



پوشش‌های سیلانی سطوح گالوانیزه: مروری بر روش‌های سل-ژل برنشانی، عوامل موثر بر خواص و

روش‌های ارزیابی

محمد رضا چیدری^۱، محمد مهدویان احدی^{۲*}، زهرا رنجبر^۳

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۲- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

۳- استاد، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴

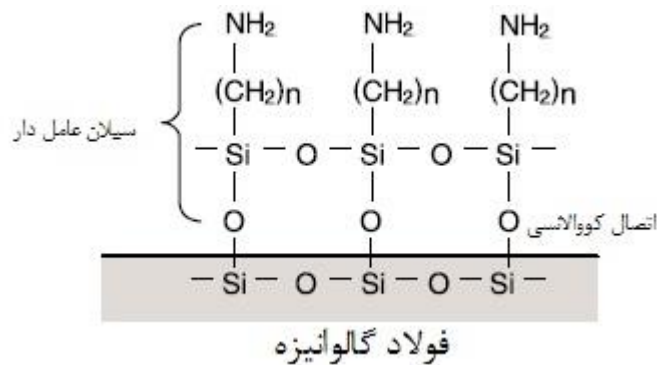
تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۲۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۵/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۵ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۶/۱۹

چکیده

در این مقاله سازوکارهای برنشانی ترکیبات سیلانی بر روی سطح گالوانیزه مورد مطالعه قرار گرفته است. در این راستا عوامل مؤثر در واکنش‌های آپکافت و تراکم شامل گروه‌های عاملی آلی، pH، زمان، دما، غلظت عامل سیلانی و نیز سایر عوامل مؤثر در کیفیت پوشش هیبریدی حاصله شامل آماده‌سازی محلول، افزودنی‌ها و نقش غلظت آنها بیان شده‌اند. به علاوه روش‌های برنشانی شامل برنشانی با اعمال جریان و بدون آن و تاثیر آن بر کیفیت پوشش حاصله مورد بحث قرار گرفته است. همچنین روش‌های ارزیابی کیفیت پوشش سیلانی حاصله شامل FTIR، XPS، SEM، ToF-SIMS و NMR معرفی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی

گالوانیزه، آماده‌سازی سطح، ترکیبات آلی سیلان، خوردگی، چسبندگی.





Silane films on galvanized surfaces: A review on the sol-gel deposition methods, influential parameters and characterization methods

Mohammad Reza Chizari¹, Mohammad Mahdavian^{2*}, Zahra Ranjbar²

1-Polymer Engineering Department, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran.

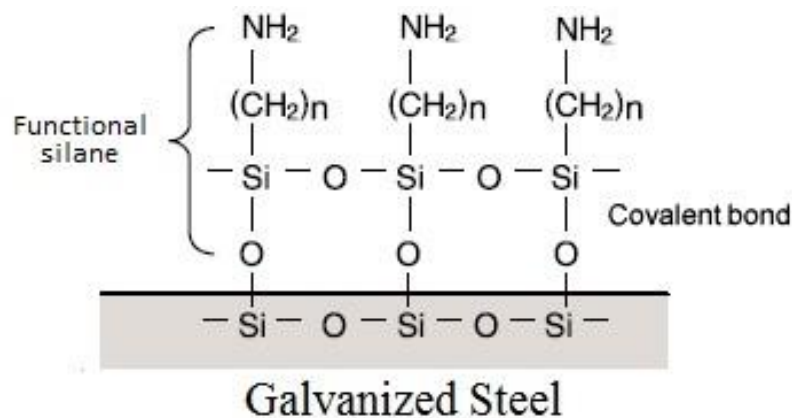
2-Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 167654 -654, Tehran, Iran.

Abstract

This paper reviews the mechanisms for deposition of organosilane compounds on galvanized steel. In this regards, the parameters affecting the hydrolysis and condensation reaction of silane films, including organic functional groups, pH, time, temperature and concentration and also other parameters affecting the quality of deposited film including sol preparation, additives and their concentration are also discussed. In addition, the characterization methods for evaluation of the quality of the deposited films, including FTIR, XPS, SEM, Tof-SIMS and NMR are introduced.

Keywords

Galvanized, Surface preparation, Organosilanes, Corrosion, Adhesion.



*Corresponding author: mahdavian-m@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

۱- آشنایی با ورق گالوانیزه و روش استفاده از آن در صنعت

۱-۱- اهمیت سطوح گالوانیزه در صنعت

از آهن و فولاد در تمام صنایع به صورت‌های گوناگون استفاده می‌شود و طول عمر واحدهای صنعتی تا حد زیادی بستگی به پایداری آن‌ها در مقابل خوردگی دارد. از متداول‌ترین روش‌های جلوگیری از خوردگی فولاد، پوشش دادن آهن و فولاد با روی مذاب است که معروف به گالوانیزه گرم است [۱].

گالوانیزه فرآیندی است که فولاد عاری از اکسید در مخزن مذاب روی غوطه‌ور شده و در نتیجه آن پوشش چسبنده و محافظی از فلز روی بر روی آن تشکیل می‌شود. این پوشش شامل لایه‌های آلیاژی است که به مقاومت در مقابل خوردگی فلز پایه کمک می‌کند. محافظت در مقابل خوردگی فلز پایه به دو شیوه صورت می‌گیرد یکی محافظت در مقابل اتمسفر و دیگری حفاظت کاتدی فلز روی که دلیل آن منفی بودن پتانسیل^۱ فلز روی نسبت به آهن یا فولاد است [۳-۱].

برخی از موارد مصرف ورق‌های گالوانیزه به شرح زیر است:

صنعت خودرو، صنعت کشاورزی، صنعت حمل‌ونقل، پانل‌های ساندویچی، استفاده در مهندسی عمران و ساختمان، صنایع کاغذ و لوله، یخچال‌ها، در ساخت مخازن ذخیره و بشکه‌ها، کابینت‌ها و قفسه‌ها، در سیستم‌های خنک‌کننده و تصفیه هوا، کانال‌ها و کابل‌ها، صنعت الکترونیک، تابلوهای راهنمایی و تابلوهای تبلیغاتی [۴، ۵].

مزیت استفاده از ورق‌های گالوانیزه به شرح زیر است:

۱- هزینه کمتر: برای انجام عملیات گالوانیزه کردن^۲، در مقایسه با سایر روش‌های معمول جلوگیری از خوردگی، نیاز به هزینه کمتری دارد [۶].
 ۲- هزینه کمتر تعمیرات و نگهداری: حتی در شرایطی که انجام عملیات گالوانیزه کردن در مقایسه با سایر روش‌های جلوگیری از خوردگی، پرهزینه‌تر است، اجرای آن به دلیل عدم نیاز به تعمیرات پرهزینه، توصیه می‌شود [۷].

۳- طول عمر زیاد: طول عمر ورق‌های پوشش داده‌شده با روی نسبت به ورق‌های فاقد پوشش روی بیشتر است [۸].

۴- وجود استانداردهای زیاد جهت اعمال پوشش: استانداردهای مختلف در خصوص گالوانیزه کردن ورق‌های فولادی، در زمینه ایجاد پوشش‌های نازک بحث می‌کنند و این تضمین‌کننده آن است که طول عمر و نحوه عملکرد لایه روی، برای مصرف‌کننده قابل‌اعتماد باشد [۹].

۵- دوام پوشش: پوشش ایجادشده از طریق گالوانیزه به دلیل داشتن ساختار متالورژیکی خاص، دارای مقاومت مناسب در برابر صدمات مکانیکی و سایش است [۱۰].

۶- محافظت در برابر صدمات محیطی: پوشش‌های گالوانیزه به دلیل آنکه در فولاد نفوذ کرده و به عنوان کاند عمل می‌کنند، به همین دلیل خواهد توانست مقاطع ریز موجود در روی سطح فولاد را در برابر صدمات محیطی

و خوردگی، محافظت نمایند. همچنین پوشش ایجاد شده می‌تواند کلیه نقاط و سطوح فولاد را اعم از گوشه‌ها، فضاها، کوچک و فرورفتگی‌ها پر نموده و از خوردگی آن‌ها جلوگیری کند [۱۱].

۷- بازرسی آسان: پوشش گالوانیزه را به راحتی و بدون نیاز با هیچ آزمایش مخربی می‌توان کنترل و بازرسی نمود (در شرایط خاص که نیاز به ارائه تضمین برای کنترل کیفیت است، نیاز به آزمایش‌های مخرب است) [۱۲].

۸- رسیدن به هدف در زمان کوتاه: در صورتی که نیاز باشد از ورق‌های گالوانیزه در محل استفاده شود، در این حالت نیاز به صرف زمان برای آماده‌سازی سطح، رنگ کردن و یا بازرسی نخواهد بود [۱۳].

۹- عدم وابستگی به شرایط آب و هوایی: فرآیند گالوانیزه وابسته به شرایط آب و هوایی نیست [۸].

علی‌رغم تمام مزایایی که این پوشش‌ها دارا می‌باشند، معایبی نیز دارند که عبارتند از:

پوشش‌های آلی چسبندگی پایینی به سطح گالوانیزه دارند. عملیات جوشکاری این ورق نسبت به آهن معمولی پیچیدگی و دشواری‌های به مراتب بیشتری دارد. گازها و بخارهای حاصل از عملیات جوشکاری سمی است و در طولانی مدت باعث بیماری‌های ریوی حاد و قرار گرفتن برای مدت محدود در برابر این گازها باعث بروز سردرد و سرگیجه و حالت تهوع می‌شود [۱۴].

۱-۲- روش‌های آماده‌سازی سطوح گالوانیزه پیش از اعمال

پوشش‌رنگ

یک قطعه روی‌اندود قبل از اعمال پوشش‌رنگ، آماده‌سازی می‌شود تا چسبندگی پوشش‌رنگ به سطح افزایش‌یافته که در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی آن افزایش می‌یابد. آماده‌سازی شامل تمیزکردن فیزیکی و یا شیمیایی سطح و اعمال پوشش تبدیلی و یا سیلانی است [۱۷-۱۵].

۱-۲-۱- پوشش تبدیلی کرماته

اصطلاح کرماته‌کردن به عملیات شیمیایی و الکتروشیمیایی گفته می‌شود که در آن‌ها حمامی از اسید کرمیک، کرمات یا دی‌کرمات جهت اصلاح سطح استفاده می‌شود. نتیجه چنین عملیاتی ایجاد پوشش محافظ تبدیلی شامل ترکیبات کرم سه ظرفیتی و شش ظرفیتی بر روی سطح فلز است [۱۸]. پوشش‌های کرماته در محصولات صنایع ماشین‌سازی، الکتریکی، الکترونیکی، ارتباطات راه دور و صنایع موتوری خودکار به کار می‌رود [۱۹]. پوشش کرماته را می‌توان از طریق شیمیایی یا الکتروشیمیایی ایجاد کرد. در هر دو حالت قطعاتی که قرار است پوشش داده شوند از طریق قلاب و چنگک در محلول آویزان می‌شوند و یا قطعات کوچک را در سبدهایی مخصوص می‌ریزند و در محلول غوطه‌ور می‌کنند [۲۰، ۲۱]. مصرف اجزای محلول و جداشدن آن‌ها باعث افت غلظت محلول کرماته طی عملیات می‌شود، بنابراین ثابت‌نگه‌داشتن ترکیب حمام پوشش نیاز به کنترل ترکیب شیمیایی و

¹ Electronegative

² Galvanizing

مقدار پوشش رسوب کرده را معمولاً بر حسب وزن پوشش بیان می‌کنند و کمتر از ضخامت استفاده نمی‌شود [۳۳، ۳۴]. حمام‌های فسفات به دلیل داشتن pH اسیدی (در حدود ۲ تا ۳)، محیط خورنده به حساب می‌آیند. بنابراین هر فلز آهنی در تماس با آن به صورت یک چند الکترو^۱ عمل می‌کند. به بیان دیگر به علت سل‌های ریز^۲ به وجود آمده، مناطقی از سطح به صورت آند و مناطق دیگر به صورت کاتد عمل می‌کنند. در مناطق آندی فلز خورده شده و در قسمت‌های دیگر گاز هیدروژن آزاد می‌شود [۳۵، ۳۶]. هدایت الکتریکی پوشش‌های فسفات، ضعیف است. از این رو می‌توان از آنها جهت تهیه لایه عایق استفاده کرد. خاصیت عایق بودن پوشش را با لایه از روغن و رنگ می‌توان افزایش داد. زمانی که پوشش فسفات، روغن، گریس، صابون و غیره را جذب می‌کند، مقاومت به خوردگی آن افزایش می‌یابد. مثلاً برای شکل‌دادن سرد فولاد، روی آن پوشش فسفات ایجاد می‌کنند [۳۷]. پوشش‌های فسفات به طور قابل ملاحظه‌ای باعث بهبود چسبندگی رنگ می‌شوند و در نتیجه مقاومت به خوردگی آن را افزایش می‌دهند. علاوه بر این، فسفات‌کردن از پخش زنگ از منطقه خسارت دیده جلوگیری می‌کند که این امر به علت خاصیت عایق‌کنندگی پوشش‌های فسفات است. اگر فلز فسفات شده باشد، خوردگی صرفاً به مناطق خسارت دیده محدود می‌شود. زیرا بقیه سطح توسط لایه عایق فسفات که به خوبی به زمینه چسبیده است، از محیط اطراف جدا شده‌اند. در نتیجه خوردگی زیرلایه‌ای^۳ وجود نخواهد داشت [۳۸]. پوشش‌های فسفات بدون انجام عملیات اضافی (غیرفعال کردن) قابلیت حفاظت خوبی ندارند. در برخی از موارد، مقدار حفاظت این پوشش‌های غیرفعال شده، به مراتب بیشتر از پوشش‌های کرمات شده است [۳۹]. بیشترین مقاومت به خوردگی در پوشش‌های فسفات، مربوط به فسفات منگنز است که در حالت فسفات داغ (فسفات‌کردن با تسریع‌کننده در دمای بالا) حاصل می‌شود. از طرفی، کمترین مقاومت به خوردگی از آن فسفات آهن است. زیرا در حضور اکسیژن اکسید شده و در نتیجه شبکه بلوری و عوامل وابسته به آن تغییر می‌کند. در عین حال، از آنجایی که فسفات منگنز و روی اکسید نمی‌شوند، از مقاومت بالایی در برابر خوردگی برخوردارند [۳۳].

