



## پوشش‌های ضد خوردگی سیلانی جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومات و اثر نمک‌های عناصر کمیاب خاکی بر عملکرد آنها

ابراهیم درمیانی<sup>۱</sup>، غلام رضا راشد<sup>۲\*</sup>، داود زارعی<sup>۳</sup>، ایمان دانایی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بازرسی فنی، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

۲- استادیار، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

۳- استادیار، گروه مهندسی پلیمر دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

۴- استادیار، دانشکده مهندسی نفت شهید تندگویان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران، صندوق پستی: ۶۱۹

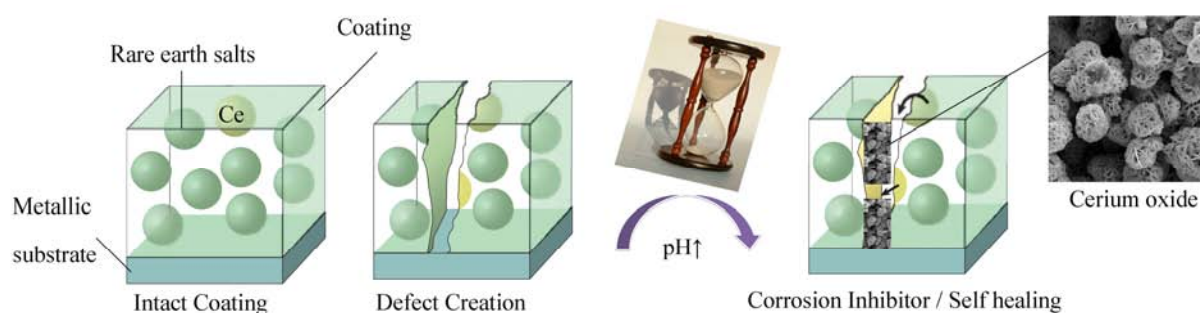
تاریخ دریافت: ۹۱/۶/۲۶ تاریخ بازبینی: ۹۱/۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۱/۸/۶

### چکیده

تلاش جهت یافتن جایگزینی مناسب برای پوشش‌های تبدیلی کرومات با توجه به سمی بودن آنها از دهه ۱۹۷۰ میلادی آغاز شده است. در سال‌های اخیر سیستم‌های بسیاری مورد ارزیابی و آزمون قرار گرفته‌اند که یکی از مهم‌ترین آنها پوشش‌های سیلانی حاوی نمک‌های عناصر کمیاب خاکی جهت بهبود خواص ضد خوردگی آنها بوده است. در این مقاله مروری بر ساختار این پوشش‌ها و تاثیر عناصر کمیاب خاکی روی مقاومت به خوردگی آنها صورت گرفته و سازوکار عملکرد آنها بیان شده است.

### واژه‌های کلیدی

پوشش‌های تبدیلی کرومات، پوشش‌های سیلانی، نمک‌های کمیاب خاکی، بازدارنده آندی و کاتدی.



## ۱- مقدمه

پوشش‌های ضد خوردگی حاوی کرومات‌ها در بسیاری از صنایع برای محافظت از سازه‌های فلزی به کار می‌روند. عیب عمده این پوشش‌ها سرطان‌زایی آنها است که به دلیل حضور یون‌های کرومات ۶ ظرفیتی ( $Cr^{6+}$ ) می‌باشد. در سال‌های اخیر بسیاری از روش‌های جایگزین پوشش‌های تبدیلی کرومات توسعه یافته‌اند که از جمله این روش‌ها می‌توان به پوشش‌های سل-ژل و سیلانی اشاره نمود که بعضاً در ساختار آنها نمک‌های عناصر کمیاب خاکی<sup>۱</sup> به کار رفته است.

در ساختار پوشش‌های سیلانی مواد زیادی به‌عنوان بهینه کننده عملکرد استفاده شده است که از جمله می‌توان به نمک‌های کمیاب خاکی مانند: سریم، ایتیریم، لانتانیم، پراسیودیمیم و ساماریم اشاره کرد که از میان آنها سریم مورد توجه بیشتری توسط محققان در بهبود خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بوده است [۱].

اولین مطالعه در این زمینه توسط هینتون<sup>۲</sup> انجام شد. وی دریافت که سریم در کاهش نرخ خوردگی آلیاژهای آلومینیوم با مسدود کردن<sup>۳</sup> مناطق کاتدی تاثیر به‌سزایی دارد [۳،۴]. بررسی‌های زیادی بر روی عملکرد نمک‌های کمیاب خاکی از جمله سریم، ایتیریم، لانتانیم، پراسیودیمیم و ساماریم شده است که روی آلومینیوم، منیزیم، فولاد و فولاد گالوانیزه به طور موفقیت‌آمیز عملکرد داشته‌اند. از طرف دیگر در سال‌های اخیر استفاده از این نمک‌ها به‌خصوص سریم در بهبود خواص پوشش‌های سل-ژل و سیلانی به‌عنوان جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کرومات مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. محققان نشان دادند که حفرات و میکرو ترک‌های<sup>۴</sup> موجود در پوشش‌های سیلانی و سل-ژل را می‌توان با افزودن نانو ذرات به خصوص سریم با سازوکارهای سدکنندگی و خودترمیم‌شوندگی بهبود داد [۱۱-۴].

