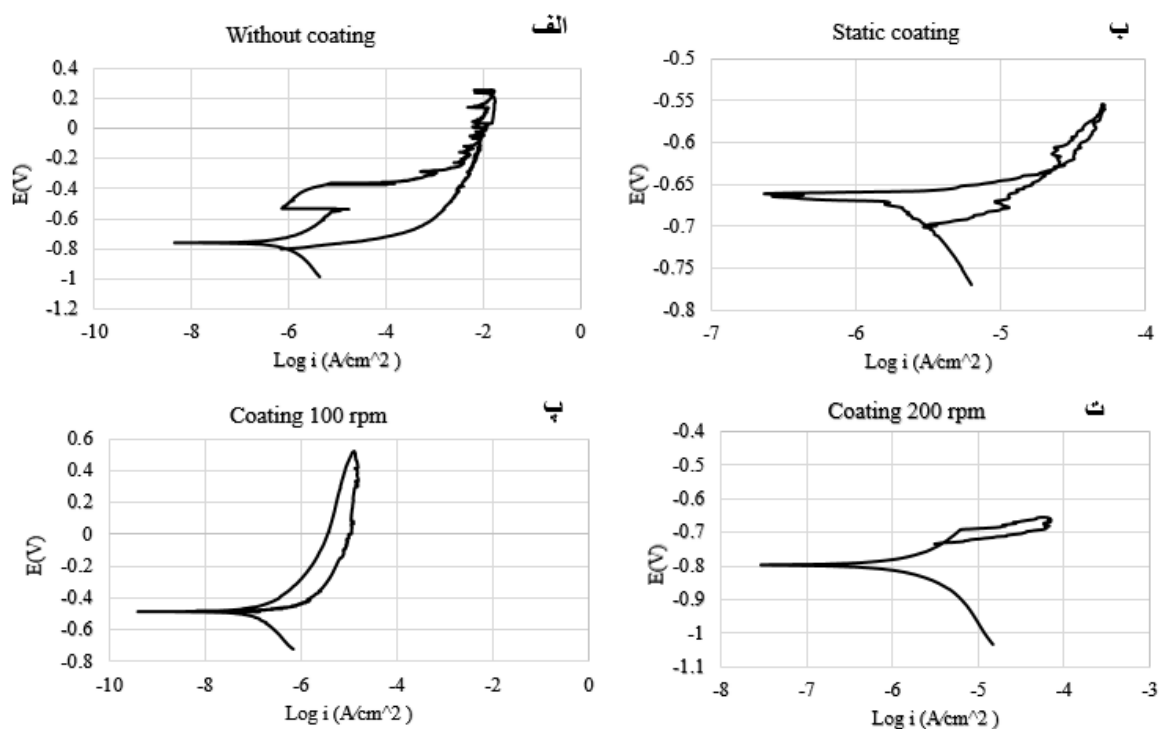
شکل (۲) نتایج حاصل از آنالیز تفرق اشعه ایکس از فازهای موجود بر روی زیرلایه فقط برای حالتی که سرعت هم زدن حمام ۲۰۰ دور بر دقیقه است را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است فاز اکسید زیرکونیوم که فاز اصلی می‌باشد بر روی سطح وجود دارد، همچنین اکسید آلومینیوم نیز موجود می‌باشد و این موضوع صحت اعمال پوشش را تایید می‌کند [۱۹ و ۲۸].



شکل ۲- آنالیز تفرق اشعه ایکس نمونه ۲۰۰rpm (واحد های نمودار درج گردید)