۱-۲-۳- پوشش‌های سیلانی

اغلب پوشش‌های سیلانی جزء ترکیبات سبز محسوب می‌شوند چرا که اغلب حمام‌های سیلانی (پس از اتمام واکنش‌های آبکافت و تراکم) می‌توانند به راحتی بیرون ریخته شوند و برای محیط زیست خطرناک نمی‌باشند. برنشانی به سه روش برنشانی محلولی^۴، تبخیری^۵ و پلاسمای^۶ انجام می‌شود. در صنعت بیشتر از روش برنشانی محلولی استفاده

جایگزین کردن عناصر مصرف شده از آن دارد. در طی واکنش‌هایی که برای تشکیل پوشش کرمات روی می‌دهد، یون‌های هیدروژن مصرف می‌شوند و pH محلول کرمات زیاد می‌شود. همچنین مقدار کرم شش ظرفیتی در طول عملیات کرمات کردن کاهش می‌یابد [۲۲-۲۴]. با وجود خواص حفاظتی عالی پوشش کرمات، کرم شش ظرفیتی بسیار سمی است. میزان کرم موجود در فاضلاب باید کمتر از حد قابل تشخیص باشد. از نظر آثار سمی و مضر کرم بر روی ماهی‌ها باید غلظت آن کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر باشد. در ارگانسیم انسان نشانه‌های مسمومیت تا میزان ۳۰ میلی‌گرم اسید کرمیک قابل تشخیص است. فلز کرم و ترکیبات کرم (III) معمولاً برای سلامتی خطرناک نیستند، اما ترکیبات کرم VI در صورت بلع سمی هستند. مقدار تقریباً نصف قاشق چای‌خوری ترکیبات کرم سمی (VI) کشنده بوده و سرطان‌زا بودن مقادیر غیرکشنده کرم VI به اثبات رسیده است. بیشتر ترکیبات کرم VI برای چشم، پوست و بافت‌های مخاطی مضر هستند. تماس دائمی با این ترکیبات می‌تواند موجب آسیب‌های دائمی چشم گردد، مگر مواردی که درمان کامل صورت پذیرد. در سال ۱۹۵۸ سازمان بهداشت جهانی حداکثر میزان مصرف مجاز کرم VI از جنبه سلامتی را ۰/۰۵ میلی‌گرم در هر لیتر آب آشامیدنی پیشنهاد کرد. این پیشنهاد بارها بررسی شد و در این فاصله مقدار اعلام شده تغییر نکرد [۲۵].

مزایای پوشش‌های کرمات عبارتند از:

۱. افزایش مقاومت به خوردگی فلز یا پوشش‌های محافظ فلزی.
۲. کاهش خسارات سطحی ناشی از خراش‌های سطحی (پوشش کرم خاصیت خودترمیم‌شوندگی دارد).
۳. افزایش میزان چسبندگی رنگ و سایر پوشش‌های آلی.
۴. رنگ‌پذیری بهتر [۲۶-۲۹].

۱-۲-۲- پوشش تبدیلی فسفات

به دنبال جایگزین پوشش تبدیلی کرمات، به دلیل سمیت آن، پوشش تبدیلی فسفات مورد استفاده قرار گرفتند. هر چند اعمال این پوشش‌ها نیز مستلزم استفاده موادی است که برای محیط زیست مضر می‌باشند. از پوشش‌دهی فسفات، عملیاتی روی چدن، فولاد، فولاد گالوانیزه یا آلومینیم، در محلول رقیق اسید فسفریک و دیگر ترکیبات است که در آن سطح فلز در محیط اسید فسفریک به طور شیمیایی فعال شده و به لایه‌ای محکم و تقریباً محافظ از بلورهای غیرقابل حل فسفات در حضور کاتیون‌های مناسب، تبدیل می‌شود. فرآیند فسفات‌کردن از حساسیت زیادی برخوردار است و عوامل مختلفی از قبیل شرایط آماده سازی سطح فلز، ترکیب شیمیایی حمام، pH، دما، زمان فسفات‌کاری، اندازه دانه‌ها و بسیاری دیگر از عوامل شیمیایی و متالورژیکی، بر روی خواص پوشش حاصله اثر می‌گذارند [۳۰-۳۲]. روش فسفات‌کردن معمولاً با توجه به شکل و اندازه قطعات تعیین می‌گردد. قطعات ریزی مثل پیچ و مهره، میخ و غیره در بشکه‌ای دوار و به روش غوطه‌وری پوشش داده می‌شوند. قطعات بزرگ نظیر بدنه یخچال بر روی یک نوار نقاله و از طریق پاشش محلول، فسفات می‌شوند. ضخامت پوشش‌های فسفات ۳ تا ۵۰ میلی‌متر است. هر چند

¹ Multi-electrode

² Micro cell

³ Under film Corrosion

⁴ Solution deposition

⁵ Vapor deposition

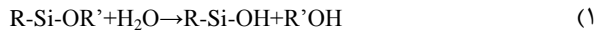
⁶ Plasma deposition

۲- لایه نشانی ترکیبات سیلانی بر روی سطوح گالوانیزه

۲-۱- سازوکار لایه نشانی بر روی سطوح گالوانیزه

سیلان‌ها با سازوکار سل-ژل^{۱۰} روی سطح می‌نشینند. این سازوکار خود شامل دو مرحله واکنش است:

الف. واکنش آبکافت که حاصل آن تولید سیلانول^{۱۱} است.



ب-۱. واکنش خود تراکمی بین خود سیلانول‌ها



ب-۲. واکنش بین گروه‌های هیدروکسیلی سیلان و سطح



واکنش ۱-۲ موجب شبکه‌ای شدن مولکول‌های سیلانی می‌شود و واکنش ۱-۳ به دلیل ایجاد پیوندهای کووالانسی چسبندگی شدیدی به سطح ایجاد می‌کند [۵۵-۵۹].

۲-۲- عوامل مهم در کنترل فرآیندهای آبکافت و تراکم

سیلان‌ها

الف) اثر گروه عاملی آلی

- هر چه تعداد کربن‌های زنجیره اصلی گروه الکوکسی افزایش یابد، نرخ آبکافت کاهش می‌یابد.

- هر چه مقدار استخلاف ترکیب آلی افزایش یابد، نرخ آبکافت افزایش می‌یابد [۴۹، ۶۰].

ب) مقدار pH

- هنگامی که تسریع‌کننده^{۱۲} واکنش یون هیدروکسید باشد، نرخ واکنش تراکم سریع است و ژل شدن^{۱۳} هم سریع اتفاق می‌افتد [۶۱].

- هنگامی که تسریع‌کننده یون هیدروژن باشد، نرخ واکنش آبکافت سریع است و ژل شدن هم به کندی رخ خواهد داد [۶۲].

پ) زمان آبکافت

سیلان‌ها از لحاظ قدرت آب‌گریزی به دو دسته تقسیم می‌شوند.

سیلان‌های پایه حلال^{۱۴} یا پایه الکل^{۱۵} سیلان‌هایی هستند که به دلیل طبیعت بسیار آب‌گریز خود برای تولید محلول سیلانی نیاز به مقدار زیادی حلال آلی مانند متانل یا اتانل دارند و همین موضوع مانع بزرگی برای استفاده از آن‌ها است.

می‌شود. این روش خود به دو صورت اعمال می‌شود یکی روش غوطه‌وری^۱ و دیگری روش برنشانی الکتریکی^۲. در روش غوطه‌وری فیلم حاصل یکنواخت نبوده و ضخامت آن به راحتی قابل کنترل نیست. اما در روش برنشانی الکتریکی فیلم حاصل یکنواخت‌تر است، ضخامت آن توسط عوامل دیگری قابل کنترل است و به دو صورت برنشانی الکتریکی با جریان مستقیم^۳ و پالسی^۴ انجام می‌شود [۴۰-۴۲]. استفاده از واشر پرایمر^۵ روش روش آماده‌سازی دیگری است که برای سطوح روی‌اندود به‌کار می‌رود. واشر پرایمرها ترکیبات پایه آبی می‌باشند که حاوی فسفریک اسید در محلولی از رزین وینیل بوتیرال^۶ و الکل هستند و شامل فلزات سنگین نمی‌باشند [۴۳]. این ترکیبات طوری طراحی شده‌اند که روی آلومینیم و ورق گالوانیزه اعمال شوند، همچنین برای پوشش‌دهی سطوح روی‌اندود استفاده می‌شوند و موجب افزایش چسبندگی پوشش به سطح و افزایش مقاومت در برابر خوردگی سطح می‌شوند [۴۴، ۴۵]. ویژگی‌هایی که واشر پرایمرها دارند عبارت‌اند از:

- نرخ خوردگی لایه روی را کاهش و طول عمر ورق گالوانیزه را افزایش می‌دهند.

- زمان روکش‌دادن را افزایش می‌دهند.

- هیچ ضخامت بحرانی فیلم ندارند.

- سریع خشک می‌شوند.

- بوی کمی دارند [۴۶-۴۸].

۳-۱- ترکیبات سیلانی

از سیلان‌ها ابتدا در سال ۱۹۴۰ به منظور بهبود خواص کامپوزیت در پلاستیک‌های تقویت‌شده با الیاف شیشه استفاده شد. سپس از سال ۱۹۵۰ به بعد در صنعت به عنوان عامل جفت‌کننده^۷، پایدارکننده کامپوزیت‌ها و مواد دافع آب به منظور حفاظت از ابنیه و در صنعت نیمه‌هادی‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار کلی سیلان‌ها به فرم $X_3Si(CH_2)_nY$ است که Si یک سیلیس با فرمول شیمیایی Si، عدد اتمی ۱۴ و جرم اتمی ۲۸/۰۸۶ است که توسط واکنش آبکافت به گروه سیلانول با فرمول شیمیایی Si-OH تغییر می‌یابد، X اتوکسی یا متوکسی می‌باشد و Y یک گروه مانند کلرین، آمین نوع دوم یا وینیل است. هم گروه Y و هم مقدار n بر روی انحلال‌پذیری در آب مونومر خاص اثر دارند، اما به‌طور کلی آن‌ها در آب انحلال‌پذیر هستند. اگر مونومرها اطراف Y متقارن باشد به ترکیب حاصل بیس‌سیلان^۸ یا دایپودال سیلان^۹ گفته می‌شود که نسبت به حالتی که تقارن وجود ندارد مقاومت در برابر خوردگی بیشتری نشان می‌دهند. ساختار آن به فرم $X_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiX_3$ است [۴۹-۵۴].

¹ Immersion

² Electrodeposition

³ Direct electro deposition

⁴ Pulsed electrodeposition

⁵ Wash primer

⁶ Vinyl butyral

⁷ Coupling agent

⁸ Bis-silane

⁹ Dipodal silane

¹⁰ Sol-gel

¹¹ SiOH

¹² Catalyst

¹³ Gelation

¹⁴ Solvetn-based

¹⁵ Alcohol-based

۲-۳-۲- غلظت سیلان

برای نشانیدن یک فیلم سیلانی بر روی سطح در قدم اول باید محلولی درست شود که حاوی ترکیبات سیلانی، حلال، آب مقطر و در صورت نیاز افزودنی باشد. یکی از عوامل بسیار مهم در تشکیل و ضخامت فیلم سیلانی، علاوه بر نوع سیلان، غلظت سیلان است.

