

بررسی رفتار خوردگی پوشش سیلانی حاوی دو ترکیب آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و تترااتیل اورتوسیلیکات بر روی فولاد IF به روش سل ژل

جواد مختاریان، مسعود عطاپور

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

علیرضا علافچیان

پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۲/۰۴ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۹/۱۱)

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های سیلانی حاوی دو ترکیب آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) و تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به روش سل ژل بر روی فولاد IF ایجاد شدند. محلول پوشش‌دهی با مخلوط کردن ترکیب‌های سیلانی در مخلوط الکل و آب مقطر آماده و پوشش به روش غوطه‌وری بر زیرلایه اعمال شد. آزمون طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوری نشان داد که پوشش بخوبی با زیرلایه پیوند برقرار کرده و پوشش تشکیل شده است. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که پتانسیل خوردگی با اعمال پوشش سیلانی تقریباً افزایش داشته و چگالی جریان خوردگی کاهش شدیدی یافت. همچنین نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مشخص نمود که پوشش سیلانی مقاومت خوردگی خوبی از خود نشان داد. در واقع، پوشش ایجاد شده همانند یک سد فیزیکی عمل کرده و از نفوذ یون‌های مهاجم و ملکول‌های اکسیژن به سطح زیرلایه جلوگیری می‌نماید. علاوه بر این تصاویر میکروسکوپ نوری مقاومت پوشش سیلانی را بعد از آزمون خوردگی نشان داده و بهبود مقاومت خوردگی را نسبت به زیرلایه مشخص می‌سازد.

واژه‌های کلیدی: فولاد IF، پوشش سیلانی و رفتار خوردگی.

Corrosion Behavior of Silane Coating Containing Aminopropyl Trimethoxysilane and Tetraethoxsilane Compounds Applied on IF Steel by Sol-Gel Method

Javad Mokhtarian, Masoud Atapour, Alireza Allafchian

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

(Received 24 April 2017, accepted 2 December 2017)

Abstract

Silica based tetraethoxsilane (TEOS) - aminopropyltriethoxysilane coating have been developed for corrosion protection of IF steel by sol-gel technique. The coatings were characterized by fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR) and SEM. The corrosion behavior of the coated specimens were investigated using polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments in 0.1 M H₂SO₄. Fourier-transform infrared spectrometer (FT-IR) test showed that the coating was formed and bonded well with the substrate. The corrosion results indicated that the corrosion current density of the coated experiments was significantly decreased as compared to the substrate. Also, the electrochemical impedance test results showed that the silane coating good corrosion resistance. In fact, the silane coating acted as a barrier layer avoiding the release of metal ions and impeding the diffusion of sulfate ions and oxygen molecules to the surface substrate. Furthermore, these results were confirmed using the optical microscope images of the corroded specimens.

Keywords: IF steel, silane coating, corrosion behavior.

E-mail of Corresponding author: J.mokhtarian1833@gmail.com.

مقدمه

امروزه فولادها در لوازم خانگی، لوازم خودرو، صنایع شیمیایی، صنایع دفاعی و مواردی این چنین کاربردهای فراوانی دارند. خواص مکانیکی بالا، قیمت مناسب و در دسترس بودن از عوامل مهم توجه به این آلیاژها بشمار می‌روند. به همین خاطر مطالعه خوردگی فولادها اهمیت بسیاری دارد. در سال‌های اخیر تمایل زیادی به استفاده از فولادهای فوق کم کربن (Ultra Low Carbon) بخصوص از نوع IF (Interstitial Free) در بدنه خودروها وجود دارد. فولادهای IF از جمله فولادهای میکرو آلیاژی فوق کم کربنی هستند که میزان عناصر کربن و نیتروژن محلول در آنها بسیار کم است. بمنظور پایدار کردن کربن و نیتروژن در این فولادها معمولاً از کاربیدزها و نیتريدزهای قوی مانند تیتانیوم، نایوبوم، بور و یا ترکیبی از این عناصر استفاده می‌شود. این فولادها توانایی بالایی برای شکل‌دهی فوق عمیق، مقاومت خستگی بالا، قابلیت جوش‌پذیری مناسب، امکان دستیابی به شرایط سطحی عالی و یکنواختی در ضخامت را دارند، لذا به طور وسیعی در ساخت بدنه اتومبیل بکار می‌روند [۱]، اگرچه برای حفاظت خوردگی فولادها از حفاظت کاتدی و پوشش استفاده می‌شود. پوشش‌های پلیمری از نفوذ مواد خوردنده به سطح جلوگیری می‌کنند اما مولکول‌های آب موجود در فصل مشترک فلز/پوشش باعث کاهش چسبندگی و تخریب آن‌ها می‌شوند، ولی استفاده از مواد سیلانی و روش پوشش‌دهی سل ژل به دلیل اینکه طی فرآیند هیدرولیز و تراکم با مولکول‌های آب واکنش داده و پیوندهای پوشش مستحکم‌تر می‌شود، به همین دلیل در سال‌های اخیر بر روی پوشش‌های سیلانی که خواص برجسته‌ای از جمله ضریب الاستیسیته، مقاومت عالی در برابر مواد خوردنده و خواص الکتریکی خوبی دارند، مطالعات جامعی صورت گرفته است. نتایج این تحقیقات نشان داده که پوشش سیلانی باعث بهبود رفتار خوردگی زیرلایه می‌گردد [۲]. این ترکیب‌ها متشکل از گروه‌های آلی