## ۳.۳. نتایج حاصل از پلاریزاسیون چرخه ای

نتایج حاصل از پلاریزاسیون چرخه ای در شکل (۳) نشان داده شده است. شکل (۳-الف) نمودار پلاریزاسیون چرخه ای برای نمونه بدون پوشش را نشان می دهد و شکل های (۳-ب)، (۳-پ) و (۳-ت) به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون چرخه ای نمونه های پوشش دار در شرایط مختلف حمام ثابت، هم زدن حمام با ۱۰۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه را نشان می دهند. همانطور که مشخص است تمامی نمونه ها مستعد به خوردگی حفره ای می باشند. به طور معمول میزان حلقه ایجاد شده، میزان حساسیت به خوردگی حفره ای را نشان می دهد، کاملاً مشهود است که میزان حلقه برای نمونه های پوشش دار کمتر از نمونه ی بدون پوشش بوده و همچنین برای نمونه های پوشش دار با افزایش سرعت هم زدن حمام مقدار حلقه یا میزان مستعد بودن به خوردگی حفره ای کاهش یافته است. لازم به ذکر است که برگشت اولیه ی شاخه ی آندی نمودار در شکل (۳-الف) می تواند به دلیل پسو شدن نمونه آلومینیوم بدون پوشش ناشی از قرار گرفتن در شرایط پسو شدن طبق نمودار پوره آلومینیوم ( $pH=5/5$ ) باشد. علت کاهش حساسیت به خوردگی حفره ای برای نمونه های با پوشش می تواند به دلیل افزایش نرخ رسوب گذاری پوشش در نواحی بین فلزی و نواحی مجاور آن ها که مستعد به خوردگی حفره ای هستند، باشد. از طرفی این ترکیبات نانویی پوشش ترکیباتی اند که به دلیل ماهیت اکسیدی مقاومت به خوردگی بالایی دارند و می توانند به عنوان مانع نقش مهمی داشته باشند اما چون هنوز این ترکیبات تخلخل زیادی دارند، باز هم استعداد خوردگی وجود دارد. که توسط محققین دیگر نیز این موضوع تایید شده است [۲۹].

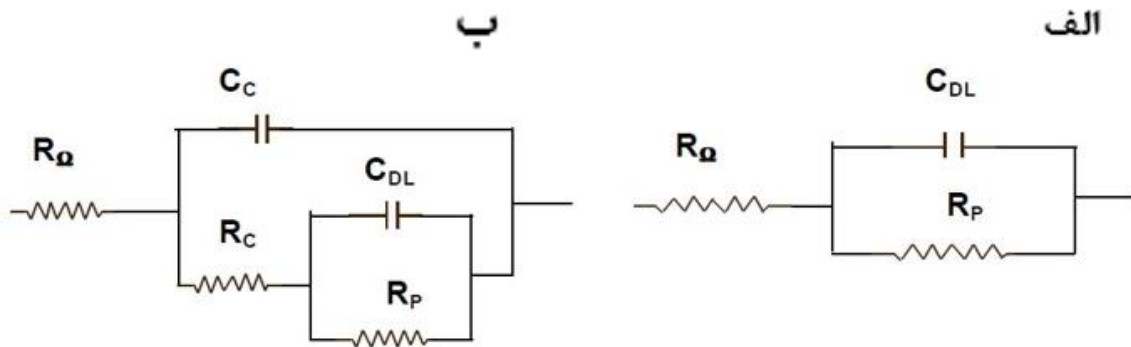


شکل ۳- نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون چرخه ای الف) آماده سازی و الکتروپولیش فاقد پوشش ب) پوشش دهی در شرایط حمام ثابت پ) پوشش دهی در شرایط ۱۰۰ دور بر دقیقه ت) پوشش دهی در شرایط ۲۰۰ دور بر دقیقه