اویج^۳ و همکارانش طی آزمایش‌هایی که با amino- γ - ureidopropyl trialkoxy silane (γ -APS) و Propyltriethoxy- silane (γ -UPS) بر روی ورق گالوانیزه انجام دادند به این نتیجه رسیدند که ضخامت فیلم تشکیل شده به غلظت ترکیب سیلانی بستگی دارد و به عوامل دیگر مانند زمان غوطه‌وری وابسته نیست [۶۶]. به طور مشابه گاندی^۴ و همکارانش نشان دادند که ضخامت فیلم سیلانی تشکیل شده از ۳۰ ثانیه تا ۳۰ دقیقه یکسان باقی می‌ماند و فقط به غلظت سیلان بستگی دارد [۴۹]. بکسل^۵ و همکارانش نیز طی پژوهشی که بر روی ورق گالوانیزه با وینیل تری متوکسی سیلان^۶ انجام دادند نشان دادند که درصد حجمی کم سیلان یعنی حدود ۲٪ حجمی، موجب می‌شود که یک فیلم یکنواخت و عاری از ترک ایجاد شود، ولی غلظت‌های بالاتر سیلان موجب ایجاد ترک در فیلم می‌شود [۵].

۲-۳-۳- استفاده از افزودنی‌ها و نقش غلظت آن‌ها

افزودنی‌های مختلفی به دلایل متفاوتی به محلول سیلانی اضافه می‌شوند. مثلاً گاهی به منظور ایجاد مقاومت در برابر خوردگی بیشتر و یا ایجاد ضخامت بیشتر و یا حتی ایجاد فام در فیلم سیلانی افزودنی‌هایی به محلول سیلانی اضافه می‌شوند. نوع این افزودنی‌ها و مقدار آن‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص فیلم ایجاد می‌کنند [۶۷، ۶۸].

تیانلان^۷ و همکارانش اثر اضافه کردن نمک لاتانیم به همراه تری اتوکسی وینیل سیلان^۸ را بر روی ورق گالوانیزه بررسی کردند [۶۹]. محلول $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ با غلظت ۰/۱ mol/lit استفاده شد. همچنین محلول‌های $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ با غلظت ۰/۲ mol/lit و H_2O_2 و HBO_3 با غلظت ۳۰ mol/lit تهیه شد.

فیلم به این صورت روی سطح گالوانیزه نشانده شد:

۱۰ ثانیه در محلول سیلانی غوطه‌ور شد و سپس ۴ ساعت در دمای 80°C پخت^۹ شد. سپس ۶۰ ثانیه در محلول لاتانیم غوطه‌ور شد و به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C پخت شد. ۶۰ ثانیه دیگر در محلول لاتانیم غوطه‌ور شد، سپس توسط هوای فشرده خشک شده و بعد از آن ۱۰ ثانیه در محلول سیلانی غوطه‌ور شده و ۴ ساعت در دمای 80°C پخت شد.

- یک سیلان پایه آب مانند Bis-UPS^۱ زمان آبکافت بسیار سریعی دارد مثلاً از ۱۵ دقیقه تا یک ساعت آبکافت می‌شود.

- یک سیلان پایه حلال مانند بیس سولفور^۲ حدود ۱۸ تا ۴۸ ساعت طول می‌کشد تا آبکافت شود [۶۳].

(ت) دما

دما در هر دو واکنش آبکافت و تراکم مؤثر است. در اکثر مقالات واکنش آبکافت در دمای محیط انجام می‌شود، اما تراکم سیلان با سطح که طی مرحله پخت انجام می‌شود در دماهای مختلفی می‌تواند انجام می‌گیرد. البته لازم به یادآوری است که واکنش‌های خود تراکمی ترکیبات سیلانی در محلول نیز انجام می‌شود که این واکنش‌ها نیز وابسته به دمای محلول سیلانی می‌باشند. اثر دماهای پخت مختلف بر روی خواص فیلم تشکیل شده بررسی شده است و وجود یک دمای بهینه برای پخت گزارش شده است [۴۹].

(ث) غلظت سیلان

در روش غوطه‌وری غلظت سیلان مهم‌ترین عامل در ضخامت فیلم تشکیل شده است و زمان غوطه‌وری عاملی است که تأثیر چندانی بر ضخامت فیلم ندارد. سرعت انجام واکنش‌های آبکافت و تراکم وابسته به غلظت سیلان است و به همین دلیل در مقالات مختلف غلظت‌های مختلف از سیلان مورد بررسی قرار گرفته است [۶۲].

(ج) حلال

میزان حلال از دو جنبه مهم است. اول این که میزان حلالی که استفاده می‌شود، غلظت سیلان را تحت تأثیر قرار خواهد داد که به دنبال آن سرعت واکنش آبکافت و تراکم تغییر می‌کند و اثر دوم در این است که بسته به نوع سیلانی که مورد استفاده قرار گرفته است (سیلان پایه آب یا پایه حلال) از حلال مورد نیاز آن سیلان باید استفاده شود [۶۲].

۲-۳-۲- عوامل مهم در کیفیت لایه سیلان بر روی سطوح

گالوانیزه

۲-۳-۱- آماده‌سازی محلول

محلول سیلانی معمولاً از ترکیب یکی از انواع سیلان‌ها به همراه آب مقطر و مقدار مناسبی حلال تهیه می‌شود. از آنجاییکه ضخامت فیلم تشکیل شده به غلظت سیلان موجود در محلول حمام بستگی دارد، در پژوهش‌های مختلف ترکیب درصدهای متفاوتی از سیلان/ آب مقطر/ حلال استفاده شد و به نتایج گوناگونی دست یافته‌اند. در برخی پژوهش‌ها بعد از هم‌زدن ترکیبات حمام، محلول حاصل را برای مدتی دست‌نخورده باقی می‌گذارند تا مطمئن شوند به مقدار کافی گروه‌های سیلانولی در محلول تشکیل شده است [۶۴-۶۵].

³ Ooij

⁴ Gandhi

⁵ Bexell

⁶ Vinyltrimethoxysilane

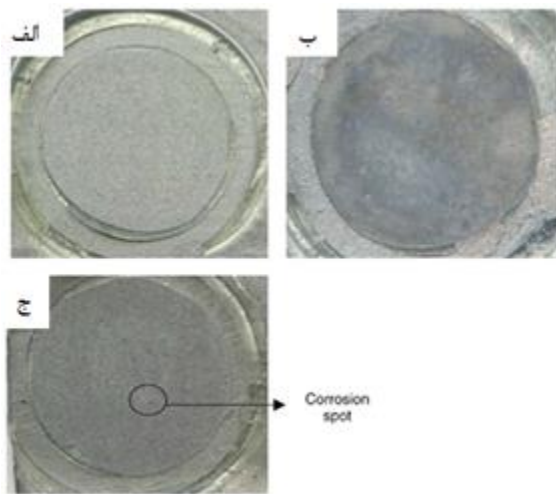
⁷ Tianlan

⁸ Trimethoxyvinylsilane

⁹ Cure

¹ Bis-ureidopropyltrialkoxysilane

² Bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide

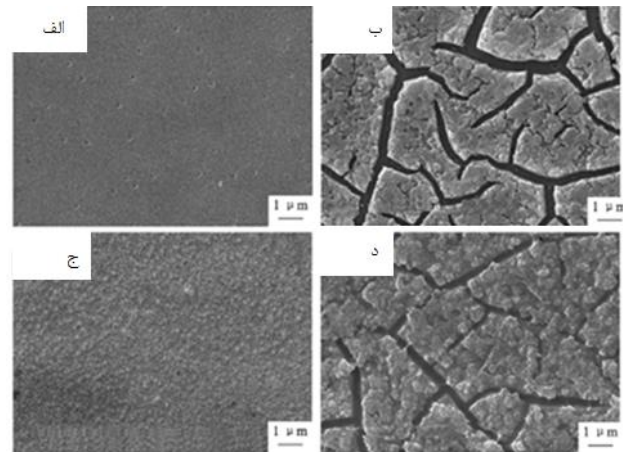


شکل ۲- الف) ورق گالوانیزه آماده شده با BTESPT و حاوی افزودنی سریم نیترات بعد از ۷ روز غوطه‌وری در محلول 5/0 M NaCl (ب) ورق گالوانیزه معمولی بدون اصلاح کردن بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول 005/0 M NaCl (ج) ورق گالوانیزه آماده شده با BTESPT بعد از ۲۴ ساعت [۷۱].

شکل ۲- الف، نشان می‌دهد که پس از ۷ روز غوطه‌وری خوردگی رخ نداده است. قسمت ب) ورق گالوانیزه معمولی را بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول 0.005 M NaCl بدون اعمال کردن پوشش نشان می‌دهد و در نهایت قسمت ج) ورق گالوانیزه آماده شده با BTESPT را بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول 0.005 M NaCl نشان می‌دهد، همان‌طور که در شکل مشخص شده است لکه‌ای از خوردگی در آن مشاهده می‌شود. مطابق آزمون‌های انجام شده وجود افزودنی‌ها به دلیل کاهش تخلخل، هدایت کمتر و افزایش ضخامت پوشش موجب کاهش ظرفیت و افزایش مقاومت^۹ پوشش می‌شود. همچنین مزایای سریم بیشتر از زیرکونیم است، یعنی مقاومت در برابر خوردگی را بیشتر افزایش می‌دهد. وقتی از سریم استفاده می‌شود، آن‌ها به صورت پایدار و متراکم در لایه درونی فیلم سطح تجمع پیدا می‌کنند و خواص ضد خوردگی خوبی می‌دهند. در حالی که ادعا شده است وقتی از زیرکونیم استفاده شده است آن‌ها در محیط غوطه‌وری رها شده‌اند. تجمع یون‌های Ce(III) و Ce(IV) در لایه داخلی فیلم موجب افزایش عمر مفید پوشش و کاهش نرخ خوردگی سطح به دلیل خواص خود ترمیم‌کنندگی یون‌های سریم می‌شوند. در سال ۲۰۰۷، ترابلسی و همکارانش اثر BTESPT و سریم نیترات و زیرکونیم نیترات را بررسی کردند [۷۲]. مطابق یافته‌های به دست آمده سریم نیترات و زیرکونیم نیترات، افزودنی‌های مؤثری در لایه نشانی سیلان بر روی ورق گالوانیزه می‌باشند. اضافه کردن این افزودنی‌ها موجب یکنواختی فیلم تشکیل شده می‌شوند. همچنین موجب بهبود خواص محافظتی پوشش سیلانی، افزایش عمر مفید پوشش و تأخیر در فرآیند خوردگی می‌شوند. علاوه بر این سریم نیترات در مقایسه با زیرکونیم نیترات مقاومت در برابر خوردگی را بیشتر افزایش می‌دهد. مونتمر^{۱۰} و همکارانش در مقاله‌ای اثر اضافه کردن نانو ذرات

^۹ Resistance
^{۱۰} Montemor

برای مقایسه با پوشش‌های کرماتی قطعه‌ی عاری از پوشش^۱ به مدت ۱۵ ثانیه در محلول کرمات غوطه‌ور شد CrO_3 0.05 mol/lit، SiO_2 0.1 mol/lit و H_3PO_3 15 mol/lit و سپس ۴ ساعت در دمای ۶۰°C پخت شد. از آزمون SEM جهت مطالعه شکل سطح نمونه‌ها استفاده شد نتایج در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۶۹]. نتایج آزمون‌های نشان دادند که نشان دادن دو مرحله‌ای فیلم بر روی سطح مقاومت به خوردگی را بیشتر از ترکیبات کرماتی افزایش می‌دهند.



شکل ۱- تصاویر SEM (الف) نمونه آمایش نشده. (ب) پوشش داده شده با 5.0 M NaCl (ج) پوشش داده شده با سیلان، (د) پوشش داده شده دو مرحله‌ای [۶۹].

در آزمونی دیگر گروهی از پژوهشگران به این نتیجه رسیدند که سریم نیترات^۲ به همراه بیس-تری اتوکسی سیل تتراسولفاید سیلان^۳ (BTESPT) اثر خود ترمیم‌کنندگی^۴ ایجاد می‌کند [۷۰]. نتایج آزمون نشان داد که سریم نیترات به همراه BTESPT مقاومت در برابر خوردگی خوبی ایجاد می‌کند، به طوری که نرخ خوردگی بیشتر از ۱۰ برابر از حالتی که از این افزودنی استفاده نشده است کاهش می‌یابد. همچنین غلظت بهینه سریم نیترات حدود 0.1 M به دست آمد. غلظت بیشتر و یا کمتر سریم نیترات موجب کاهش مقاومت پوشش و افزایش ظرفیت خازنی^۵ پوشش شده بود که اثر منفی بر روی خواص حفاظتی پوشش دارد. در پژوهشی دیگر که ترابلسی^۶ و همکارانش انجام دادند اثر BTESPT و سریم نیترات و زیرکونیم نیترات^۷ بررسی شد [۷۱]. (شکل ۲ الف) ورق گالوانیزه آمایش^۸ شده با BTESPT و حاوی افزودنی سریم نیترات را بعد از ۷ روز غوطه‌وری در محلول 0.05 M NaCl نشان می‌دهد.