در این مقاله ساختارهای پوشش‌های سیلانی و نمک‌های عناصر کمیاب خاکی مورد بررسی قرار گرفته است و اثر حضور نمک‌های عناصر کمیاب خاکی بر روی محافظت در برابر خوردگی این پوشش‌ها تشریح شده است. در این راستا سازوکار محافظت خوردگی این ترکیبات تشریح شده و نگاهی به افق استفاده از این ترکیبات در پوشش‌های آینده صورت گرفته است.

## ۲- پوشش‌های سیلانی

سیلان با ساختار هیبریدی آلی-معدنی خود به‌عنوان عامل جفت‌کننده و چسبنده بین فاز آلی پوشش فوقانی و فاز معدنی فلزی به‌کار می‌رود. پوشش‌های سیلانی توسط روش‌های متفاوتی همچون غوطه‌وری، پاشش، ترسیب الکتریکی<sup>۵</sup> و غلطک‌زنی، ترسیب می‌شوند. ترسیب الکتریکی سیلان در حضور جریان الکتریکی، بسته به ولتاژ آندی یا کاتدی به‌کار رفته صورت می‌گیرد. ویژگی محافظت به خوردگی پوشش سیلانی به عامل‌های

مختلفی همچون ساختار مولکولی سیلان و میزان آب‌دوستی آن، نوع حلال، غلظت و pH محلول، روش سیلان، مدت زمان و دمای مرحله پخت پوشش بستگی دارد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد در بسیاری از کشورها، استفاده از پوشش‌های تبدیلی کرومات به علت سرطان‌زایی آنها ممنوع اعلام شده است. بنابراین، امروزه در صنعت آب‌کاری فلزات اغلب از سیلان به‌عنوان جایگزین کرومات استفاده می‌شود. سیلان ساختار هیبریدی آلی-معدنی دارد که به‌عنوان عامل جفت‌کننده و چسبنده گروه بین دو فاز آلی و معدنی به‌کار می‌رود. فرمول عمومی سیلان  $R_3Si-(CH_2)_n-Y$  می‌باشد که در آن R گروه قابل آبکافت معمولاً الکوکسی، آسیلوکسی، هالوژن و یا آمینی و Y گروه آلی غیر قابل آبکافت است که مسئولیت چسبندگی به پوشش رنگ آلی فوقانی را دارد. وقتی ساختار مولکول سیلان حول گروه Y متقارن باشد و دو گروه تری الکوکسی در آن باشد، مولکول دو قطبی یا بیس سیلان<sup>۶</sup> نامیده می‌شود و ساختار آن را به صورت  $R_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiR_3$  نمایش می‌دهند. سازوکار ساده‌ای برای پیوند سیلان به لایه معدنی همچون سطح فلز توسط پلومدن<sup>۷</sup> ارائه شده که در شکل ۱ به‌طور شماتیک نشان داده شده است [۱۲]. طبق این شکل ۱، واکنش سیلان را می‌توان طی ۴ مرحله زیر در نظر گرفت:

۱- در مرحله اول آبکافت سیلان اتفاق افتاده و در نتیجه گروه‌های سیلانول در مولکول تشکیل می‌گردد.

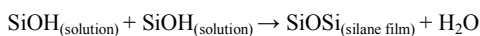
۲- تراکم بین گروه‌های سیلانولی به‌صورت الیگومری اتفاق می‌افتد.

۳- در این مرحله الیگومرها با گروه  $OH^-$  حاضر در سطح لایه فلزی همچون آلومینیوم (AIOH)، پیوند هیبروژنی برقرار می‌کند.