## ۴.۳. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

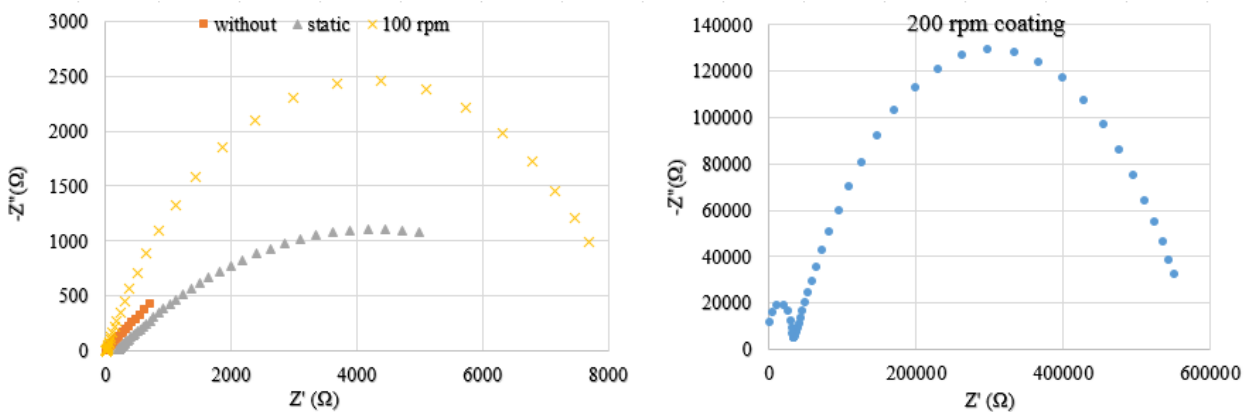
مدل کردن داده های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از طریق استفاده از مدار معادل در نظر گرفته می شود. مدار معادل برای نمونه بدون پوشش / یا با پوشش نامناسب و نمونه با پوشش مناسب در شکل (۴) نشان داده شده است. در این مدارها ظرفیت خازن مربوط به لایه دوگانه ایجاد شده روی الکتروود با  $C_{DL}$ ، مقاومت لایه دوگانه با  $R_p$ ، ظرفیت خازن مربوط به

پوشش با  $C_c$ ، مقاومت الکترولیت با  $R_\Omega$  و مقاومت پوشش با  $R_c$  نشان داده شده است. در نمودارهای نایکوئیست هر چه قطر حلقه مربوط به پوشش که بیانگر همان  $R_c$  هست بزرگتر باشد، مقاومت پلاریزاسیون پوشش بهتر بوده و مقاومت به خوردگی آن بیشتر است یکی دیگر از معیارهای مقایسه‌ی رسانایی الکتریکی پوشش نیز استفاده از ظرفیت خازنی است بدین صورت که هرچه مقدار ظرفیت خازن پوشش کمتر باشد، با مصرف جریان کمتری شارژ شده و از مدار خارج می‌گردد با خارج شدن خازن از مدار، دیگر جریان در مسیر خازن برقرار نیست زیرا با شارژ شدن خازن جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع شده است پوشش روی سطح آلومینیوم ۱۰۵۰ نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ شدن کامل، با خارج شدن از مدار جریان الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد [۱۸ و ۳۰].



شکل ۴- مدار معادل امپدانس برای نمونه الف) بدون پوشش/یا با پوشش نامناسب ب) پوشش مناسب

نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در شکل (۵) نشان داده شده است. در شکل (۵-الف) نمودار نایکوئیست برای نمونه بدون پوشش، نمونه پوشش داده شده در حمام ثابت و نمونه پوشش داده شده در دور ۱۰۰ بر دقیقه نشان داده شده است و در شکل (۵-ب) نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه پوشش داده شده در دور ۲۰۰ بر دقیقه آورده شده است. با توجه به نمودارهای شکل (۵) و نتایج حاصل که در جدول (۳) آورده شده است، کاملاً مشهود است که با اعمال پوشش و افزایش تعداد دور حمام پوشش دهی، مقاومت پلاریزاسیون برای پوشش افزایش یافته و ظرفیت خازنی آن کاهش یافته است، در نتیجه مقاومت به خوردگی آن بیشتر شده است. افزایش مقاومت پلاریزاسیون پوشش می‌تواند ناشی از افزایش ضخامت پوشش در اثر افزایش سینیک رشد پوشش، ناشی از هم زدن حمام پوشش دهی باشد.