^۱ Bare
^۲ Cerium nitrate
^۳ Bis - [triethoxysilyl] tetrasulfide silane
^۴ Self-healing
^۵ Capacitance
^۶ Trabelsi
^۷ Zirconium nitrate
^۸ Treat

در پژوهش دیگری گانگ^۶ و همکارانش اثر فیلم سیلانی وینیل تری متوکسی سیلان که به همراه افزودنی نمک سریم را بررسی کردند. بر روی ورق‌های گالوانیزه به ۴ صورت لایه نشانی صورت گرفت:

۱. ورق گالوانیزه به مدت ۳۰ دقیقه در محلول $Ce(NO_3)_3$ غوطه‌ور شد و بعد در هوا خشک شد.

۲. ورق گالوانیزه به مدت ۲ دقیقه در محلول سیلانی غوطه‌ور شد و بعد در هوا خشک شد.

۳. ورق گالوانیزه که در محلول $Ce(NO_3)_3$ غوطه‌ور شده بود به مدت ۲ دقیقه در محلول سیلانی غوطه‌ور شد.

۴. به منظور مقایسه با پوشش کرماتی ورق گالوانیزه به مدت ۳۰ ثانیه در محلول $Na_2Cr_2O_7$ از ۲ g/lit غوطه‌ور شده و سپس در هوا خشک شد. نتایج نشان دادند که فیلم ترکیبی تشکیل شده بر روی سطح مقاومت در برابر خوردگی را با کاهش نرخ واکنش‌های آندی و کاتدی افزایش می‌دهد و همچنین فیلم ترکیبی مقاومت در برابر خوردگی بهتری از فیلم سیلانی و یا سریمی به تنهایی دارد و قابل مقایسه با فیلم‌های مرسوم کرماتی است [۷۵]. مونتمر^۷ و همکارانش اثر BTSE و BTSEPT را به همراه افزودنی‌های سریم نیترات و لانتانیم نیترات را بر روی ورق گالوانیزه گرم^۸ بررسی کردند [۷۶]. سطح آماده‌شده با BTSEPT به همراه افزودنی سریم دارای سطح یکنواخت تری نسبت به سطح آماده‌شده با BTSE حاوی افزودنی لانتانیم بود. نتایج این پژوهش نشان دادند که اضافه کردن سریم بسیار مؤثرتر از لانتانیم بوده است. BTSEPT حاوی افزودنی سریم در مقایسه با نمونه عاری از افزودنی، تا دو برابر مقاومت بیشتری در برابر خوردگی از خود نشان داد. نرخ خوردگی سطوحی سیلانی حاوی افزودنی در مقایسه با سطوحی که فقط با سیلان آماده‌سازی شده‌اند صد برابر کمتر است. ویو^۹ و همکارانش اثر BTSE حاوی افزودنی نیترات روی^{۱۰} را بر روی ورق گالوانیزه نورد شده بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که سیلان حاوی افزودنی روی یک جابجایی منفی در پتانسیل مدار باز ایجاد می‌کند که درست شبیه اتفاقی است که در حفاظت کاتدی رخ می‌دهد و مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد [۷۷].

۳- ترکیبات سیلانی مورد استفاده بر روی سطوح گالوانیزه
ترکیبات سیلانی مورد استفاده در منابع جهت برنشانی بر روی سطوح گالوانیزه عبارت‌اند از مراجع:

- Bis[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane (BTSEPT) [۷۰-۷۳, ۷۶]

- Bis-1, 2-[triethoxysilyl]ethane (BTSE) [۷۶, ۷۹]

- γ -amino-propyltriethoxysilane [۶۶, ۷۹]

- Vinyltrimethoxysilane [۷۴, ۷۵]

- Glycidoxypropyltrimethoxysilane [۶۴, ۸۰]

⁶ Gang

⁷ Montemor

⁸ Hot-dip galvanized steel

⁹ Wu

¹⁰ Zinc nitrate

CeO_2 را به ترکیب سیلانی (به همراه فعال‌سازی و بدون فعال‌سازی در محلول سریم سه ظرفیتی) بر روی ورق گالوانیزه بررسی کردند [۷۳]. بدین منظور آنها از BTSEPT و Bis-1,2 [triethoxysilyl] ethane (BTSE) استفاده کردند. نانو ذرات سریا با قطر میانگین ۱۰-۲۰ nm به منظور تولید محلولی با غلظت ۲۵۰ ppm استفاده شدند. مجموعه دیگری از نانو ذرات سریا به روش فرا صوت در محلول آب سریم نیترات $(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ پخش شد تا محلولی با غلظت ۲۵۰ ppm نانو ذرات و ۲۵۰ ppm از سریم نیترات تولید شود. این محلول آبی برای تولید دومین محلول سیلانی استفاده شد. به منظور مقایسه، محلول سیلانی دیگر یکسانی با نانو ذرات سیلیکا^۱ به جای نانو ذرات سریا^۲ تولید شد تا اثر نانو ذرات فعال‌شده با یون‌های سریم بر روی فیلم سیلانی بررسی شود. نتیجه این‌که آماده‌سازی با محلول سیلان بیس- سولفور که با نانو ذرات CeO_2 تغییر یافته است مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد. این پوشش هم خواص سدگری و هم بازدارندگی در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد. هنگامی که از نانو ذرات CeO_2 استفاده می‌شود آن‌ها به صورت میزبان‌هایی در حد نانو برای نگهداری یون‌های سریم می‌باشند. یون‌های سریمی که در نانو ذرات سریا قرار داده شده‌اند این قابلیت را دارند که از لحاظ شیمیایی محلول سیلانی را تغییر دهند، تشکیل گروه‌های سیلانول را بهبود بخشند و قسمت‌های متراکم شده بیشتری را تولید کنند. به علاوه یون‌های سریم پیوندهایی با لایه سیلانی تشکیل می‌دهند. این موجب می‌شود که نانوذرات در داخل شبکه سیلانی قرار بگیرند و همواره در پوشش سیلانی نانو ذرات سریا وجود داشته باشند. سازوکار بازدارندگی خوردگی مرتبط است با تشکیل لایه از هیدروکسید و اکسید روی بر روی سطح ورق گالوانیزه در نواحی کاتدی جایی که محیط قلیایی است. نشان داده شده است که ترکیب سریا و یون سریم اثر هم‌افزایی برای ورق گالوانیزه دارد و مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهند. کونگ^۳ و همکارانش اثر آماده‌سازی ورق گالوانیزه را توسط وینیل تری متوکسی سیلان که به همراه افزودنی مولیبدات^۴ بررسی کردند [۷۴]. آن‌ها از دو روش تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای به این صورت استفاده کردند که در روش تک‌مرحله‌ای مولیبدات به عنوان افزودنی به ترکیب سیلانی اضافه شد و سپس قطعات در محلول حاصل غوطه‌ور شدند و در روش دو مرحله‌ای قطعات ابتدا در محلول مولیبدات قرار گرفته و بعد از آن در سیلان غوطه‌ور شدند. مطابق با نتایج ساختار لایه دو گانه روش تک‌مرحله‌ای و دو مرحله‌ای مشابه یکدیگر است. مقاومت در برابر خوردگی فیلم به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است به صورتی که قابل مقایسه با فیلم‌های کرماتی است. فیلم ترکیبی^۵ تشکیل شده گرانبوی جریان خوردگی را حدود ۲۰٪ کاهش می‌دهد.

¹ Silica

² Ceria

³ Kong

⁴ Molybdate

⁵ Complex

بین گروه‌های سیلانولی و هیدروکسید سطح اتصال عرضی^۲ ایجاد شود. همچنین پخت موجب می‌شود که حلال و آب باقی‌مانده در لایه‌های فیلم سیلانی از آن خارج شده مقاومت در برابر خوردگی افزایش پیدا کند [۸۸-۸۶]. در مقالات مختلف روش‌های مختلفی برای پخت استفاده شده است. اما به طور کلی پخت را به این صورت انجام می‌دهند که قطعه‌ای که در سیلان غوطه‌ور شده است را به مدت چند دقیقه و یا گاهی چند ساعت در یک آون با دمای مشخص قرار می‌دهند، که معمولاً این دما بالای 100°C است. البته در برخی مقالات قطعات بعد از غوطه‌وری در محلول سیلانی به منظور ایجاد اتصالات عرضی و خروج حلال و آب باقی‌مانده در لایه‌های فیلم سیلانی در معرض هوا در دمای محیط قرار گرفتند و داخل کوره گذاشته نشدند [۷۵، ۸۹]. در پژوهش فدل^۳ و همکارانش به منظور بررسی اثر دمای پخت بر روی خواص فیلم سیلانی، قطعه بعد از غوطه‌وری در سیلان به مدت ۱۵ دقیقه در دمای 120°C و 180°C پخت شد. نتایج نشان دادند که در این پژوهش وقتی در دمای بالاتر پخت انجام می‌شود فیلم سیلانی تشکیل شده بسیار متراکم‌تر شده است [۸۷].

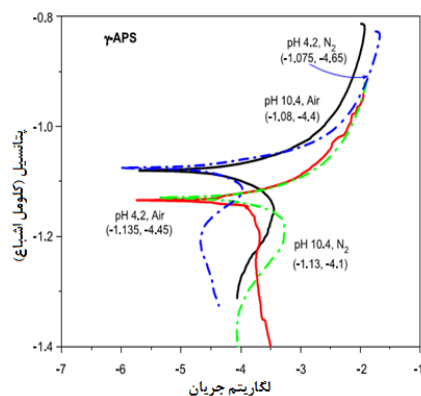
۶- روش‌های ارزیابی مقاومت خوردگی لایه‌های سیلانی بر

روی سطوح گالوانیزه

برای ارزیابی مقاومت خوردگی لایه‌های سیلانی روش‌های الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون^۴ و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی^۵ و روش‌های غیر الکتروشیمیایی مانند پاشش مه نمک وجود دارد که هر کدام با ارائه پارامترهایی میزان مقاومت در برابر خوردگی لایه سیلانی را به ما نشان می‌دهند [۷۹-۱۰۱].

۶-۱- پلاریزاسیون

شکل ۳ نتیجه آزمون پلاریزاسیون را برای فولاد گالوانیزه هنگامی که با γ -APS اصلاح شده و با هوا و نیتروژن خشک شده است را نشان می‌دهد [۷۹-۸۰].



شکل ۳- شکل تافل ورق گالوانیزه پوشیده شده با γ -APS در pH های ۴/۲ و ۱۰/۴ [۷۹].

- Trimethoxy(vinyl)silane [۶۹]
- Methyltrimethoxysilane (MTMS) [۷۸]
- γ -ureidopropyltrialkoxysilane (γ -UPS) [۶۶]
- Tetraethoxysilane [۶۴]
- Methyltriethoxysilane [۶۴]
- Bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide [۸۱]
- Bis-[trimethoxysilylpropyl]amine [۸۱]
- γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (γ -MPS) [۵]
- Tetraethoxysilane [۸۰]
- Methyltriethoxysilane [۸۰]

با مقایسه نتایج به دست آمده، از میان ترکیبات فوق BTSE و BTESPT بیش‌ترین توانایی در افزایش مقاومت در برابر خوردگی را نشان داده‌اند.