و معدنی هستند که به طور وسیعی در صنایع مختلفی مانند هوافضا، محیط دریایی، ساختمان سازی و صنعت اتومبیل کاربرد دارند. ترکیب‌های سیلانی در چند دهه اخیر به دلیل داشتن ویژگی‌هایی چون سازگاری با محیط زیست، به صرفه بودن از لحاظ اقتصادی، حفاظت از خوردگی عالی و چسبندگی خوب به سطح برخی از فلزات، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. مکانیزم اصلی پذیرفته شده در ارتباط با ویژگی حفاظت از خوردگی این ترکیب‌ها، این است که گروه‌های سیلانول بر روی سطح فلزها رسوب کرده و با انجام واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، با سطح فلز پیوند کووالانسی Si-O-Me برقرار می‌کنند [۳]. در همین رابطه بهزاد نسب و همکارانش [۴] در سال ۲۰۱۰ تاثیر عملکرد خوردگی مواد سیلانی آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (APTS) حاوی نانوذرات زیرکونیا را بر زیرلایه فولاد حاوی پوشش اپوکسی در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی بررسی کردند. ایشان نشان دادند نتایج آزمون‌های طیف‌نگاری مادون قرمز و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان داد که استفاده از مواد سیلانی و نانوذرات زیرکونیا باعث بهبود مقاومت خوردگی این فولاد شده و از تاول زدن آن جلوگیری می‌کند. وانگ و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۲ بر روی ساختار و مقاومت خوردگی پوشش آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APT) و گلیسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPT) بر روی فولاد گالوانیزه تحقیق کردند. ایشان ۳ نمونه را با مواد APT، GPT و مخلوطی از این دو آماده کرده‌اند. با بررسی نتایج آزمون غوطه‌وری بیان کردند که نمونه‌ای که با مخلوطی از مواد سیلانی پوشش داده شده در برابر خوردگی بخوبی از فولاد گالوانیزه محافظت کرده است. همچنین واسکن سلوز و همکارانش [۶] در سال ۲۰۰۰ مقاومت خوردگی پوشش سیلانی به روش سل ژل را بر زیرلایه فولاد زنگ نزن بررسی کرده‌اند. آن‌ها با استفاده از مواد اولیه سیلانی تترا اتیل اورتوسیلیکات، اسید بعنوان کاتالیزور و آب مقطر به

روش سل ژل بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ پوشش دادند. pH محلول را به ۱/۵ رسانده و نمونه‌ها را در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک کرده و نمونه‌ها در آون در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده است. با استفاده از آزمون‌های پولاریزاسیون دینامیک و طیف‌نگاری مادون قرمز تبدیل فوریه به بررسی پوشش و مقاومت خوردگی آن پرداختند. ایشان بیان کردند که نمونه با پوشش سیلانی پتانسیل خوردگی آن ۲۳۰ mV افزایش داشته و جریان خوردگی آن تقریباً ۳ برابر نسبت به فولاد بدون پوشش کاهش پیدا کرده است. آن‌ها همچنین به این نتیجه رسیدند که پوشش سیلانی باعث افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن و کاهش جریان پسیو شدن می‌شود.

درحقیقت قابلیت استفاده از این مواد تنها یکی از ویژگی‌هایی است که موجب شده تا طی سال‌های اخیر ترکیب‌های آلی- معدنی بطور خاص در کاربردهای مختلفی از جمله کاربردهای پوشش‌های محافظ و بسیاری کاربردهای دیگر مطرح شوند. در نتیجه این مواد می‌توانند ویژگی‌های خاص ترکیب‌های آلی مانند انعطاف‌پذیری بالا و فرآیندپذیری آسان را همراه با خواص خوب ترکیب‌های معدنی از جمله مقاومت مکانیکی بالا، سختی زیاد، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا را داشته باشند. همچنین وجود ترکیب‌های آلی در این سیستم موجب کاهش شدید دمای مورد نیاز برای عملیات تراکم می‌شود. این کاهش دما باعث کاهش احتمال تخریب و یا تجزیه فاز آلی می‌شود [۷،۸].

آمینوپروپیل (تری‌توکسی‌سیلان) (APTS) از جمله ترکیبات سیلانی بوده که دارای گروه آمین است. این ترکیب می‌تواند پیوند کووالانسی با سطح برخی از فلزها مانند فولاد برقرار کند. هانتو و همکارانش [۳] در سال ۲۰۱۴ بر روی سنتز و شناسایی پوشش‌های مبتنی بر سیلان (آمینو پرو پیل سیلان) بر روی زیرلایه فولادی تحقیق کرده و در آخر با انجام آزمون‌های آنالیزشیب حرارتی، میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ

الکترونی روبشی پوشش را شناسایی کرده و به تشکیل پوشش روی فولاد دست پیدا کرده همچنین آن‌ها گزارش کردند که با افزایش غلظت ماده سیلانی ضخامت پوشش افزایش می‌یابد. یوان و همکارانش [۹] طی آزمایش‌هایی که با مواد سیلانی APS و UPS (Ureido Propyltrialkoxy Silane) بر روی ورق فولاد گالوانیزه انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که ضخامت فیلم تشکیل شده به غلظت ترکیب سیلانی بستگی دارد.