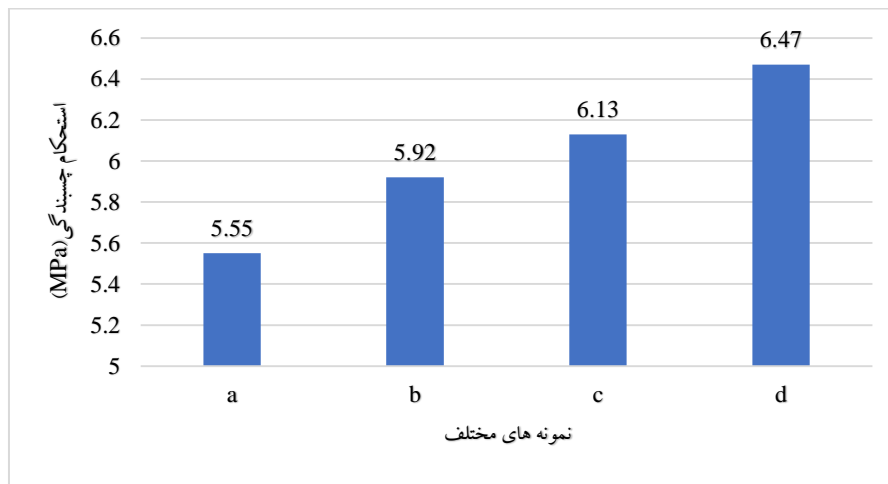
شکل ۵- نمودارهای نایکوئیست الف) نمونه‌های بدون پوشش، پوشش داده شده در حمام ثابت و پوشش داده شده در حمام ۱۰۰ دور بر دقیقه ب) نمونه پوشش داده شده در ۲۰۰ دور بر دقیقه

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه	$R_p(\Omega.cm^2)$	$C_{DL}(F.cm^{-2})$
بدون پوشش	۷۲۰	$31/65 \times 10^{-4}$
پوشش داده شده در حمام ثابت	۵۰۰۰	$2/23 \times 10^{-4}$
پوشش داده شده در حمام با ۱۰۰ دور بر دقیقه	۷۸۰۰	$1/23 \times 10^{-4}$
پوشش داده شده در حمام با ۲۰۰ دور بر دقیقه	۵۵۰۰۰۰	$0/152 \times 10^{-4}$

### ۵.۳. نتایج حاصل از آزمون چسبندگی

نتایج حاصل از آزمون چسبندگی در شکل (۶) نشان داده شده است. کاملاً واضح است که اولاً اعمال پوشش تبدیلی باعث افزایش چسبندگی رنگ اپوکسی به زیرلایه می‌شود و ثانیاً افزایش تعداد دور حمام باعث بهبود چسبندگی می‌شود. افزایش استحکام چسبندگی پوشش آلی بعد از اعمال پوشش تبدیلی نشان دهنده این است که پوشش تبدیلی خواص چسبندگی آلومینیوم ۱۰۵۰ را افزایش می‌دهد. و درحقیقت پوشش تبدیلی می‌تواند باعث تغییر شیمی سطح و مورفولوژی آن بشود. و انرژی سطحی و زبری را افزایش دهد که در نتیجه پیوند بین گروه‌های قطبی پوشش اپوکسی و سطح زیرلایه افزایش خواهد یافت.



شکل ۶- نتایج حاصل از آزمون چسبندگی (a) نمونه بدون پوشش (b) نمونه پوشش داده شده در حمام استاتیک (c) نمونه پوشش داده شده در ۱۰۰ دور بر دقیقه (d) نمونه پوشش داده شده در حمام ۲۰۰ دور بر دقیقه (واحدهای نمودار درج گردید)

### ۴. نتیجه‌گیری

۱- با افزایش سرعت هم زدن حمام پوشش دهی، اثر پلاریزاسیون غلظتی از بین رفته و با افزایش سینتیک رسوب دهی پوشش، تراکم لایه‌ی ایجاد شده بیشتر می‌شود. اگرچه لایه متراکم بوده ولی دارای تخلخل بسیار است که این تخلخل بسیار باعث چسبندگی بهتر لایه‌ی رنگ نهایی خواهد شد. به طور کلی این نوع پوشش کاملاً سطح را نمی‌پوشاند و فقط به آماده سازی سطح برای اعمال لایه‌ی رنگ نهایی کمک می‌کند.