۴- طی مرحله پخت پیوند کوالانسی ایجاد می‌گردد و یک مولکول آب حین تشکیل هر پیوند کوالانسی آزاد می‌شود. فرآیند تراکم مرحله دوم به دو صورت عمده زیر اتفاق می‌افتد:

۱- تراکم بین دو گروه سیلانولی موجود در دو مولکول سیلان

۲- تراکم بین سیلان و گروه هیدروکسید سطح فلزی (MeOH)



تشکیل پیوند  $SiOMe$  چسبندگی لایه سیلان به لایه فلزی را توجیه می‌کند. این نکته حائز اهمیت است که دو سیلانی‌ها مثل بیس - [۳-تری اتوکسی سیلیل پروپیل] (تری اتوکسی سیلیل پروپیل) [آمین، بیس - [۳-تری اتوکسی سیلیل پروپیل] آمین در فرآیند تترا سولفید و بیس - [تری متوکسی سیلیل پروپیل] آمین در فرآیند محافظت از خوردگی بهتر از مونوسیلانی‌ها عمل می‌کنند. زیرا تک سیلانی‌ها سه گروه OR دارند که به اتم سیلیکون در انتهای مولکول سیلان حمله می‌کند و وصل می‌گردد در حالی که دو سیلانی شش گروه OR در کل به دو اتم سیلیکون حاضر در دو انتهای سیلان حمله می‌کند و به دلیل حضور دو برابر مقدار گروه OR در سیلان تعداد بیشتری  $SiOSi$  یا  $SiOMe$  به‌دست می‌آید. در نتیجه فیلم به‌دست آمده چگال‌تر می‌گردد.

<sup>1</sup> Rare earth

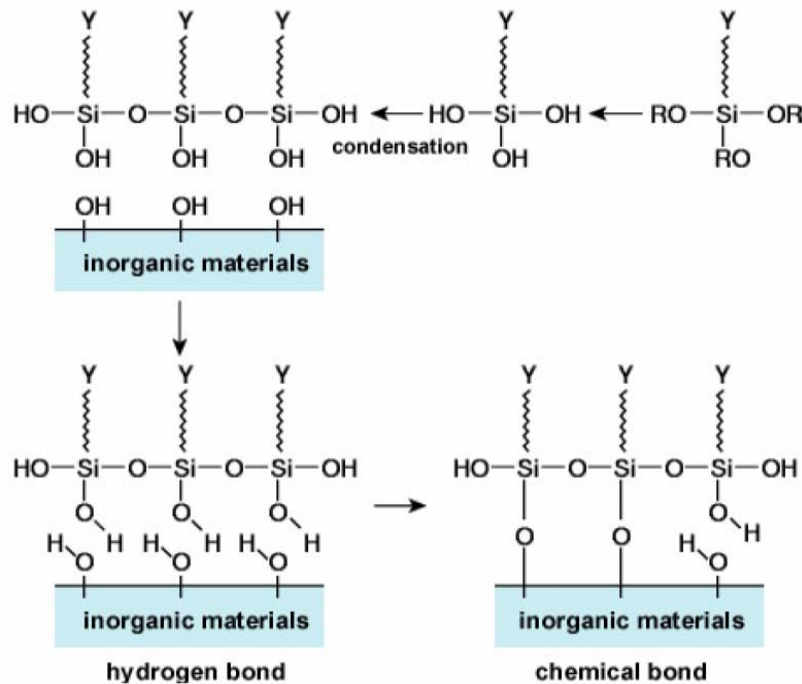
<sup>2</sup> Hinton

<sup>3</sup> Block

<sup>4</sup> Micro cracks

<sup>5</sup> Electrical deposition

<sup>6</sup> Bis- silane  
<sup>7</sup> plueddemann



شکل ۱- سازوکار تشکیل پیوند بین مولکول سیلان و سطح فلز.

ضخامت فیلم سیلانی در این روش بسیار کم و در حدود ۱۰۰ nm بوده و از محلول ۲٪ برای ترسیب سیلان استفاده می‌شود [۱۳]. پوشش‌های سیلانی توسط روش‌های متفاوتی همچون غوطه‌وری، پاشش و غلطک‌زنی ترسیب می‌شوند. ترسیب الکتریکی سیلان روش دیگری است که در مقایسه با روش‌های قبلی میزان تخلخل کمتری دارد. ترسیب الکتریکی سیلان در حضور جریان الکتریکی بسته به ولتاژ بکار رفته که ثابت یا پالسی باشد صورت می‌گیرد [۱۴].