توجه به کاربردهای زیاد فولاد IF و همچنین تحقیقات بسیار محدود در زمینه دست‌یابی به پوشش سیلانی مناسب و مقاوم به خوردگی برای این نوع از فولادها، یکی از چالش‌های مهم این پژوهش است. هدف از این پژوهش ایجاد و مشخصه‌یابی پوشش سیلانی بر زیرلایه فولاد IF به روش سل ژل و بهبود خواص خوردگی آن است. در این راستا پوشش ترکیبی سیلانی با استفاده از مواد تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) و آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTS) با هدف افزایش مقاومت به خوردگی و پایداری بیشتر پوشش، بر روی زیرلایه فولاد IF به روش سل ژل اعمال شده است. برای بررسی پوشش از آزمون‌های پولاریزاسیون دینامیک، میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف نگاری مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد.

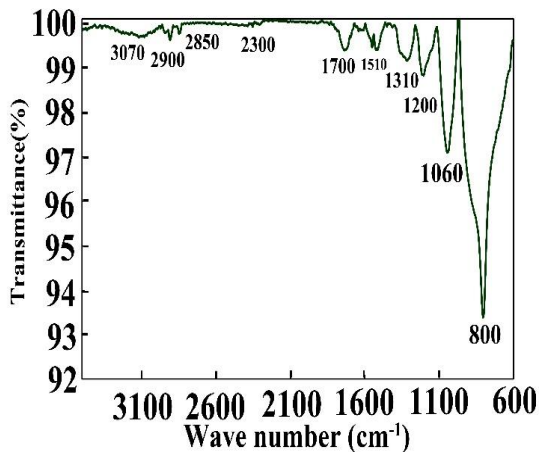
مواد و روش آزمایش‌ها

نمونه‌هایی از جنس فولاد IF به شکل قطعه‌های مکعبی با ابعاد ۱cm×۱cm×۰/۰۶cm تهیه شد. عملیات آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها شامل سنباده‌زنی تا سنباده ۱۲۰۰ بمنظور حصول سطوح صاف با زبری یکنواخت، شستشو با آب مقطر و خشک کردن با هوای گرم بوده است. همچنین نمونه‌ها قبل از غوطه‌وری در محلول پوشش‌دهی برای مدت ۳ دقیقه در محلول سود ۱ مولار قرار داده شد. دلیل این امر، تشکیل اکسید فلزی بر روی سطح زیرلایه برای

cm^{-1} ۶۰۰-۳۵۰۰ انجام شد. برای اطمینان از نتایج بدست آمده هر یک از آزمون ها ۳ مرتبه، انجام شده است.

نتایج و بحث

نمودار طیف FTIR پوشش سیلانی TEOS+APTS ایجاد شده بر روی زیرلایه فولاد در شکل ۱ آمده است. این طیفسنجی، که اطلاعات آن به اختصار در جدول ۱ گزارش شده، دارای پیوندهای متفاوتی است. پیوندها در محدوده طول موج cm^{-1} ۱۰۶۰ نشان‌دهنده ایجاد پیوندهای عرضی Si-O-Si است که حاصل واکنش گروه‌های سیلانی با یکدیگر در هنگام هیدرولیز است [۱۰]. باند جذب در محدوده cm^{-1} ۳۱۰۰ نمایانگر گروه عاملی آمین در پوشش است که در طی هیدرولیز و تراکم پیوند Si-NH₂ که در محدوده باند جذب ۱۲۰۰ است، تشکیل می‌گردد [۱۱، ۱۲]. باند جذب ایجاد شده در محدوده‌های طول موج cm^{-1} ۲۹۰۰ و ۲۸۵۰ نشان‌دهنده وجود گروه‌های CH و شرکت نکردن آن در واکنش هیدرولیز است [۱۳]. در هنگام هیدرولیز طبق رابطه ۱، یک مولکول Si-OR یا مولکول آب واکنش داده و به گروه هیدروکسیل و گروه سیلانول Si-OH تجزیه می‌شود. واکنش میان دو گروه سیلانول طبق رابطه ۲ منجر به تشکیل پیوند Si-O-Si و آزاد شدن یک مولکول آب می‌شود [۳].



شکل ۱. طیف FT-IR فولاد IF با پوشش سیلانی.

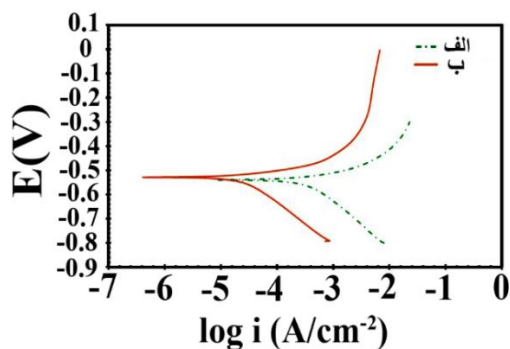
برقراری پیوندهای بیشتر و محکم‌تر پوشش با سطح نمونه‌ها است.

برای ساخت محلول پوشش‌دهی از مواد، TEOS با فرمول شیمیایی $Si(OC_2H_5)_4$ ، APTS با فرمول شیمیایی $NH_3-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3$ ، اتانول با فرمول شیمیایی C_2H_5OH و محلول سود ۱ مولار استفاده شد. تمامی مواد از شرکت مرک خریداری شده و بدون هیچ خالص‌سازی در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. محلول اسیدسولفوریک ۰/۱ مولار بعنوان محلول آزمایش خوردگی استفاده شد.