۲- میزان حساسیت به خوردگی موضعی با هم زدن حمام و افزایش میزان دور به دلیل قرارگیری پوشش بر روی ترکیبات بین فلزی و مناطق مجاور آن، کاهش چشمگیری یافت. ماهیت اکسیدی پوشش با ایجاد یک مانع در برابر محیط خورنده باعث این موضوع می‌شود البته به دلیل متخلخل بودن پوشش حفاظت کامل را نداریم.



۳- مقاومت پلاریزاسیون و ظرفیت خازنی لایه‌های ی تشکیل شده بر روی سطح به ترتیب با افزایش سرعت هم زدن حمام پوشش دهی افزایش و کاهش می یابد. که این موضوع می تواند ناشی از افزایش ضخامت پوشش به دلیل افزایش سینتیک رشد پوشش ناشی از هم زدن باشد.

۴- افزایش سرعت حمام پوشش دهی، سبب بهبود خواص چسبندگی پوشش اپوکسی اعمالی بر سطح می شود. در حقیقت پوشش تبدیلی باعث تغییر شیمی سطح و مورفولوژی آن می شود که این موضوع انرژی سطح و زبری را افزایش می دهد و پیوند بین گروه‌های قطبی پوشش اپوکسی با زیرلایه افزایش می یابد.

## ۵. مراجع

1. McCafferty, Edward. Introduction to corrosion science. Springer Science & Business Media, 2010.
2. Vargel, Christian. Corrosion of aluminium. Elsevier, 2004.
3. Dalmoro, Viviane, et al. "A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiposphonic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy." Applied surface science 273 (2013): 758-768.
4. Witkowska, Malgorzata, et al. "Assessment of the surface reactivity of AA1050 aluminium alloy." Surface and Interface Analysis 45.10 (2013): 1585-1589.
5. Revie, R. Winston. Corrosion and corrosion control. John Wiley & Sons, 2008.
۶. جاویدی م (۱۳۹۴). "رنگ، بازرسی، کنترل کیفیت و استانداردهای مربوطه" چاپ اول انتشارات تخت جمشید شیراز
7. Posner, Ralf, et al. "Corrosive delamination and ion transport along stretch-formed thin conversion films on galvanized steel." Surface and Coatings Technology 253 (2014): 227-233.
8. Narayanan, TSN Sankara. "Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review." Rev. Adv. mater. sci 9.2 (2005): 130-177.
9. Jegannathan, S., et al. "Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests." Electrochimica acta 51.2 (2005): 247-256.
10. Fedrizzi, L., F. Deflorian, and P. L. Bonora. "Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets." Electrochimica Acta 42.6 (1997): 969-978.
11. Mansfeld, F., and Y. Wang. "Development of "stainless" aluminum alloys by surface modification." Materials Science and Engineering: A 198.1-2 (1995): 51-61.
12. Kong, Gang, et al. "Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1M NaCl solution." Corrosion Science 53.4 (2011): 1621-1626.
13. Hamdy, Abdel Salam, I. Doench, and H. Möhwal. "Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy." Surface and Coatings Technology 206.17 (2012): 3686-3692.
14. Tsai, Yu-Te, et al. "The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel." Thin Solid Films 518.24 (2010): 7541-7544.
15. Wang, Cheng, Feng Jiang, and Fuhui Wang. "The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel." Corrosion Science 46.1 (2004): 75-89.
16. Cui, Xiufang, et al. "The formation of neodymium conversion coating and the influence of post-treatment." Applied Surface Science 258.7 (2012): 3249-3254.