## ۲-۱- روش‌های ترسیب پوشش سیلانی

### ۲-۱-۱- روش غوطه‌وری

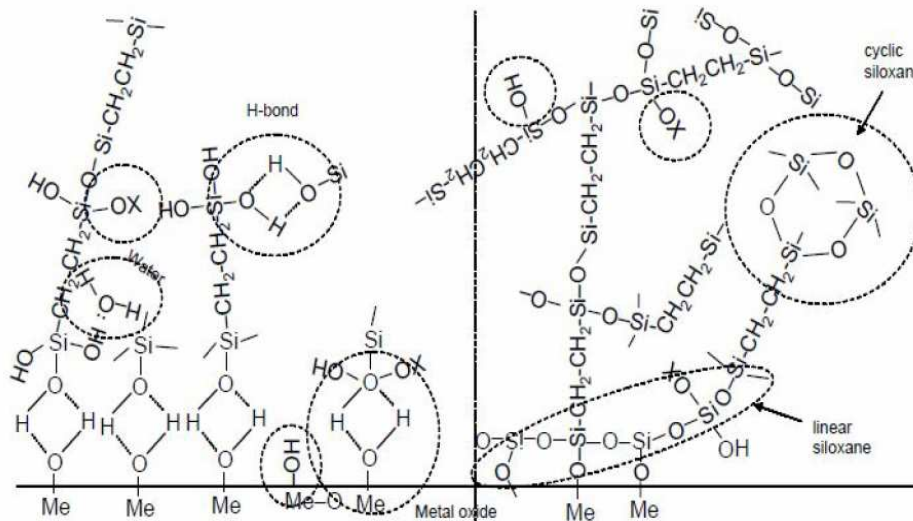
در این روش محلولی از مونومر سیلان در حلال آب و یا مخلوط آب و الکل غلظت مشخص تهیه می‌شود. سپس سطوح فلزی مورد نظر در داخل محلول سیلانی غوطه‌ور می‌گردند. ضخامت فیلم سیلانی ایجاد شده در این روش مستقل از مدت زمان تماس فلز با محلول است. علت این امر بدیهی است. زیرا جذب سیلان روی سطح فلز از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه SiOH (از محلول سیلان) و گروه هیدروکسی فلز MeOH (از سطح فلز) صورت می‌گیرد. فرآیند جذب سیلان به سطح فلزی به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است. در روش غوطه‌وری پس از مرحله جذب، تحت فرآیند پخت گروه‌های SiOH و MeOH با از دست دادن آب به صورت SiOSi و MeOSi در می‌آیند. به عبارت دیگر تشکیل پوشش سیلان روی سطح عرضی طی مرحله پخت و نه در مرحله غوطه‌وری انجام می‌گیرد. بنابراین مرحله پخت بیشتر از مرحله غوطه‌وری مهم است. در پوشش‌های کروماته، زمان تماس فلز با محلول کروماته مرحله تعیین‌کننده است چون فیلم کروماته حین مرحله غوطه‌وری تشکیل می‌گردد [۱۵].

نکته کلیدی در چسبندگی مناسب به لایه فلزی، ایجاد تعداد بیشتر SiOMe است. هر چه تعداد گروه سیلانولی ایجاد شده در مولکول سیلان بیشتر باشد چسبندگی سیلان با سطح فلز بیشتر خواهد شد. چسبندگی بیشتر سیلان به عامل‌های دیگری مثل اسیدی یا بازی بودن سطح لایه فلزی، سرعت تراکم و آبکافت سیلان بستگی دارد [۱۳].

برخی از مزایای استفاده از پوشش‌های سیلانی عبارتند از:

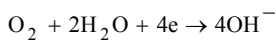
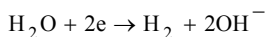
۱. چندین نانومتر ضخامت فیلم سیلان برابر با چندین میکرومتر ضخامت فیلم کروماته مقاومت به خوردگی ایجاد می‌کند.
  ۲. آب‌گریزی فیلم سیلان بسته به گروه‌های عاملی انتخاب شده روی مولکول سیلان قابل تغییر است.
  ۳. سیلان در مقایسه با کرومات از لحاظ زیست محیطی سازگارتر و سالم‌تر بوده و به‌عنوان پوشش‌های سبز شناخته می‌شوند.
  ۴. سیلان برای طیف وسیعی از فلزات و آلیاژها قابل استفاده است.
  ۵. سیلان و پوشش رنگ فوقانی چسبندگی بسیار مناسبی داشته در نتیجه پوشش رنگ فوقانی به میزان موثرتری به سطح فلز می‌چسبد.
- پوشش سیلانی به دو صورت عمده زیر به کار گرفته شده و سبب محافظت از خوردگی فلز می‌شود:

۱. فیلم سیلان بدون نیاز به پوشش رنگ فوقانی از فلز در برابر خوردگی محافظت می‌کند. در این حالت پوشش تشکیل شده، شش ماه تا یک سال قابل استفاده است. ضخامت فیلم حاصل در این روش حدود ۲۰۰-۴۰۰ nm است. برای ترسیب چنین پوششی از محلول ۵٪ سیلانی استفاده می‌شود.
۲. فیلم سیلانی به‌عنوان آستر به کار گرفته می‌شود و در نهایت روی آستر سیلانی، پوشش‌های فوقانی همچون پوشش‌های رنگ استفاده می‌گردند.



شکل ۲- فرآیند جذب سیلان به سطح فلز [۱۵].