محلول پوشش با حل کردن ۴mL از TEOS و APTS در ۱۰mL آب مقطر، ۸۵ mL اتانول و اضافه کردن ۱ mL اسیدنیتریک بعنوان کاتالیزور و همزدن به مدت ۳ ساعت، بدست آمد. بعد از غوطه‌وری قطعه‌های فولادی به مدت ۱/۵ ساعت در محلول پوشش، نمونه‌ها از محلول خارج شده و درون آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند.

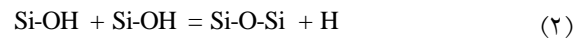
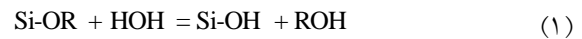
آزمون‌های خوردگی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کمک دستگاه پتانسیواستات AMETEK (مدل PARSTAT 2273) انجام گردید. از سیستم سه الکترودی برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. الکترود مرجع از کالومل، جنس الکترود کمکی از پلاتین و نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش فولاد، نقش الکتروود کاری را ایفا کردند. دامنه پتانسیل روبش شده در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، از ۲۵۰ mV تا ۳۰۰ mV با نرخ روبش ۱ mV/s، نسبت به پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential) است. همچنین دامنه پتانسیل و فرکانس اعمالی در آزمون EIS به ترتیب ۱۰ mV و ۰/۰۱ Hz - بود. مقدار cm^2 ۱ از سطح نمونه در معرض تماس با محلول قرار داشت. همچنین از دستگاه (Germany Tensor 27(Burker)) برای انجام آزمون FTIR استفاده شد. دامنه روبش آزمون FTIR در محدوده

شکل ۳ نمودار پتانسیودینامیک فولاد بدون پوشش و با پوشش سیلانی را در محلول ۰/۱ مولاراسید سولفوریک نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان مشاهده نمود که فولاد IF رفتار فعال دارد که با مقایسه فولاد با پوشش و بدون پوشش، کاهش چگالی جریان خوردگی و افزایش اندک پتانسیل خوردگی فولاد با پوشش مشخص می‌شود. پوشش سیلانی، باعث کاهش در دانسیته جریان خوردگی شده است، هرچند که شاخه آندی رفتار فعال از خود نشان می‌دهد. در مقابل پوشش سیلانی که ترکیبی از دو مواد سیلانی است، علاوه بر کاهش چگالی جریان و افزایش پتانسیل خوردگی، رفتار تقریباً غیرفعال آندی را در پتانسیل‌های بالاتر ایجاد می‌کند. البته می‌توان رفتار شاخه آندی فولاد با پوشش سیلانی را رفتاری شبه پاسیو در نظر گرفت. به این دلیل که با افزایش پتانسیل، دانسیته جریان خوردگی تقریباً ثابت است. در همین راستا، علی بخشی و همکارانش [۱۶] به بررسی مقاومت خوردگی و مشخصه یابی پوشش سیلانی بر روی فولاد کم کربن پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که استفاده ترکیبی از مواد سیلانی باعث کاهش چگالی جریان و افزایش پتانسیل خوردگی شده و بازدهی پوشش را افزایش می‌دهد.



شکل ۳. نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد IF در محلول ۰/۱ مولاراسیدسولفوریک (الف) بدون پوشش (ب) با پوشش سیلانی APTS+TEOS

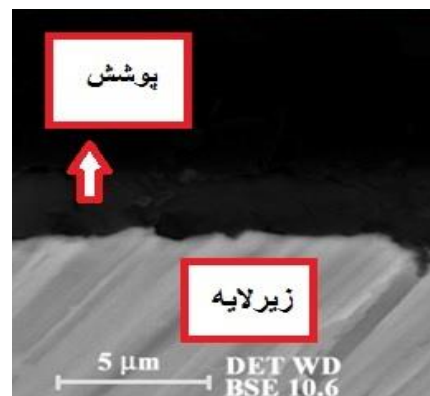
مقدار چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از نمودار شکل ۳



جدول ۱. مشخصه باندهای جذب برای پوشش سیلانی اعمالی بر روی فولاد IF.

ترکیب	پیوند	ردیف	ترکیب	پیوند	ردیف
Si-O	۱۵۱۰	۸	SiCH ₃	۷۶۵	۱
C=O	۱۷۰۰	۹	Si-C	۸۰۰	۲
(CO) _۲ , (CO ₂)	۲۳۰۰	۱۰	Si(CH ₃) ₃	۸۵۰	۳
CH ₂	۲۸۵۰	۱۱	CH ₃	۹۹۰	۴
CH ₃	۲۹۰۰	۱۲	Si-O-Si	۱۰۶۰	۵
-NH ₂	۳۰۷۰	۱۳	Si-NH ₂	۱۲۱۰	۶
			C-O	۱۳۱۰	۷

شکل ۲ تصویر SEM سطح مقطع پوشش سیلانی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲ مشخص می‌شود که پوشش دارای سطحی صاف و یکنواخت است. ضخامت پوشش‌های سیلانی همانطور که در دیگر پژوهش‌ها بیان شده در محدوده نانومتری تا میکرومتری قرار دارد [۱۴، ۱۵]. همچنین میانگین ضخامت پوشش سیلانی در این پژوهش که در قسمت‌های مختلف پوشش اندازه‌گیری شده برابر $0.37 \pm 0.47 \mu\text{m}$ است.