17. Sababi, M., H. Terryn, and J. M. C. Mol. "The influence of a Zr-based conversion treatment on interfacial bonding strength and stability of epoxy coated carbon steel." *Progress in Organic Coatings* 105 (2017): 29-36.
18. Hosseini, R. Mohammad, et al. "The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating." *Surface and Coatings Technology* 258 (2014): 437-446.
19. Oki, M. "Studies on chromium-free conversion coatings on aluminum." *Journal of Applied Sciences and Environmental Management* 11.2 (2007).
20. Oki, M. "The development of Nano - Coatings on Al - 0.2%Fe in Zirconium Nitrate/Fluoride" solution *Journal of Nig. Env. Soc.* 3 (3) 293. (2006)
۲۱. ح. عدلی. " ایجاد پوشش‌های تبدیلی بدون کروم به عنوان جایگزینی برای پوشش‌های کروم دار بر سطوح آلومینیومی " کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، شیراز (۱۳۹۴)
22. Verdier, Stéphane, et al. "An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings." *Surface and Coatings Technology* 200.9 (2006): 2955-2964.
23. Mohammadloo, H. Eivaz, et al. "A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating." *Progress in Organic Coatings* 77.2 (2014): 322-330.
24. Cerezo, J., et al. "The effect of conversion bath convection on the formation of Zr-based thin-film coatings on multi-metal surfaces." *Materials and Corrosion* (2015).
25. Golru, S. Sharifi, M. M. Attar, and B. Ramezanzadeh. "Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24 (2015): 233-244.
26. Cerezo Palacios, J. M. Zr-based conversion coatings for multi-metal substrates. Diss. TU Delft, Delft University of Technology, 2015.
27. Mohammadloo, Hossein Eivaz, et al. "Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study." *Surface and Coatings Technology* 206.19 (2012): 4132-4139.
28. Asemani, H. R., et al. "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.
۲۹. پیامی گلپین، ع، اسلامی فارسانی. رضا، امرونی حسینی. مرتضی، خرسند. حمید. "تاثیر دمای غوطه‌وری بر خواص ضد خوردگی پوشش تبدیلی نانوزیرکونیایی بر سطوح گالوانیزه" نشریه علمی-پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین شماره ۱۲ (۱۳۹۴) ۸۸۸-۸۳۱ (۱۳۹۴)
30. Davoodi, Ali, et al. "A comparative H 2 S corrosion study of 304L and 316L stainless steels in acidic media." *Corrosion Science* 53.1 (2011): 399-408.
31. Neale, M. J. and Gee, M. "Guide to Wear Problems and Testing for Industry", first ed., John Wiley & Sons, London. (2005)
32. Palumbo, G., McCrea, J. L., & Erb, U. "Applications of Electrodeposited Nanostructures." In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 1, No. 99, pp. 89-99). (2004). American Scientific Publishers.

## **Formation of Optimized Nano Zr-Based Conversion Coating in Different Bath Condition for Aluminium1050 Substrate and Investigates Corrosion and Adhesion Properties**

**S.M.J.Yousefi Sharikabad, S.Javadpour, A.Kazemi**

### **ABSTRACT**

Conversion coatings are one of the most cost-effective methods of surface modification. Conversion coating are applied on the metals surface to improve their corrosion resistance and enhance paint adhesion. One of the most effective parameter on formation of conversion coating is different condition of conversion coating bath. The presence study investigates the effects of different conversion bath stirring on properties of nano Zr-based conversion coating for aluminium1050 substrate. Therefore, four samples prepared in non-coating, static, stirring with 100rpm and 200rpm bath condition. The samples were examined by different techniques including Scanning Electron Microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD), pull-off method, cyclic polarization technique and Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS). According to SEM results, better quality was observed in formation coating as a result of stirring. Also, the results of XRD revealed that existence of zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) in conversion coating. Cyclic polarization test show that improving susceptible to pitting corrosion as a result of stirring. EIS indicated that stirring of bath significantly improved polarization resistance. Also pull-off adhesion measurements show that surface preparation of the sample caused the increased of adhesion strength of epoxy coating.

**Keywords:** Zirconium-based conversion coating, Aluminium1050, Coating bath, Corrosion resistance.