می‌شود. طی ترسیب کاتدی دو واکنش اصلی در کاتد اتفاق می‌افتد که نتیجه آن تجمع یون‌های هیدروکسید در اطراف الکترود فلزی است.



pH محلول سیلانی پایین است و تراکم سیلان در pH بالاتر انجام می‌گیرد. در نتیجه انجام دو واکنش بالایی در کاتد pH در سطح فلز افزایش می‌یابد و با افزایش هر چه بیشتر این pH فیلم چگال‌تری از سیلان تشکیل می‌گردد. ولتاژ و زمان به‌کار بسته در ترسیب الکتریکی روی ضخامت حاصل تاثیر می‌گذارد [۱۴].

## ۲-۲- بررسی ساختار مولکول سیلان

### ۲-۲-۱- خاصیت آب‌گریزی در ساختار مولکول سیلان

فیلم سیلانی ترسیب شده به صورت سد شیمیایی و فیزیکی بین فلز و محیط اطرافش عمل کرده و در نتیجه سبب مقاومت فلزات در برابر خوردگی می‌شود. با تغییر مونومرهای آلی و غیر قابل آبکافت مولکول سیلان می‌توان میزان آب‌گریزی گروه‌های آلی را تغییر داده و در نتیجه خاصیت محافظتی فیلم را بهبود بخشید. هر چه مولکول سیلان استفاده شده آب‌گریزتر باشد نحوه عملکرد محافظتی آن بهتر می‌گردد. به‌عنوان مثال بین سه سیلان، دو دسیل تری متوکسی سیلان، متیل تری متوکسی سیلان و وینیل تری متوکسی سیلان، دو دسیل تری متوکسی سیلان به علت حضور پیوندهای دودسیل آب‌دوست، محافظت بالاتری را نسبت به دو مولکول سیلانی دیگر ایجاد می‌کند [۱۷]. مولکول‌های سیلانی بدون گروه عاملی همچون بیس - [۳- (تری اتوکسی سیلیس پروپیل)] آمین در

## ۲-۱-۲- روش اسپینی

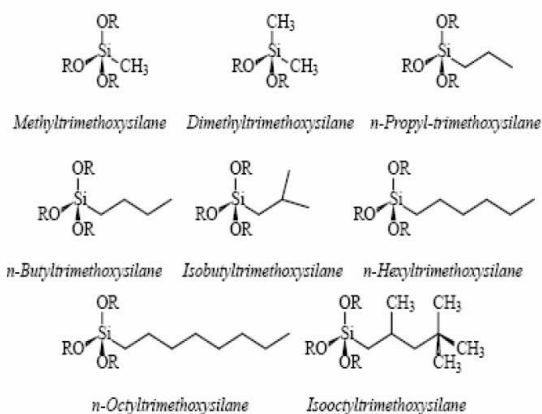
پوشش‌ها با ضخامت چندین نانومتر، به علت کنترل فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی در عرض پوشش بسیار مفید هستند. برای پوشش‌دادن سیلان در ابعاد نانویی از روش اسپینی استفاده می‌شود. در این روش، رقت محلول، سرعت چرخش و نوع فلز به‌کار رفته، بر روی ضخامت و یکنواخت بودن پوشش‌های حاصل تاثیر دارد. برای بررسی تاثیر این عوامل، مندler<sup>۱</sup>، ترا متوکسی ارتوسیلیکات را به روش اسپینی پوشش داده است. نتایج مطالعات نشان داد که رقت محلول بیشتر از سرعت چرخش اسپین روی ضخامت فیلم اثر می‌گذارد و این در حالی است که با ضخیم‌تر شدن پوشش حاصل، وابستگی ضخامت به سرعت چرخش اسپین بیشتر می‌شود [۱۶].

## ۲-۱-۳- ترسیب الکتریکی

ترسیب الکتریکی معمولاً به وسیله جریان مستقیم (DC) انجام می‌گیرد و سطح مورد نظر در محلولی از بارهای مخالف غوطه‌ور می‌گردد. بسته به پتانسیل به‌کار رفته در ترسیب الکتریکی، واکنش آندی یا کاتدی اتفاق می‌افتد. در حالت آندی، سطح فلزی به‌عنوان آند به‌کار گرفته می‌شود و ذرات با بار منفی در الکترولیت استفاده می‌شوند. در حالت کاتدی، نیز ذرات با بار مثبت استفاده شده و ذرات مثبت روی سطح فلزی جذب می‌گردند و در سطح فلز ترسیب می‌شوند. ضخامت فیلم با گذشت زمان افزایش می‌یابد و در یک ضخامت مشخص از فیلم ترسیب شده، جذب ذرات موجود در الکترولیت توسط سطح فلز متوقف شده و فرآیند ترسیب تکمیل می‌گردد. فلزات غیر فعالی مثل گرافیت یا پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی به‌کار می‌روند. محلول سیلانی آبی نیز به‌عنوان الکترولیت به‌کار گرفته می‌شود. ترسیب الکترودی کاتدی بیشتر از آندی در صنعت استفاده