شکل ۲. تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی فولاد IF با پوشش سیلانی APTS+TEOS

حفاظت از خوردگی بهتر پوشش نسبت به زیرلایه، اثر ایجاد شده توسط پوشش بر جریان شاخه‌های آندی و کاتدی را نشان می‌دهد. این موضوع بیانگر این است که از انجام واکنش‌های آندی و کاتدی جلوگیری می‌نماید. کاهش در میزان واکنش آندی و کاتدی به ترتیب، متناسب با جلوگیری از انحلال زیرلایه فولادی و جلوگیری از نفوذ اکسیژن و هیدروژن به سطح زیرلایه است. پوشش نقش محافظتی از خود نشان می‌دهد و نقش یک سد فیزیکی در برابر نفوذ یون‌های مهاجم از قبیل سولفات و ملکول‌های اکسیژن دارد.

طبق اصل اسیدها و بازهای سخت و نرم پیرسون، اسیدهای سخت ترجیح می‌دهند به بازهای سخت بچسبند در حالیکه اسیدهای نرم ترجیح می‌دهند به بازهای نرم بچسبند. با توجه به اینکه فولاد IF قبل از پوشش‌دهی درون محلول سود ۱ مولار قرار گرفت به دلیل تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح آن اسید سخت محسوب می‌شود، و گروه عاملی آمین موجود در ماده سیلانی آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و تترا اتیل اورتوسیلیکات باز سخت بشمار می‌روند، این موضوع باعث می‌شود پوشش پیوند قوی و پایداری با زیرلایه فولاد IF داشته و می‌تواند یکی از دلایل تشکیل پوشش مناسب بر روی سطح محسوب شود [۱۹].

طبق رابطه ۵، می‌توان درصد تخلخل پوشش را با استفاده از مقاومت پولاریزاسیون به صورت کمی محاسبه نمود [۲۰].

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{-(\Delta E_{corr}/b_A)} \quad (5)$$

که در این رابطه، P درصد تخلخل کل پوشش، R_{ps} مقاومت پولاریزاسیون فولاد بدون پوشش، R_p مقاومت پولاریزاسیون فولاد با پوشش، ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل بین پتانسیل خوردگی فولاد با پوشش و بدون پوشش و b_A شیب شاخه آندی نمودار پتانسیودینامیک است. با

بدست آمد، که مقادیر آن در جدول ۲ آورده شده است. مقاومت پولاریزاسیون (R_p) از رابطه ۳ بدست می‌آید [۱۷].

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

که در این رابطه β_c و β_a به ترتیب شیب آندی و کاتدی و i_{corr} چگالی جریان خوردگی است. راندمان حفاظتی (η) پوشش با رابطه ۴ بدست می‌آید. که در آن I'_{corr} و I_{corr} دانسیته جریان خوردگی فولاد بدون پوشش و با پوشش است [۱۸].

$$\% \eta = \frac{I_{corr} - I'_{corr}}{I_{corr}} \quad (4)$$

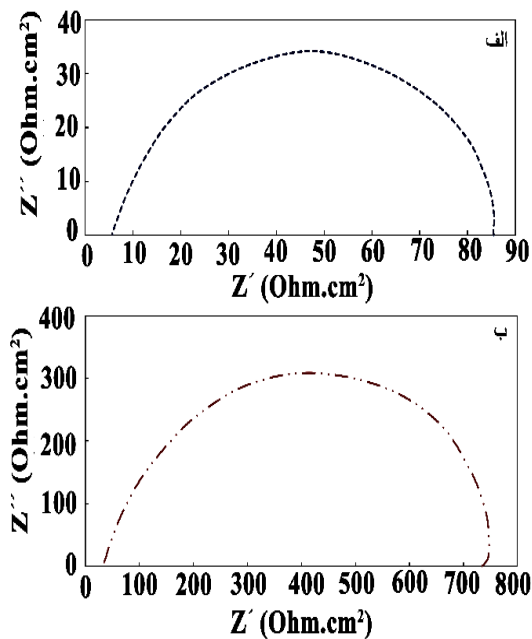
باتوجه به مقادیر جدول ۲، چگالی جریان خوردگی برای پوشش سیلانی حدود $29 \mu A.cm^{-2}$ است. در مقایسه با فولاد IF بدون پوشش (با دانسیته جریان $507 \mu A.cm^{-2}$) کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته است. با توجه به کاهش چگالی جریان خوردگی و افزایش پتانسیل خوردگی، پوشش سیلانی، مناسب محسوب می‌شود. اما باید توجه داشت که شیب شاخه‌های آندی و کاتدی در بحث خوردگی مهم تلقی می‌شود. با در نظر گرفتن این موضوع، می‌توان نتیجه گرفت که شیب شاخه آندی فولاد با پوشش بیشتر است، به عبارت دیگر با افزایش پتانسیل، چگالی جریان ثابت و یا کمتر افزایش می‌یابد.