۴- نحوه برنشانی ترکیبات سیلانی بر سطوح گالوانیزه

همانطور که بیشتر توضیح داده شد روش برنشانی محلولی ترکیبات سیلانی متداول‌ترین روش در صنعت می‌باشد. در مقالاتی که تا این جا از آن‌ها نام‌برده شد، از روش غوطه‌وری (بدون جریان الکتریکی) برای نشان دادن فیلم سیلانی بر روی گالوانیزه استفاده شده است [۸۴-۸۲]. با این حال مشاهده شده است که برای سایر زمینه‌های فلزی برنشانی محلولی همراه با اعمال جریان الکتروسیسته می‌تواند نتایج بهتری (فیلم یکنواخت‌تر و مقاوم‌تری) داشته باشد. در روشی که از جریان الکتریکی برای برنشانی استفاده می‌شود بسته به نوع فرآیندگاه جریان به صورت مستقیم اعمال می‌شود و گاه به صورت پالسی. در جریان به صورت مستقیم در اطراف کاتد محیط قلیایی می‌شود و چون قلیا تسریع‌کننده واکنش تراکم است، پس بخش عظیمی از واکنش تراکم در اطراف سطح انجام می‌شود. برای به دست آوردن یک فیلم مقاوم در برابر خوردگی نیاز است که واکنش تراکم هم در اطراف سطح بین سیلانول‌ها و هیدروکسیدهای سطح انجام شود و هم بین خود سیلانول‌ها. اما در این روش به دلیل بالا رفتن pH در سطح، واکنش تراکم بیشتر بین سیلانول‌ها و هیدروکسیدهای سطح انجام می‌شود و با انجام نشدن واکنش بین خود سیلانول‌ها از استحکام فیلم سیلانی کاسته می‌شود که این یکی از معایب این روش به حساب می‌آید [۶۳]. هنگامی که جریان به صورت پالسی اعمال می‌شود در مدت زمان معینی اطراف کاتد قلیایی می‌شود و بعد با قطع جریان الکتریکی تولید قلیا در اطراف سطح متوقف شده و همین موضوع موجب می‌شود که واکنش تراکم در توده نیز انجام شود و به همین علت فیلم تشکیل شده مقاومت در برابر خوردگی بهتری نسبت به روش جریان مستقیم از خود نشان می‌دهد. در کل می‌توان بیان کرد که روش اعمال جریان به صورت پالسی از روش‌های دیگر کامل‌تر است و معایب آن‌ها در این روش برطرف شده است [۸۵].

۵- پخت^۱ پوشش سیلانی

پخت به این دلیل انجام می‌شود که بین گروه‌های سیلانولی با یکدیگر و نیز

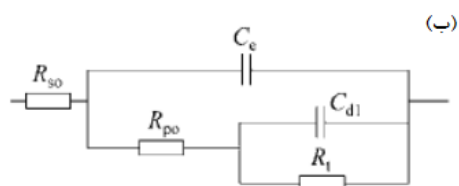
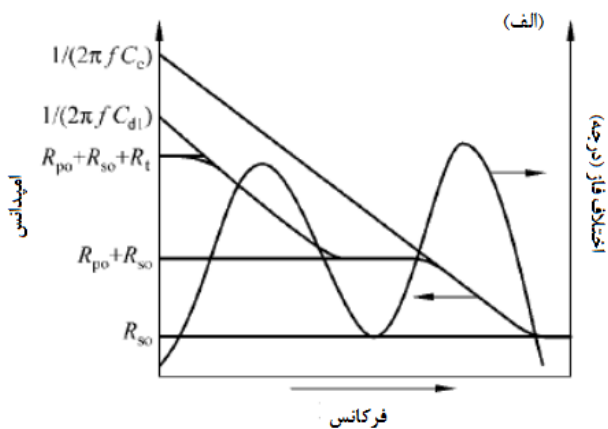
^۱ Curing

^۲ Cross linking

^۳ M.Fedel

^۴ DC Polarization

^۵ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)



شکل ۴- الف) شکل شماتیک نتیجه آزمون EIS یک سطح فلزی که روی آن پوشش پلیمری قرار گرفته است. ب) مدار معادل که برای برازش نتایج EIS استفاده شده است [۶۳].

در مثال که در شکل ۵ نشان داده شده است مشخص است که فیلم BTSE^۴ بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را در مقایسه با γ-APS^۵ و BAS^۶ دارد [۹۷].

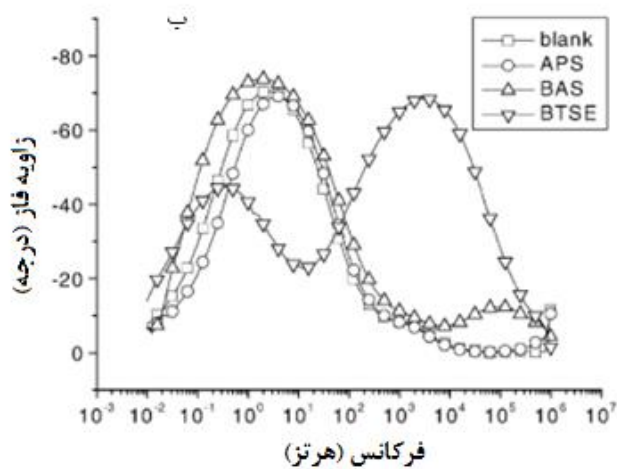
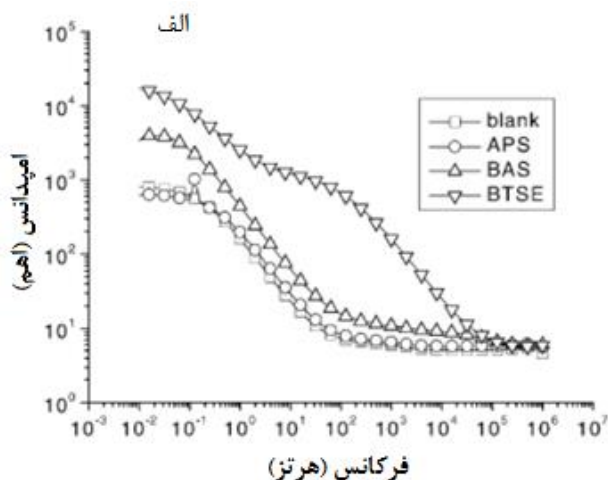
⁴ Bis-1, 2-(triethoxysilyl) ethane
⁵ γ-aminopropyltriethoxysilane
⁶ Bis (trimethoxysilylpropyl) amine

همان طور که در شکل ۳ مشخص است، به طور کلی با استفاده از ترکیبات سیلانی پتانسیل خوردگی تغییرات زیادی نکرده است، اما از طرف دیگر پوشش سیلانی موجب تغییرات زیادی در گرانیجی جریان خوردگی شده است. بهترین نتیجه زمانی حاصل شده است که از BTSE با pH حدود ۴/۲ استفاده گردید و بعد با گاز نیتروژن نمونه خشک شد. در این حالت چگالی جریان خوردگی ۱۵/۸ μA/cm² است که در مقایسه با حالتی که پوششی اعمال نشده و چگالی جریان ۱۰۰ μA/cm² است بسیار کمتر می‌باشد [۷۹].

۶-۲- آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

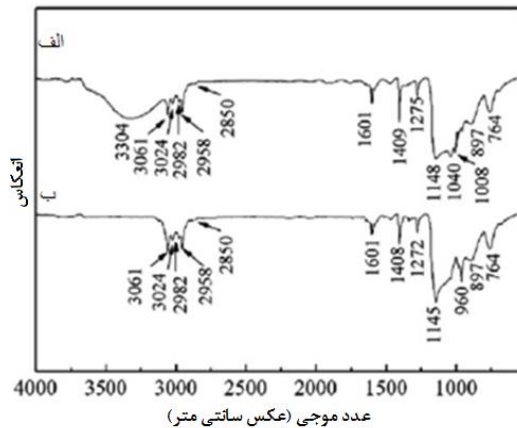
شکل ۴ به صورت شمایی نمودار EIS (نمودار باد^۱ آزمون EIS) برای یک سیستم فلزی که پوشش محافظ روی آن قرار گرفته است را نشان می‌دهد. دو ثابت زمانی یا RC در نمودار امپدانس^۲ و دو بیشینه در نمودار زاویه فاز^۳ مشاهده می‌شود. بیشینه‌ای که در فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود اطلاعاتی در مورد پوشش به ما می‌دهد و دیگری در فرکانس‌های پایین مربوط است به خوردگی‌ای که در سطح فلز و زیرآیند رخ می‌دهد. پارامترهایی که در شکل نشان داده شده است ویژگی‌های پوشش و سینتیک خوردگی در سطح فلز را نشان می‌دهند. با معادل قرار دادن نمودار با یک مدار الکتریکی برازش داده‌های EIS می‌توان اطلاعات مربوط به پوشش و فرآیند خوردگی را به راحتی به دست آورد [۹۶-۹۰].

¹ Bode
² Impedance
³ Phase angle



شکل ۵- الف) نمودار باد امپدانس و ب) نمودار باد زاویه فاز فولاد پوشش داده نشده در مقایسه با حالتی که به طور کامل با γ-APS و BAS و BTSE پوشش داده شده‌اند [۹۷].

۳۰۶۱، ۱۶۰۱ و 1409 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به عاملیت وینیل این ترکیب سیلانی می‌باشند [۷۴].



شکل ۷-الف) نمودار FTIR عبوری از ترکیب سیلانی وینیل تری متوکسی سیلان، ب) نمودار FTIR انعکاسی فیلم وینیل تری متوکسی سیلان بر روی ورق گالوانیزه [۷۴].

۲-۷-۲-آزمون XPS

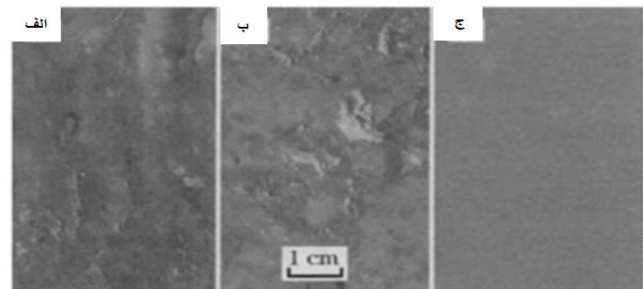
گونه‌ای طیف‌سنجی کمی است که در آن با تاباندن پرتو ایکس و اندازه‌گیری هم‌زمان تعداد الکترون آزاد شده از فاصله ۱ تا ۱۰ نانومتری سطح و انرژی جنبشی این الکترون‌ها، برخی ویژگی‌های سطح از جمله ترکیب عنصرها، فرمول تجربی، حالت شیمیایی و حالت الکتریکی عناصر قابل ارزیابی است [۱۰۸-۱۰۶]. در شکل ۸، نمودارهای XPS از سطح نمونه گالوانیزه اصلاح شده با γ -GPS را نمایش می‌دهد. در قسمت (الف) کل طیف به دست آمده از آزمون XPS رسم شده است و در قسمت‌های دیگر انرژی‌های مربوط به اتصالات C، Si، O، N و Zn مشخص شده‌اند. در هر ناحیه نوع پیوندهای شیمیایی موجود در آن طیف که در سطح قرار دارند مشخص شده‌اند. به طور مثال در قسمت (ب) در مورد ترکیبات سیلانی پیک‌های مربوط به پیوندهای Si-O-Si، Si-O-O، Si-C، Si-O-Zn مشخص شده‌اند [۱۰۹].

۳-۷-۳-SEM

SEM یک روش مهم در بررسی ریخت‌شناسی سطح است. یکنواختی، وجود ترک و حفره بر روی پوشش سیلانی با این روش ارزیابی می‌شوند. وقتی این روش با EDX همراه شود می‌توان برای تجزیه و تحلیل عنصری فیلم سطحی از آن استفاده کرد [۱۱۲-۱۱۰]. شکل ۹-الف نمونه‌ای از تصاویر SEM است که ریخت‌شناسی فیلم ترکیبی شامل سریم به علاوه سیلان را نشان می‌دهد و شکل ۹-ب تجزیه و تحلیل عنصری EDX متناظر با این تصویر را نشان می‌دهد که به وضوح حضور Si از عامل سیلانی و Ce که افزودنی فیلم سیلانی است قابل مشاهده است [۱۱۳].

۳-۶-آزمون پاشش مه نمک

پاشش مه نمک یک آزمون آزمایشگاهی تسریع یافته است که در آن آبی شبیه آب دریا (۵ درصد کلرید سدیم) بر روی نمونه پاشیده می‌شود. این آزمون به صورت قابل توجهی پایداری قطعات، به خصوص هنگامی که در محیط طبیعی و مثلاً در رطوبت مورد استفاده قرار می‌گیرند را نشان می‌دهد [۹۸-۱۰۰]. پاشش مه نمک به خصوص در صنایع دریایی کاربرد دارد، چرا که در آن جا به دلیل وجود نمک در محیط فرآیند خوردگی تسریع می‌یابد [۱۰۱]. شکل ۶ نمایی از ورق گالوانیزه اصلاح شده با ترکیبات سیلانی را پس از قرار گرفتن در معرض پاشش مه نمک به مدت ۷۲ ساعت نشان می‌دهد. با توجه به محصولات خوردگی ایجاد شده بر روی سطح نمونه‌ها می‌توان گفت نمونه‌های گالوانیزه اصلاح شده با ترکیبی از γ -APT و γ -GPT مقاومت به خوردگی قابل توجهی نسبت به وقتی که از هر ترکیب سیلانی به صورت مجزا استفاده شود نشان می‌دهد [۱۰۲].



شکل ۶- نمایی از ورق گالوانیزه اصلاح شده با ترکیبات سیلانی را پس از قرار گرفتن در معرض پاشش مه نمک به مدت ۷۲، الف) زمانی که با γ -APT پوشش داده شده است، ب) زمانی که با γ -GPT پوشش داده شده است و ج) زمانی که با ترکیبی از این دو سیلان پوشش داده شده است [۱۰۲].