<sup>1</sup> Mandler

سیلان‌های مورد نظر نشان داده شده است. مولکول‌های سیلانی به کار رفته شامل زنجیره آلی از ۸ تا ۱ کربن بودند. زنجیره الکیلی بدون شاخه و شاخه‌دار نیز بررسی شدند. نتایج مطالعات نشان داد که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با آب‌گریزتر و منعطف‌تر شدن سیلان‌ها بهبود یافته و پوشش متیل تری متوکسی سیلان ضعیف‌ترین و پوشش n-هگزیل تری متوکسی سیلان قوی‌ترین مقاومت به خوردگی را داشته است. پوشش n-اکتیل تری اتوکسی سیلان مقاومت به خوردگی مناسبی را در مقایسه با سیلان‌های کوچک دیگر از خود نشان داد و مقدار مقاومت آن در برابر خوردگی نسبت به n-هگزیل تری متوکسی سیلان در رده بعدی قرار گرفت [۱۹].



شکل ۳- ساختار مولکولی الکیل سیلان‌ها [۱۹].

#### ۲-۴- بیس سیلان‌ها

میزان اتصال عرضی مولکول‌های بیس سیلان در مقایسه با تک سیلان‌ها بیشتر بوده و در نتیجه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. وجود گروه‌های پل‌ساز در ساختار بیس سیلان‌ها نکته‌ای کلیدی در ساختار و مقاومت پوشش‌های حاصل از آنهاست. حضور گروه‌های پل‌ساز در ساختار بیس سیلان‌ها روی پاسخ هیدروترمال پوشش‌ها نیز تاثیر می‌گذارد. برای بررسی این عامل کلیدی، دو ساختار مولکولی بیس سولفور سیلان و بیس آمینوسیلان بررسی شده‌اند. ساختار این دو بیس سیلان در شکل ۴ آورده شده است. بیس سولفور سیلان اگر چه مثل بیس آمینوسیلان چگال نیست اما مقاومت بالاتری را نسبت به بیس آمینوسیلان ایجاد می‌کند. زیرا در ساختار بیس آمینوسیلان حضور گروه‌های عاملی پل‌ساز آمینی با خاصیت آب‌دوستی بالا سبب کاهش مقاومت پوشش حاصل می‌شود. بنابراین هر کدام از این دو مولکول بیس سیلانی ویژگی‌های منحصر به فرد خود را داشته و در حالت استفاده از مخلوط دو سیلان بهترین مقاومت را می‌توان به دست آورد. در حالت مخلوط، بیس آمینوسیلان واکنش آبکافت بیس سولفور سیلان را کاتالیز می‌کند و با تشکیل مقدار سیلانول‌های بیشتر سبب ایجاد فیلم چگال‌تر و با مقاومت بیشتر می‌گردد [۲۰].

مقایسه با مولکول‌های عامل‌دار همچون ۷-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و ۷-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان مقاومت بالاتری را ایجاد می‌کنند. این مسئله به ماهیت گروه‌های عاملی موجود در مولکول سیلان مربوط می‌شود. زیرا گروه‌های عاملی خاصیت آب‌دوستی داشته و مقاومت فیلم حاصل کاهش می‌یابد [۱۸].

پوشش‌های سیلانی بر اساس خاصیت آب‌گریزی مونومر به کار رفته در آنها به دو گروه عمده زیر تقسیم می‌شوند:

۱. پوشش سیلانی بر پایه الکل

۲. پوشش سیلانی بر پایه آب

سیلان‌هایی همچون بیس-۳- (تری اتوکسی سیلیس پروپیل) آمین و بیس-۳- (تری اتوکسی سیلیس پروپیل) تترا سولفید در صنایع بسیاری استفاده می‌گردند. اما به علت خاصیت آب‌گریزی بالای این سیلان‌ها، برای تهیه محلول‌های سیلانی نیاز به مقدار زیادی الکل بوده و در نتیجه آن مشکلات عمده‌ای را در صنایع ایجاد می‌کنند. ترکیبی از بیس-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و وینیل تری اتوکسی سیلان مثالی از گروه‌های سیلانی بر پایه آب هستند. مهم‌ترین مزیت ساختارهای سیلانی که در آب قابل حل می‌باشند عبارتند از:

۱. محلول سیلانی عاری از هر گونه الکل است. به عبارت دیگر برای تهیه و رقیق‌سازی محلول فقط به مقداری آب نیاز است.

۲. به طور کامل آبکافت می‌گردند.