جدول ۲. مشخصه‌های خوردگی فولاد IF بدون پوشش و با پوشش

سیلانی در محلول ۰/۱ مولار اسیدسولفوریک

نمونه	IE%	$R_p(k\Omega.cm^2)$	$i_{corr}(\mu A.cm^{-2})$	$E_{corr}(mV)$	مشخصه‌ها
فولاد IF بدون پوشش	-	۰/۰۵۱	507 ± 3	-540 ± 4	
فولاد IF با پوشش سیلانی	۹۴/۹	۸/۹۶	29 ± 13	-530 ± 3	

شکل ۵ قسمت ب نمودار نایکوئیست فولاد با پوشش سیلانی را نشان می‌دهد. با مقایسه دو نمودار مشخص است که قطر حلقه افزایش پیدا کرده که اثر مثبت پوشش سیلانی را بر زیرلایه فولاد IF نشان می‌دهد. با توجه به ارتباط مستقیم قطر نیم حلقه و مقدار R_{ct} می‌توان نتیجه گرفت که پوشش سیلانی باعث افزایش مقاومت انتقال بار شده است.

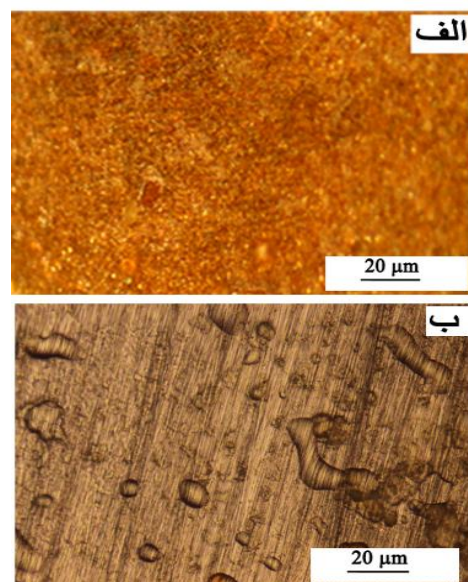


شکل ۵. نمودار نایکوئیست فولاد IF پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک (الف) فولاد بدون پوشش، (ب) فولاد با پوشش سیلانی.

شکل ۶ نمودار باد Z (Bode Z) نمونه‌های فولاد با و بدون پوشش سیلانی را در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک نشان می‌دهد. نمودار باد (قدر مطلق امپدانس بر حسب فرکانس) برای یک پوشش با عملکرد محافظتی و مقاومت بالا به صورت خطی مستقیم با شیب ۱- است. این نمودار نشان می‌دهد که قدر مطلق Z ، در نمونه دارای پوشش سیلانی، نسبت به زیرلایه بیشتر است، در نتیجه عملکرد حفاظتی بهتری دارد.

استفاده از رابطه ۵ درصد کل تخلخل فولاد IF با پوشش سیلانی برابر ۶ است ($P=۶$).

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری بعد از آزمون خوردگی نمونه فولاد IF با پوشش سیلانی و بدون پوشش را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر و نتایج نمودار پلاریزاسیون دینامیک می‌توان نتیجه گرفت که پوشش سیلانی، مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به نمونه بدون پوشش از خود نشان داده است. این موضوع با نتایج محققان دیگر همچون ژلود کویچ و همکارانش [۲۱]، ژانگ و همکارانش [۲۲] و دهوک و همکارانش [۲۳] مطابقت دارد. استفاده همزمان از دو ماده سیلانی باعث قوی‌تر شدن و افزایش پیوندهای Si-O-Si می‌شود (شکل ۱). به همین دلیل چسبندگی به سطح و پایداری پوشش ترکیبی سیلانی نسبت به پوشش سیلانی با یک نوع ماده بیشتر بوده و بعد از آزمون خوردگی نیز اثر مخربی مشاهده نشده است.



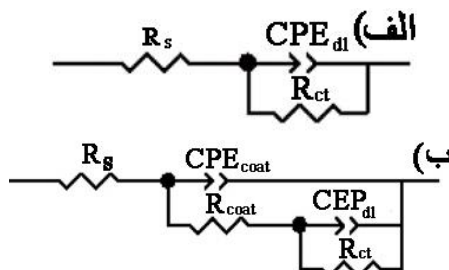
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نوری سطح نمونه‌های الف) فولاد IF با پوشش سیلانی (b) APTS+TEOS فولاد IF بدون پوشش بعد از آزمون خوردگی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر.

با کمک نرم افزار ZView و EC-lab مدارهای معادل متناسب با داده‌های آزمون امپدانس به دست آمد، که در شکل ۸ ارائه شده است. مدار معادل بدست آمده از داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی این پژوهش با نتایج تحقیق براسیوتی (Brusciotti) [۲۵] و همکارانش در سال ۲۰۱۳ که به بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های سیلانی بر زیرلایه منیزیم پرداختند، مطابقت دارد. در مدارهای معادل R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، R_{coat} مقاومت پوشش و (constant phase elements) CPE عنصر فاز ثابت است.

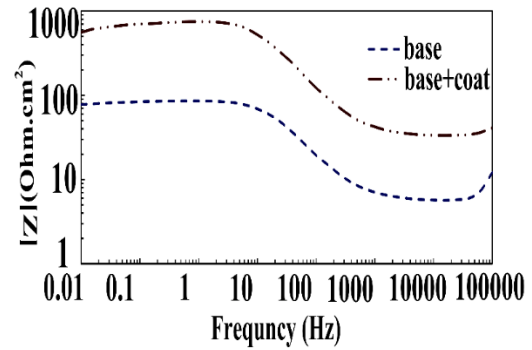
عنصر فاز ثابت در حالتی که رفتار خازنی پوشش کامل نباشد، استفاده می‌شود و از یک خازن و یک مقاومت به طور موازی تشکیل می‌شود [۲۶]. CPE_{dl} عنصر فاز ثابت مربوط به ظرفیت لایه دوگانه در فصل مشترک محلول/پوشش است. امپدانس CPE به صورت معادله ۶ تعریف می‌شود:

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j\omega)^n]^{-1} \quad (۶)$$

که در آن Z_{CPE} امپدانس CPE، Y_0 ثابت CPE، ω فرکانس زاویه‌ای و n بین صفر تا یک متغیر است. در صورتی که n صفر باشد، Y_0 با مقاومت معادل است و اگر n برابر یک باشد، Y_0 معادل یک خازن حقیقی است که مانند یک خازن ایده‌آل رفتار می‌کند [۲۷].