۷- روش‌های ارزیابی فیلم سیلان

۱-۷-FTIR

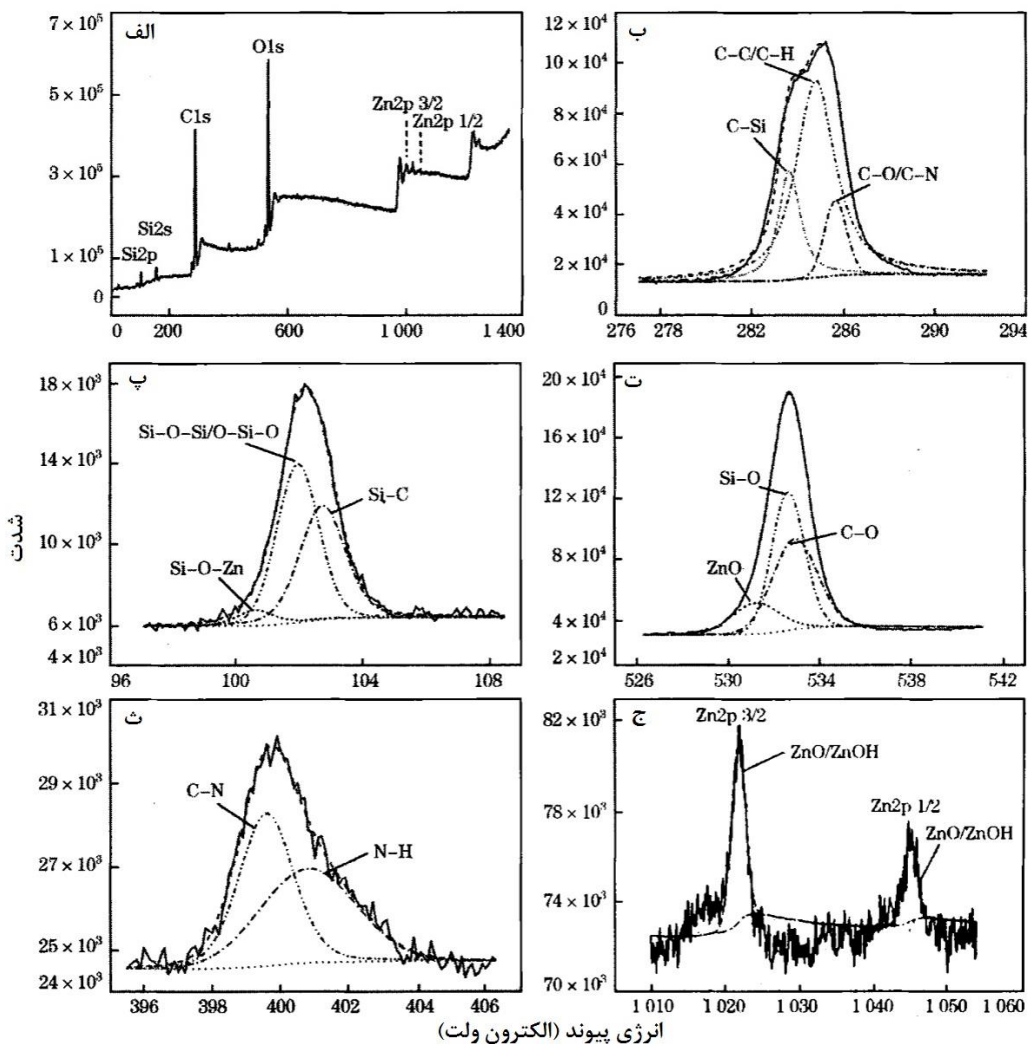
این آزمون به دو صورت بر روی نمونه‌های گالوانیزه اصلاح شده با سیلان گزارش شده است. می‌توان قسمتی از سطح را تراشید و آزمون را در حالت عبوری از قرص بر مید پتاسیم انجام داد و یا آنکه جذب سطح نمونه را مستقیماً در حالت انعکاسی اندازه‌گیری کرد. پیک‌های شاخص جذبی ترکیبات سیلانی بین فاصله 3200 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} مربوط است به باند Si-O-H، پیک جذبی در بین فاصله 1000 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} مربوط است به باند Si-O-Si، پیک جذبی در محدوده 900 cm^{-1} مربوط به باند Si-OH و پیک جذبی اطراف 960 cm^{-1} مربوط به باند Si-O-Zn است. سایر پیک‌های جذبی این ترکیبات بسته به نوع عاملیت ترکیبات متغیر است. شکل ۷ نمونه‌ای از نتیجه‌ی آزمون FTIR را در حالت انعکاسی از سطح گالوانیزه اصلاح شده با ترکیب سیلانی و در حالت عبوری از ترکیب سیلانی نشان می‌دهد [۱۰۳-۱۰۵]. در شکل ۷ علاوه بر پیک‌های جذبی مذکور، پیک‌های اطراف

² X-ray photoelectron spectroscopy

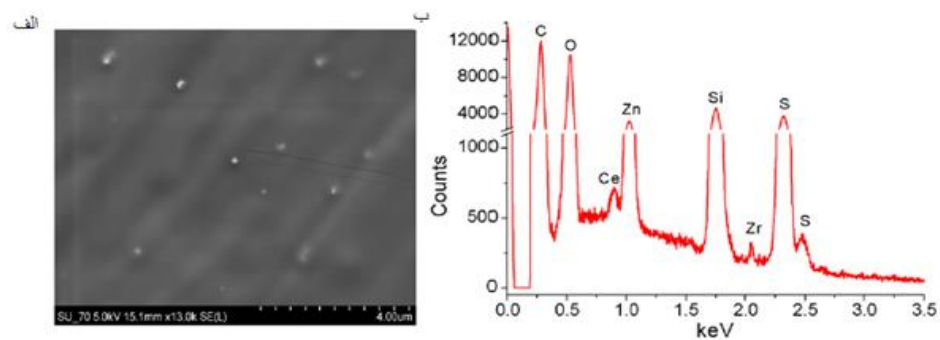
³ Scanning electron microscopy

⁴ Energy dispersive X-ray spectroscopy

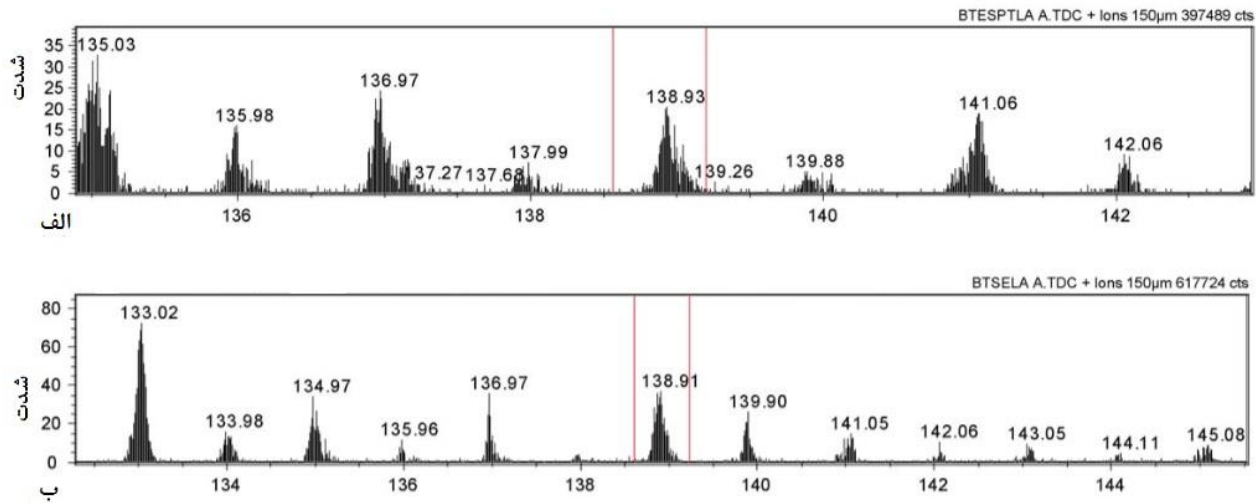
¹ Fourier transform infrared



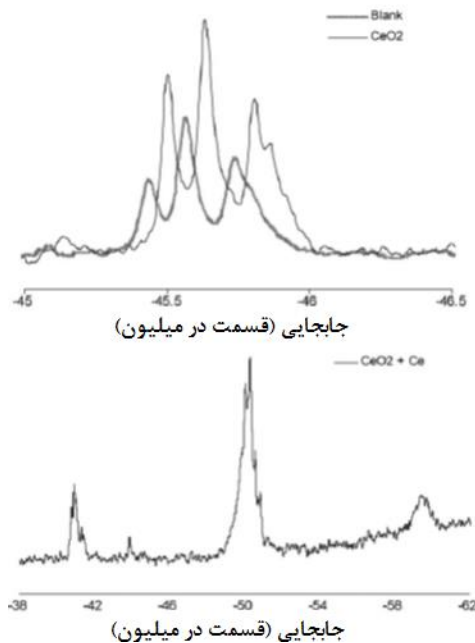
شکل ۸- شکل‌های XPS فیلم ترکیبی سیلانی بر روی سطح ورق گالوانیزه. الف) کل طیف به دست آمده. ب) ناحیه مربوط به C، پ) ناحیه‌ی مربوط به Si (ت) ناحیه مربوط به O، ث) ناحیه‌ی مربوط به N و ج) ناحیه مربوط به Zn [۱۰۹].



شکل ۹- الف) شکل SEM ورقه‌های Zn پوشیده شده با سیلان حاوی $CeO_2.ZrO_2$ و ب) طیف کلی EDX مربوط به آن [۱۱۳].



شکل ۱۰- طیف‌های آزمون *Tof-SIMS* مربوط به الف) فیلم *BTESPT* حاوی افزودنی لانتانیم و ب) فیلم *BTSE* [۷۶].



شکل ۱۱- طیف‌های *Si-NMR* مربوط به محلول سیلان به تنهایی، محلول سیلان اصلاح شده با CeO_2 و محلولی که ابتدا با یون‌های سریم آماده‌سازی شده است و با CeO_2 اصلاح شده است [۷۳].

با *BTSE* اصلاح شده بودند به مدت ۲ دقیقه از سه ناحیه مختلف انجام شد و یون‌های مثبت و منفی را ثبت شدند. نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شده است. برای فیلم سیلانی حاوی افزودنی سریم وجود این عنصر را با قاطعیت نمی‌توان تشخیص داد. این نتیجه نشان می‌دهد که سریم در لایه خارجی فیلم سیلانی حضور ندارد. برای نمونه‌های حاوی افزودنی لانتانیم مقدار لانتانیم بسیار کم است، اما قابل تشخیص است [۷۶]. طیف‌های *Tof-SIMS* از فیلم حاوی افزودنی لانتانیم و سریم نشان داد که توزیع لانتانیم در سطح فیلم به صورت محسوسی متفاوت است. لانتانیم در بیرونی‌ترین لایه فیلم وجود دارد در حالی که سریم در لایه‌های درونی فیلم وجود دارد [۷۶].