۳. مدت زمان کمتری برای تهیه محلول‌های سیلانی بر پایه آبی لازم است. به عبارت دیگر واکنش آبکافت سیلان‌ها بر پایه آبی سریع‌تر به حالت تعادل می‌رسد.

قابلیت چسبندگی این نوع سیلان‌ها به پوشش‌های فوقانی بالاتر است. به دلیل اینکه گروه‌های عاملی آلی بیشتری در ساختارشان دارند که می‌تواند چسبندگی مناسبی را با پوشش‌های فوقانی ایجاد کنند (مثل حضور گروه عاملی آمینو در بیس سیلان و گروه وینیل در وینیل تری اتوکسی سیلان) [۱۵].

#### ۲-۳- تاثیر گروه‌های الکیلی موجود در ساختار سیلان بر

##### روی ویژگی‌های مقاومتی آن

ساختار سیلانی  $Xn-Si-(OR)_{4-n}$  را در نظر بگیرید. X در این ساختار می‌تواند گروه‌های الکیلی متفاوت باشد. ویژگی‌های محافظتی فیلم سیلان با تغییر گروه الکیلی تغییر می‌کند. متروک و همکارانش<sup>۱</sup> برای بررسی تاثیر گروه الکیلی، X را به صورت متیل، n-پروپیل، n-بوتیل، n-مگزیل، n-اکتیل و ایزواکتیل انتخاب کرده و فیلم‌های سیلانی حاصل یعنی تترا اتوکسی ارتو سیلان، متیل تری متوکسی سیلان، ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل- متاکریلات، وینیل تری متوکسی سیلان، دی متیل دی اتوکسی سیلان، n-پروپیل تری متوکسی سیلان، ایزوبوتیل تری متوکسی سیلان، n-هگزیل تری متوکسی سیلان، n-اکتیل تری اتوکسی سیلان و ایزواکتیل تری متوکسی سیلان، را ترسیب دادند. در شکل ۳ ساختار الکیل

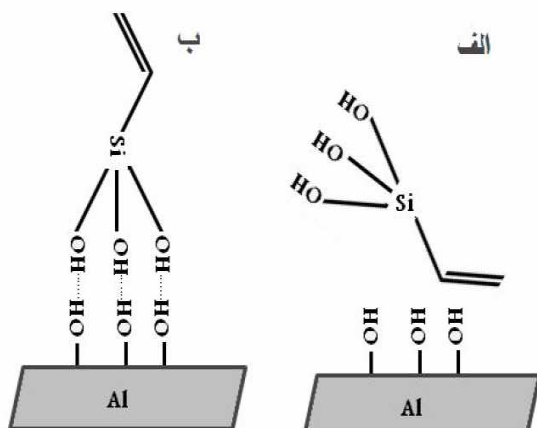


۱. حلال غیر قطبی شامل هگزان و هپتان.
۲. حلال قطبی آپروتیک شامل استون، متیل کتون.
۳. الکل‌های نوع اول شامل متانول، اتانول، ایزوپروپانول، ۲-متوکسی اتانول، ۲-اتوکسی اتانول، ۲-متیل ۱-بوتانول، ۳-متیل ۱-بوتانول.
۴. الکل نوع دوم شامل ۱-متوکسی پروپانول.
۵. الکل نوع سوم t-آمیل الکل.

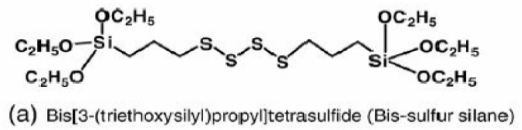
نتایج نشان می‌دهد که با رقیق‌تر کردن سیلان توسط استون یا متیل کتون مقاومت بهتر در رقت کمتر دیده می‌شود. حلال‌های هپتان و هگزان خاصیت مقاومتی پوشش سیلان را از بین می‌برند و هنگام استفاده از حلال‌های الکلی درشت‌تر مقاومت پوشش به شدت کاهش می‌یابد. میزان کاهش ضخامت پوشش حاصل نیز به نوع حلال به کار رفته بستگی دارد. به‌طور کلی در حضور حلالی با قابلیت تبخیر بالا و برهم‌کنش پائین‌تر با مخلوط سیلان، نازک‌ترین پوشش به‌وجود می‌آید [۲۳].