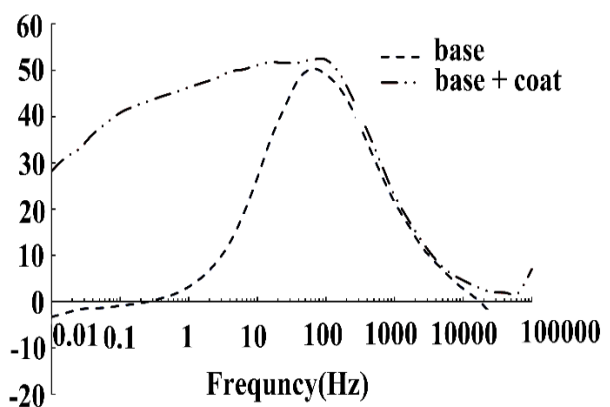


شکل ۸. مدار معادل پیشنهادی جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی الف) فولاد IF بدون پوشش ب) فولاد IF با پوشش سیلانی TEOS+APTS



شکل ۶. نمودار باد Z فولاد با و بدون پوشش سیلانی پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک.

نمودار باد فاز (Bode Phase) فولاد با و بدون پوشش سیلانی در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که هم در فرکانس‌های پایین و هم در فرکانس‌های بالا پوشش با زیرلایه دارای اختلاف فاز هستند. در فرکانس‌های کم این اختلاف فاز تقریباً ۳۰ درجه است در این حالت می‌توان نتیجه گرفت که پوشش دارای مقاومت خوب و ظرفیت خازنی کم است. بعبارت دیگر پوشش متشکل از ترکیب‌های سیلانی، به عنوان یک سد فیزیکی در مقابل یون‌های مهاجم عمل کرده و از نفوذ الکترولیت جلوگیری کرده است. همچنین نتایج حاصل از نمودارهای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک کاملاً همخوانی دارد.



شکل ۷. نمودار باد فاز فولاد با و بدون پوشش سیلانی پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک.

از خود نشان می‌دهد، و راندمان حفاظتی پوشش در محیط اسید سولفوریک ۰/۱ مولار تقریباً ۹۵ درصد است. بهبود خواص خوردگی ناشی از این بود که پوشش ایجاد شده همانند یک سد فیزیکی عمل کرده و از نفوذ یون‌های مهاجم و ملکول‌های اکسیژن به سطح زیرلایه جلوگیری می‌نماید.

۴- با استفاده از آزمون پتانسیودینامیک و روابط موجود، میزان کل تخلخل فولاد IF با پوشش سیلانی ۶ درصد محاسبه شد.

۵- با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح پوشش، پس از آزمون خوردگی رفتار خوردگی و پایداری پوشش ترکیبی سیلانی نسبت به نمونه بدون پوشش سیلانی، مناسب‌تر است. خواص بهتر پوشش سیلانی را می‌توان به خواص ذاتی مواد سیلانی و ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر بین پوشش و زیرلایه نسبت داد.

مراجع

1. S. Hoile, *Processing and properties of mild interstitial free steels*, Materials Science and Technology A, 16 (2000) 1079–1081.
2. H. Leidheiser Jr, *Corrosion of painted metals – a review*, Corrosion 38, (1982) 374-383.
3. S.M. Hanetho, I. Kaus, A. Bouzga, C. Simon, T. Grande, M.A. Einarsrud, *Synthesis and characterization of hybrid aminopropylsilane-based coatings on stainless steel substrates*, Surface & Coatings Technology, 238(2014)1–8.
4. M. Behzadnasab, S. Mirabedini, k. Kabiri, S. Jamali, *Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution*, Corrosion Science, 53(2011) 89-98.
5. L. Wang, S. Liu C., Y. Yu H., Q. An C., *Structure and Corrosion Resistance of a Composite γ -Amino Propyl Triethoxy Silane and γ -Glycidoxy Propyl Trimethoxy Silane Conversion Coating on Galvanized Steel*, Journal of Iron and Steel Research, International, 19(2012) 46-51.
6. D. Vasconcelos, J. Carvalho, M. Mantel, W. Vasconcelos, *Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica*, Journal of Non-Crystalline Solids, 273(2000) 135-139.

مقادیر پارامترهای مربوط به مدار معادل پیشنهادی جهت مدل‌سازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌گردد که مقدار C_{dl} برای فولاد با پوشش بسیار کاهش پیدا کرده است. هرچه مقدار C_{dl} کمتر شود به این مفهوم است که نقص‌های پوشش کمتر است به عبارت دیگر رابطه مستقیمی بین C_{dl} و نقص‌ها در پوشش اعمالی وجود دارد [۲۸].