۷-۴-*Tof-SIM*^۱

این روش برای به‌دست آوردن عناصر موجود در چند نانومتری بالای سطح یک نمونه از طریق تجزیه و تحلیل یک باریکه یون است. در این روش یون‌های اولیه (معمولاً O^+ , Cs^+ , Xe^+ , Ar^+ و Ga^+) با انرژی بین ۰/۵ keV تا ۲۰ keV به سطح خورده و توسط میدان الکتریکی یون‌های ثانویه تشکیل می‌شوند و با تجزیه و تحلیل انرژی و جرم آن‌ها عناصر موجود در سطح به دست می‌آیند [۱۱۷-۱۱۴]. در یک بررسی اندازه‌گیری طیف‌ها برای نمونه‌های ورق گالوانیزه که با *BTESPT* حاوی افزودنی لانتانیم و یک‌بار هم

^۱ Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy

^۲ Beam

۷-۵-NMR^۱

۸- نتیجه‌گیری

با نگاهی به نتایج به دست آمده از مقالاتی که در زمینه‌ی برنشانی بر روی سطوح فلزی نگارش یافته‌اند، مشخص می‌شود که برنشانی سیلان‌ها جایگزین مناسبی برای ترکیبات کرمات‌ها به حساب می‌آیند و مقاومت در برابر خوردگی، در برخی موارد که از افزودنی‌ها استفاده شده است از مقاومت در برابر خوردگی ایجادشده توسط ترکیبات کرماتی بیشتر بوده است. برنشانی به روش غوطه‌وری بیش‌ترین کاربرد را در میان روش‌های مختلف برنشانی در پژوهش‌ها دارد. ولی این روش علی‌رغم تمام مزایایی که دارد دارای دو عیب است (۱) ضخامت فیلم برنشانی شده فقط تابعی از غلظت سیلان به کار رفته در محلول حمام است و به همین جهت پارامتر کمی وجود دارد که توسط آن ضخامت فیلم کنترل می‌شود، (۲) در بیشتر موارد فیلم برنشانی شده یکنواخت نیست و دارای خلل و فرج‌هایی در سطحش است که همین موضوع موجب کاهش مقاومت در برابر خوردگی می‌شود. اما در مقابل، روش برنشانی با استفاده از جریان الکتریکی وجود دارد که دارای مزایایی نسبت به برنشانی بدون اعمال جریان الکتریکی است، که از جمله این مزایا می‌توان به (۱) برای کنترل ضخامت فیلم برنشانی شده علاوه بر غلظت محلول حمام استفاده شده؛ میزان ولتاژ اعمالی و مدت زمان ولتاژ اعمالی پارامترهای بیشتری هستند که کنترل ضخامت فیلم را آسان‌تر می‌کنند، (۲) فیلم برنشانی شده با استفاده از جریان الکتریکی یکنواخت‌تر است و خلل و فرج‌های کمتری دارد، (۳) در مقایسه با روش غوطه‌وری، مقاومت در برابر خوردگی فیلم برنشانی شده توسط جریان الکتریکی بیشتر است و حتی گاهی از مقاومت پوشش‌های کرماتی هم بیشتر شده است. با توجه به بررسی منابع، دورنمای کلی از آینده این فناوری استفاده از ترکیبات سیلانی همراه با اعمال جریان الکتریکی برای لایه نشانی یکنواخت‌تر بر روی سطوح فلزی است، هرچند استفاده از ترکیب مواد بازدارنده جدید، رنگدانه‌های ضدخوردگی نسل جدید و انواع نانوذرات در فیلم سیلانی نیز می‌تواند در حصول فیلم مقاوم در برابر خوردگی از زمینه‌های مورد مطالعه در چند سال آینده باشد.

در این روش می‌توان از طریق میزان احساس میدان به وسیله هسته یک اتم، شکافتگی‌های حاصل از اتم‌های مجاور در طیف را دریافت. این شکافتگی‌ها نشان‌دهنده الگوی ساختاری پیچیده‌ای هستند که می‌توان از طریق آن‌ها به چینه‌های اتم‌ها در یک مولکول پی برد [۱۱۸، ۱۱۹]. به عنوان مثال در یک بررسی طیف‌های Si-NMR سیلان که از محلول سیلان خالص، محلول اصلاح‌شده با CeO₂ و محلولی که ابتدا با یون‌های سریم آماده‌سازی شده است و با CeO₂ اصلاح شده است به دست آمد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۷۳]. با توجه به شکل ۱۱ برای محلول اصلی سیلان سه پیک مشاهده می‌شود که در شیفتهای -۴۵/۷۴، -۴۵/۵۷ و -۴۵/۴۴ ppm وجود دارند. این رزونانس مربوط است به مولکول‌های آبکافت شده سیلان که شامل دو جزء آبکافت شده‌ی Si-OH و یک جزء Si-O-Si است. اضافه کردن CeO₂ اثر بسیار کمی روی طیف دارد، به این صورت که طیف به مقدار کمی به سمت راست جابجا شده است. موقعیت جدید پیک‌ها عبارت‌اند از -۴۵/۸۴، -۴۵/۶۳ و -۴۵/۵۱ ppm در رابطه با جابجایی به سمت راست رزونانس‌های منفی طیف Si ادعا شده است که مرتبط است با مقدار بیشتر آبکافت و اتصال عرضی. با این حال تغییرات بسیار اندک هستند و نشان‌دهنده درجه‌ی بالایی از آبکافت نیست. بیش‌ترین تفاوت برای محلول شامل نانو ذرات سریا که با یون‌های سریم فعال شده است مشاهده می‌شود. سه رزونانس مشاهده می‌شود. -۴۰/۹۴ ppm مربوط است به گروه‌های کاملاً آبکافت شده Si(OH)₃. رزونانس مرکزی که در حدود -۴۹ تا -۵۱ ppm وجود دارد مربوط است به مولکول‌های سیلانی که شامل یک یا دو گروه سیلانول (Si-OH) و توزیع بیشتر گروه‌های Si-O-Si است. رزونانس در -۵۹/۵۲ ppm مرتبط است با وجود مولکول‌های تراکم یافته با وزن مولکولی بیشتر، شامل اجزائی که کاملاً اتصال عرضی برقرار کرده‌اند مانند Si-O-Si است [۷۳].

¹ Nuclear magnetic resonance

۹- مراجع

1. Y. Omiya, T. Tamura, "Hot-dip galvanized steel sheet and Production thereof. US Pat 6, 312, 536, 2001.
2. A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, "Electrochemical impedance study on Galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of Time of Wetness. Corros. Sci., 46:169-81, 2004.
3. A. H. Ward, "Method op making galvanized sheet steel coated on One side, 1965.
4. M. F. Montemor, A. M. Cabral, M. L. Zheludkevich, M. G. S. "Ferreira the Corrosion resistance of Hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with Microsilica", Surf. Coat. Technol., 200: 2875-85, 2006.
5. U. Bexell, T. M. Grehk, "A corrosion study of Hot-dip galvanized steel sheet pre-treated with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane," Surf. Coat. Technol., 201: 4734-42, 2007.
6. I. Fayala, L. Dhouibi, "Effect of Inhibitors on the Corrosion of Galvanized steel and on mortar properties", Cem. Concr. Compos, 35:181-9, 2013.
7. T. Nakagaito, S. Matsuoka, "High strength galvanized steel sheet with Excellent formability", US Patent 2013.
8. R. Vera, F. Guerrero, "Atmospheric corrosion of Galvanized steel and Precipitation runoff from Zinc in a Marine environment", J. Braz. Chem. Soc., 24:112-120, 2013.
9. H. Sun, S. Liu, L. Sun, "A Comparative study on the Corrosion of Galvanized steel under Simulated rust layer solution with and Without 3.5 wt% NaCl. International, Int. J. Electrochem. Sci., 8,3 3494-3509, 2013.
10. M. Fedel, S. Rossi, F. Deflorian, "Comparison between natural and Artificial weathering of E-coated galvanized steel panels, Prog. Org. Coat., 76, 1, 194-203, 2013.
11. C. Glover, G. Williams, "Inhibition of Corrosion-driven organic coating delamination on Hot dip galvanized steel by

- Phenyl phosphonic acid. *ecs transactions*, 50, 31, 391-403, **2013**.
12. M. Moniruzzaman, M. Bepari, "Corrosion of Galvanized steel and Copper in Aqueous environments", *J. Mech. Eng.*, 43, 2, **2014**.
 13. R. Sako, J. Sakai, "Effect of Curing temperature on Coating structure and Corrosion resistance of Ammonium zirconium carbonate on Galvanized steel surface, *Surf. Coat. Technol.*, 219, 42:49, **2013**.
 14. P. R. Sere, J. D. Culcasi, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli, "Relationship between texture and Corrosion resistance in Hot-dip galvanized steel sheets, *Surf. Coat. Technol.*, 122:143-9, **1999**.
 15. M. Browne, P. J. Gregson, "Effect of Mechanical surface pretreatment on Metal ion release, *Biomaterials*, 21:385-92, **2000**.
 16. A. Baldan, "Adhesively-bonded joints and Repairs in Metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and Surface pretreatment, *J. Mater. Sci.*, 39:1-49, **2004**.
 17. K. Y. Blohowiak, K. A. Krienke, J. H. Osborne, "Surface pretreatment of Metals to Activate the Surface for Sol-gel coating, **1999**.
 18. F. Eppensteiner, M. Jenkins, "Chromate conversion coatings", *Metal Finishing*, **2001**.
 19. F. Eppensteiner, M. Jenkind, "Chromate conversion coatings", *Met Finish*, 105: 413-424, **2007**.
 20. J. H. Osborne, Observations on Chromate conversion coatings from a sol-gel perspective, *Prog. Org. Coatings.*, 41:280-6, **2001**.
 21. Q. Meng, G. Frankel, "Characterization of Chromate conversion coating on AA7075-T6 aluminum alloy", *Surf. Interface Anal.*; 36:32-40, **2004**.
 22. P. Campestrini, G. Goeminne, "Chromate conversion coating on Aluminum alloys I. Formation Mechanism., *J. Electrochem. Soc.*, 151:B59-B70, **2004**.
 23. P. Campestrini, H. Terryn, "Chromate conversion coating on Aluminum alloys II: Effect of the Microstructure, *J. Electrochem. Soc.*, 151: B359-B369, **2004**.
 24. P. Campestrini, H. Terryn, "Chromate conversion coating on Aluminum alloys III. Corrosion protection, *J. Electrochem. Soc.*, 151: B370-B377, **2004**.
 25. Z. Long, Y. Zhou, L. Xiao, "Characterization of Black chromate conversion coating on the Electrodeposited zinc-iron alloy., *Appl. Surf. Sci.*, 218: 124-137, **2003**.
 26. J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, "Effects of Chromate and Chromate conversion coatings on Corrosion of Aluminum alloy 2024-T3, *Surf. Coat. Technol.*, 140:51-57, **2001**.
 27. G. Brown, K. Kobayashi, "Nucleation and Growth of A chromate conversion coating on Aluminum alloy AA 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 148: B457-B466, **2001**.
 28. X. Zhang, W. Sloof, "Characterization of Chromate conversion coatings on Zinc using XPS and SKPFM, *Surf. Coat. Technol.*, 197: 168-176, **2005**.
 29. A. Rocco, T. Nogueira, R. Simão, W. Lima, "Evaluation of Chromate passivation and Chromate conversion coating on 55% Al-Zn coated steel, *Surf. Coat. Technol.*, 179: 135-144, **2004**.
 30. B. Cuyler, K. Meagher, Phosphate conversion coating, **2001**.
 31. T. Cape, "Phosphate conversion coatings", *ASM Handbook* **1987**.
 32. T. S. Narayanan, "Surface pretreatment by Phosphate conversion coatings-A review. *Reviews in Advanced Materials Science*, 9: 130-177, **2005**.
 33. T. Narayanan, "Surface pretreatment by Phosphate conversion coatings a Review, *Reviews in Advanced Materials Science*, 15: 112-134, **2005**.
 34. G. Cormier, M. Sienkowski, "Zinc phosphate conversion coating and Process, US Patent 5, 261, 973, **1993**.
 35. T. Metroke, R. Parkhill, E. Knobbe, "Passivation of Metal alloys using sol-gel-derived materials-a review, *Prog. Org. Coat.*, 41: 233-238, **2001**.
 36. G. Li, J. Lian, L. Niu, Z. Jiang, Q. Jiang, "Growth of Zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 201: 1814-1820, **2006**.
 37. V de FC. Lins, "Electrochemical impedance spectroscopy and Linear polarization applied to Evaluation of Porosity of Phosphate conversion coatings on Electrogalvanized steels. *Appl. Surf. Sci.*, 253: 2875-2884, **2006**.
 38. F. Heller, "Phosphate conversion coating of Aluminum, zinc or Iron, US Patent 3, 619, 300, **1971**.
 39. P. Tegehall, N. Vannerberg, "Nucleation and Formation of Zinc phosphate conversion coating on Cold-rolled steel, *Corros. Sci.*, 32: 635-652, **1991**.
 40. J. J. Cras, C. A. Rowe-Taitt, D. A. Nivens, F. S. Ligler, "Comparison of Chemical cleaning methods of Glass in Preparation for Silanization, *Biosens. Bioelectron*, 14:683-8, **1999**.
 41. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, "Silane pre-treatments on Copper and Aluminium, *Electrochim. Acta*, 51:6097-103, **2006**.
 42. L. Cecchetto, A. Denoyelle, D. Delabouglise, J-P. Petit, "A silane pre-treatment for Improving corrosion resistance performances of Emeraldine base-coated aluminium samples in Neutral environment, *Appl. Surf. Sci.*, 254:1736-43, **2008**.
 43. P. Blattler, M. Szandorowski, "Chromate-free wash primer", **1991**.
 44. H. F. Smith, "Corrosion-resisting wash primer composition and Corrosion-protected metal surface", **1973**.
 45. J. Kruger, M. C. Bloom, "Mechanism of Wash primer action", *Ind. Eng. Chem.*, 48:1354-60, **1956**.
 46. Wash-primer coating including molybdate radical **1966**.
 47. H. Rosenbloom, "Wash primer for metal surfaces", **1958**.
 48. H. Rosenbloom, "Chemistry of Wash Primers" *Ind. Eng. Chem.*, 45:2561-8, **1953**.
 49. J. S. Gandhi, O. Jude, E. Iroh, Jennings Taylor, Wim J van Ooij RR, "Electrodeposition of Organofunctional Silanes for Improved Corrosion Protection of Metals", **2004**.
 50. H. Traitler, L. Kolarovic, A. Sorio, "Application of Silane-coupling agents for Medium-polarity capillary columns", *J. Chromatogr. A*, 279:69-73, **1983**.
 51. M. Zhang, C. Guan, W. Wang, "Application of Silane coupling agents in Pretreatment of Metal surface", *Corros. Sci. Technol. Prot.*, 178:63-78, **2001**.
 52. T. F. Child, W. J. Van Ooij, "Application of Silane technology to Prevent corrosion of Metals and Improve paint adhesion. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 77:64-70, **1999**.
 53. N. M. Pope, D. L. Kulcinski, A. Hardwick, Y. A. Chang, "New application of Silane coupling agents for Covalently binding antibodies to Glass and Cellulose solid supports", *Bioconjugate Chem.*, 4:166-71, **1993**.
 54. B. N. Zand, M. Mahdavian, "Corrosion and Adhesion study of Polyurethane coating on Silane pretreated aluminum", *Surf. Coat. Technol.*, 203:1677-81, **2009**.
 55. El. Ko, Sol-Gel process. preparation of Solid Catalysts, :85-98, **1999**.
 56. L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90:33-72, **1990**.
 57. W. Tang, D. C. Cameron, "Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the Sol-gel process", *Thin. Solid. Films.* 238:83-7, **1994**.
 58. B. N. Zand, M. Mahdavian, "Evaluation of the Effect of Vinyltrimethoxysilane on Corrosion resistance and Adhesion strength of Epoxy coated AA1050. *Electrochim Acta*, 52: 6438-42, **2007**.