جدول ۳. مقادیر متناسب با مدارهای معادل آزمون EIS برای فولاد IF بدون پوشش و با پوشش سیلانی TEOS+APTS

نمونه	Chi-sq	CPE _{coat}		CPE _{dl}		R _{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		C _{coat} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	C _{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n		
فولاد IF بدون پوشش	۰/۱۲	-	-	۲۰۱	۰/۸۷	-	۷۸/۳۸
فولاد IF با پوشش سیلانی	۰/۰۶	۶۷/۳	۰/۷۷	۰/۲۴۹	۰/۹۱	۲۵۶/۸	۲۹۰

نتیجه‌گیری

- ۱- نتایج طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد که ترکیبی از پوشش سیلانی تتراتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و آمینوتری متوکسی سیلان (APTS) تشکیل شده است.
- ۲- با توجه به تصویر SEM از سطح مقطع پوشش، ضخامت پوشش سیلانی تقریباً $2/47 \mu\text{m}$ است. همچنین با توجه به بیشتر شدن پیوندهای عرضی Si-O-Si می‌توان نتیجه گرفت پوشش به صورت یکنواخت بر روی فولاد IF تشکیل شده است.
- ۳- نتایج آزمون پولاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که فولاد IF با پوشش سیلانی نسبت به فولاد IF بدون پوشش مقاومت خوردگی بهتری

- silane functionalized graphene quantum dots*, Journal of Alloys and Compounds (2017).
18. H. Zhu, L. Yue, C. Zhuang, Y. Zhang, X. Liu, Y. Yin, S. Chen, *Fabrication and characterization of self-assembled graphene oxide/silane coatings for corrosion resistance*, Surface and Coatings Technology, 304 (2016) 76-84.
19. R.G. Pearson, J. Songstad, *Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry*, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 1827-1836.
20. J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, *Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques*, Surface and Coatings Technology 130, (2000), 224-232.
21. M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor, I.M. Salvado, M. Ferreira, *Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 3084-3094.
22. X. Zhang, F. Wang, Y. Du, *Effect of nano-sized titanium powder addition on corrosion performance of epoxy coatings*, Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 7241- 7245.
23. S.K. Dhokea, A.S. Khanna, T. Jai Mangal, *Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings*, Progress in Organic Coatings, 64(2009) 371-382.
24. I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, S. Pellice, I. Milošev, S. Cer, *Corrosion protection of carbon steel by silica-based hybrid coatings containing cerium salts: effect of silica nanoparticle content*, Surface and Coatings Technology, 265 (2015) 106-116.
25. F. Brusciotti, V. Snihirova, H. Xue, M.F. Montemor, V. Lamaka, *Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy*, Corrosion Science, 67 (2013) 82-90.
۲۶. احتشام زاده مریم، مقدمه ای بر کاربرد در مطالعه ی خوردگی، انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، (۱۳۸۵).
27. T. Ishizaki, Hieda, N. Saito, O. Takai, *Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Electrochimica Acta, 55(2010) 7094-7101.
28. F. Growcock and R. Jasinski, *Time-resolved impedance spectroscopy of mild steel in concentrated hydrochloric acid*, Journal of the Electrochemical Society, 136 (1989) 2310-2314.
7. R. Brambilla, G.P. Pires, J.H.Z. dos Santos, M.S. Lacerda Miranda, *Octadecylsilane hybrid silica's prepared by the sol-gel method: Morphological and textural aspects*, Journal of Colloid and Interface Science, 312 (2007) 326-332.
8. F. Sinapi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *XPS and electrochemical evaluation of twodimensional organic films obtained by chemical modification of self-assembled monolayers of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane on copper surfaces*, Materials Science and Engineering: C, 22(2002) 345-353.
9. W. Yuan, W.J. Van Ooij, *Characterization of organo functional silane films on zinc substrates*, Journal of colloid and interface science, 185 (1997) 197-209.
10. Y. CASTRO, A. DURA, *Hybrid Sol-Gel Coatings Produced from TEOS and γ -MPS*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 28 (2008) 81-86.
11. A. Emamgholizadeh, A. Rostami, A. Omrani, A. Rostami, *Performance of EP/PpPDA and EP/PpPDA/SiO₂ nano composite on corrosion inhibition of steel in hydrochloric acid solution*, Progress in Organic Coatings, 82 (2015) 7-16.
12. Y. Ivanova, T.S. Gerganova, Y. Dimitriev, I.M. Miranda Salvado, M.H.V. Fernandes, *Nanostructured hybrid materials as precursors for synthesis of nanocomposites in Si-O-C-N-Zr system*, Thin Solid Films, 515 (2006) 271 - 278.
13. K. JeevaJothi, K. Palanivelu, *Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection*, Ceramics International, 39 (2013) 7619-7625.
14. S. Adhami, M. Atapour, A.R. Allafchian, *Corrosion protection of copper by silane sol-gel coatings*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 74 (2015) 800-809.
15. C. Brinker, A. Hurd, P. Schunk, G. Frye, C. Ashley, *Review of sol-gel thin film formation*, Journal of Non-Crystalline Solids, 147 (1992) 424-436.
16. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, *Fabrication and characterization of layered double hydroxide/silane nanocomposite coatings for protection of mild steel*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, (2017) 1-11.
17. S. Pourhashem, E. Ghasemy, A. Rashidi, M.R. Vaezi, *Corrosion protection properties of novel epoxy nanocomposite coatings containing*