59. M. Noroozi, M. Mahdavian, M. Ganjai, "Comparison of Different metallic substrates in Preparation of Corrosion resistant nanocoatings from an Organosilane by Sol-gel method. Sahand University of Technology, Tabriz, Iran, **2013**.
60. T. W. Greene, P. G. M. "Wuts protecting groups in Organic synthesis. Wiley Interscience, New York **1999**.
61. J. D. Le Grange, J. L. Markham, C. R. Kurkjian, "Effects of Surface hydration on the Deposition of Silane monolayers on Silica. Langmuir, 9:1749-53, **1993**.
62. N. G. Cave, A. J. Kinloch, "The effect of the Silane deposition conditions on the Durability of Aluminium joints pretreated using 3-aminopropyltrimethoxysilane, The Journal of Adhesion, 34:175-87, **1991**.
63. W. J. Van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, "Corrosion protection properties of Organofunctional silanes - An overview. Tsinghua Science and Technology, 10:639-64, **2005**.
64. M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, M. E. Druart, "Corrosion protection properties of Silane pre-treated powder coated galvanized steel", Prog. Org. Coat., 66:118-28, **2009**.
65. M. H. Brodsky, B. A. Scott, "Method for Depositing silicon films and Related materials by A glow discharge in a disilane or Higher order silane gas, **1982**.
66. W. Yuan, W. J. van Ooij, "Characterization of Organofunctional silane films on Zinc substrates", J. Colloid Interface Sci. 185:197-209, **1997**.
67. Searaj S, Z. JA. Ranjbar, "Synthesize of Glycidoxy propyl trimethoxy silane-polyoxy propylene diamine as an Anticratering agent for Cathodic electrocoating, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran: **2012**.
68. S. Seraj, Z. JA. Ranjbar, "Evaluation of the Effect of Anticratering additive based on Epoxy-aminopropyl triethoxy silane-diethanol amine in Cathodic electrocoatings, Adv. Mater. Novel Coat., **2013**.
69. T. Peng, R. Man, "Rare earth and Silane as Chromate replacers for Corrosion protection on Galvanized steel", J Rare Earths, 27:159-63, **2009**.
70. W. Trabelsi, P. Cecilio, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor, "Electrochemical assessment of the Self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the Pre-treatment of Galvanised steel substrates", Prog. Org. Coat., 54:276-84, **2005**.
71. W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhoubi, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, M. F. Montemor, "The use of Pre-treatments based on Doped silane solutions for Improved corrosion resistance of Galvanised steel substrates", Surf. Coat. Technol., 200:4240-50, **2006**.
72. W. Trabelsi, P. Cecilio, M. G. S. Ferreira, K. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. F. Montemor, "Surface evaluation and Electrochemical behaviour of Doped silane pre-treatments on Galvanised steel substrates", Prog. Org. Coat., 59:214-23, **2007**.
73. M. F. Montemor, R. Pinto, M. G. S. Ferreira, "Chemical composition and Corrosion protection of Silane films modified with CeO₂ nanoparticles", Electrochimica Acta 54:5179-89, **2009**.
74. G. Kong, J. Lu, S. Zhang, C. Che, H. Wu, "A comparative study of Molybdate/silane composite films on Galvanized steel with Different treatment processes, Surf. Coat. Technol., 205:545-50, **2010**.
75. G. Kong, J. Lu, H. Wu, "Post treatment of Silane and Cerium salt as Chromate replacers on Galvanized steel, J. Rare Earths, 27:164-8, **2009**.
76. M. F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, "Modification of Bis-silane solutions with Rare-earth cations for Improved corrosion protection of Galvanized steel substrates, Prog. Org. Coatings., 57:67-77, **2006**.
77. L-K. Wu, J-M. Hu, J-Q. Zhang, "Electrodeposition of Zinc-doped silane films for Corrosion protection of Mild steels, Corros. Sci., 59:348-51, **2012**.
78. L-K. Wu, J-T. Zhang, J-M. Hu, J-Q. Zhang, "Improved corrosion performance of Electrophoretic coatings by Silane addition", Corros. Sci., 56:58-66, **2012**.
79. H-J. Kim, J. Zhang, R-H. Yoon, R. Gandour, "Development of Environmentally friendly nonchrome conversion coating for Electrogalvanized steel, Surf. Coat. Technol., 188-189:762-7, **2004**.
80. M. Fedel, M. E. Druart, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, "Compatibility between cathoretic electro-coating and Silane surface layer for the Corrosion protection of Galvanized steel, Prog. Org. Coatings., 69:118-25, **2010**.
81. D. Zhu, W. J. van Ooij, "Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and Hot-dip galvanized steel using A mixture of Bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine. Electrochimica Acta 49:1113-25, **2004**.
82. J. C. Knights, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, R. A. Street, D. K. Biegleson, J. A. Reimer, "Effects of Inert gas dilution of Silane on Plasma-deposited a-Si: H films, Appl. Phys. Lett. 38:331-3, **1981**.
83. S. Seraj, Z. Ranjbar, A. Jannesari, "Synthesis and Evaluation of Electrodeposition behavior of Organic-inorganic hybrids based on Polyethers, Inst. Color Sci. and Technol., **2013**.
84. M. Noroozi, M. Ganjai, M. Mahdavian, A. Haddadi, Evaluation of the Effect of Silane coating based on 3-aminopropyltriethoxysilane on Corrosion resistance of Copper, 1st National Congress on Novel Technologies in Chemistry and Chemical Engineering, Tehran, Iran: **2013**.
85. J. Gandhi, W. J. van Ooij, "Pulsed electrodeposition of Organofunctional silanes for Improved corrosion protection of Aluminum alloys, Proceedings of the 3rd International Surface Engineering Congress, 147-154, **2005**.
86. P. K. Vallittu, "Curing of A silane coupling agent and Its effect on the Transverse strength of Autopolymerizing polymethylmethacrylate-glass fibre composite, J. oral Rehabil., 24:124-30, **1997**.
87. J. Gandhi, W. J. van Ooij, "Enhanced corrosion resistance of Organofunctional bis silanes by Electrodeposition, Structure n.d.
88. P. Sae-oui, U. Thepsuwan, K. Hathapanit, "Effect of Curing system on Reinforcing efficiency of Silane coupling agent, Polym. Test., 23: 397-403, **2004**.
89. L. Reuvekamp, "Effects of Time and Temperature on the Reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with Silica filler and Tire rubber, Rubber Chem. Technol., 75:123-134, **2002**.
90. M. E. Orazem, B. Tribollet, "Electrochemical impedance spectroscopy. John Wiley & Sons, **2011**.
91. B-Y. Chang, S-M. Park, "Electrochemical impedance spectroscopy. Annual review of analytical chemistry (Palo Alto Calif) 3:207-29, **2010**.
92. J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the Passive oxide film on Titanium for Implant application, Electrochimica Acta, 41:1143-53, **1996**.
93. K. Jüttner, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of Corrosion processes on Inhomogeneous surfaces, Electrochimica Acta, 35:1501-8, **1990**.
94. A. Amirudin, D. Thieny, "Application of Electrochemical impedance spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-coated metals, Prog. Org. Coat., 26:1-28, **1995**.
95. F. Mansfeld, "Use of Electrochemical impedance spectroscopy for the Study of Corrosion protection by Polymer coatings, J. Appl. Electrochem., 25:187-202, **1995**.

96. Z. Ranjbar, S. Ashhari, AM SA. Rabee, "Evaluation of Corrosion resistance of Galvanized steel by Electrochemical methods, *Adv. Mater. Novel Coat.*, 3:185-92, **2013**.
97. T. Van Schaftinghen, C. Le Pen, H. Terryn, F. Hörzenberger, "Investigation of the Arrier properties of Silanes on Cold rolled steel, *Electrochimica Acta* 49:2997-3004, **2004**.
98. S. G. Boyce, "The salt spray community", *Ecol. Monogr.*, 29-67, **1954**.
99. S. B. Lyon, G. E. Thompson, J. B. Johnson, G. C. Wood, J. M. Ferguson, "Accelerated atmospheric corrosion testing using a Cyclic wet/dry exposure test: aluminum, galvanized steel, and Steel., *Corros.* 43:719-26, **1987**.
100. S-J. Lee, S-I. Pyun, Assessment of Corrosion resistance of Surface-coated galvanized steel by Analysis of the AC impedance spectra measured on the salt-spray-tested specimen, *J. Solid State Electrochem.*, 11:829-39, **2007**.
101. wikipedia. Salt spray test **2009**.
102. S. Maeda, "Surface chemistry of Galvanized steel sheets relevant to adhesion performance", *Prog. Org. Coat.*, 28:227-38, **1996**.
103. H. Ishida, J. L. Koenig, "Fourier transform infrared spectroscopic study of the Structure of Silane coupling agent on E-glass fiber", *J. Colloid Interface Sci.*, 64:565-76, **1978**.
104. P. Griffiths, J. De. Haseth, "Fourier transform infrared spectrometry, **2007**.
105. B. Smith, Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy, **2011**.
106. J.F. Watts, "X-ray photoelectron spectroscopy. Vacuum 45:653-71, **1994**.
107. D. Briggs, M.P. Seah, "Practical surface analysis: by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy", Wiley New York, **1983**.
108. M. Chen, X. Wang, YH. Yu, ZL. Pei, X D Bai, C. Sun, "X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films, *Appl. Surf. Sci.*, 158:134-40, **2000**.
109. L. Wang, C. Liu, H. Yu, C. An, "Structure and Corrosion resistance of A Composite γ -amino propyl triethoxy silane and γ -Glycidoxy propyl trimethoxy silane conversion coating on Galvanized steel, *J. Iron. Steel Res., International*, 19:46-51, **2012**.
110. D. C. Joy, "Scanning electron microscopy", *Mater. Sci. Technol.*, **1971**.
111. J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis", Springer **2003**.
112. N. Unakar, J. Tsui, C. Harding, "Scanning electron microscopy", *Ophthalmic Res.*, **1981**.
113. M. F. Montemor, W. Trabelsi, S. V. Lamaka, K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, A. C. Bastos, "The synergistic combination of Bis-silane and CeO₂-ZrO₂ nanoparticles on the Electrochemical behaviour of Galvanised steel in NaCl solutions. *Electrochimica Acta* 53:5913-22, **2008**.
114. A. M. Belu, D. J. Graham, D. G. Castner, "Time-of-flight secondary ion mass spectrometry: Techniques and Applications for the Characterization of Biomaterial surfaces. *Biomaterials*, 24:3635-53, **2003**.
115. A. Benninghoven, "Chemical analysis of Inorganic and Organic surfaces and Thin films by Static time-of-flight secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). *Angew Chemie Int Ed English*, 33:1023-43, **1994**.
116. A. Schnieders, "Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry, *Micros Today* 19:30-3, **2011**.
117. K. Iltgen, C. Bendel, A. Benninghoven, E. Niehuis, "Optimized time-of-flight secondary ion mass spectroscopy depth profiling with A dual beam technique, *J. Vacuum Sci. Technol. A*, 15:460-4, **1997**.
118. H. S. Gutowsky, "Nuclear magnetic resonance. Annual Review of Physical Chemistry, 5:333-56, **1954**.
119. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, "Principles of Nuclear magnetic resonance in One and Two dimensions, **1987**.