### ۲-۵-۳- اثر pH محلول سیلان

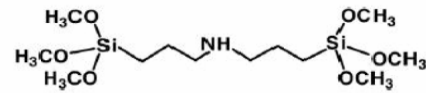
بررسی چسبندگی پوشش وینیل تری متوکسی سیلان در pHهای مختلف نشان می‌دهد که در pHهای کوچکتر از نقطه ایزوالکتریک<sup>۳</sup> (IEP) میزان چسبندگی پوشش بسیار مناسب می‌باشد که به‌علت جهت‌گیری گروه‌های سیلانول به سمت سطح آلومینیوم در این محدوده pH می‌باشد. جهت‌گیری گروه‌های وینیل به سمت سطح آلومینیوم در  $pH > IEP$  موجب واکنش وینیل تری متوکسی سیلان با سطح می‌شود. برای بررسی بیشتر تاثیر pH سیلان، دو محلول متفاوت از وینیل تری متوکسی سیلان در pH برابر ۵ و ۹ بررسی شده‌اند. نتایج نشان داده است که محافظت به خوردگی پوشش‌ها در  $pH=5$  بالاتر از  $pH=9$  است. همان‌طور که قبلاً بحث شد در  $pH=9$  حالت  $pH > IEP$  برقرار است و جهت‌گیری گروه‌های سیلانول به سمت Al نمی‌باشد (شکل ۶). در نتیجه به‌علت حضور مولکول‌های وینیل تری متوکسی سیلان واکنش نداده در سطح، چسبندگی و مقاومت پوشش کاهش می‌یابد [۱۳].



شکل ۶- جهت‌گیری مولکول وینیل تری متوکسی سیلان، الف) در  $pH > IEP$  و ب)  $pH < IEP$



(a) Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (Bis-sulfur silane)



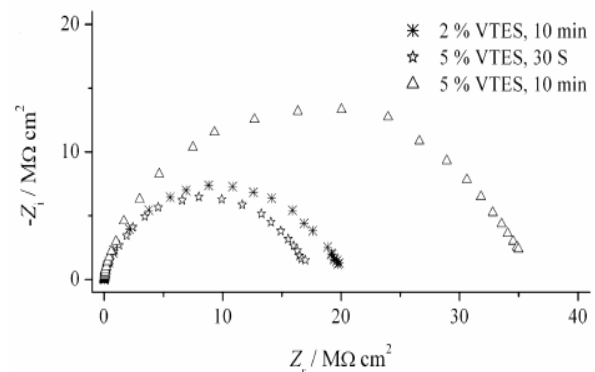
(b) Bis-[trimethoxysilyl]propyl]amine (Bis-amino silane)

شکل ۴- الف) ساختار بیس سولفور سیلان و ب) بیس آمینوسیلان [۲۰].

### ۲-۵-۵- ویژگی‌های محلول سیلان

#### ۲-۵-۵-۱- غلظت محلول سیلان

غلظت محلول سیلان نیز روی ویژگی‌های محافظت از خوردگی پوشش حاصل تاثیر می‌گذارد. در مطالعه‌ای که بر روی پوشش وینیل تری اتوکسی سیلان با غلظت ۲٪ و ۵٪ انجام گرفته، معلوم شده است که پوشش حاصل از ۵٪ مونومر سیلانی مقاومت بالاتری را نسبت به فیلم ۲٪ نشان می‌دهد. شکل ۵ منحنی نایکویست<sup>۱</sup> پوشش‌ها را پس از یک روز غوطه‌وری نشان می‌دهد. از این شکل مشخص می‌شود که پوشش اپوکسی تهیه شده از محلول ۵٪ مونومر سیلانی مقاومت بالاتری را نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۵- منحنی نایکویست پوشش حاصل از غلظت‌های متفاوت مونومر وینیل تری اتوکسی سیلان، پس از یک روز غوطه‌وری [۲۲].

#### ۲-۵-۵-۲- نوع حلال و میزان رقت آن

نوع حلال و میزان رقت آن روی ضخامت و مقاومت پوشش تاثیر به‌سزایی دارد. برای بررسی این دو عامل کلیدی، متروک و همکارانش<sup>۲</sup> مخلوطی از سه مونومر سیلانی تترا اتوکسی ارتو سیلان، وینیل تری متوکسیل و سیلان و ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متیل اکریلات را با انواع حلال‌ها و در محدوده ۱۰۰-۱ میلی‌لیتر رقیق کرده‌اند. حلال‌های استفاده شده عبارتند از:

<sup>3</sup> Isoelectric point

<sup>1</sup> Niquist

<sup>2</sup> Metrok

## ۲-۶- عوامل موثر بر مرحله پخت

هدف نهایی آماده‌سازی سطح با آستر سیلانی بهتر کردن شرایط رنگ‌آمیزی روی فلزات است. به عبارت دیگر آستر سیلانی عامل جفت‌کننده فلز و پوشش‌های آلی می‌باشد. بنابراین، بررسی برهم‌کنش بین لایه اکسید فلزی و مولکول سیلان بسیار مهم است. از عوامل موثر روی برهم‌کنش لایه اکسیدی و مولکول سیلان ترکیب سیلان و شرایط پخت می‌باشد [۲۴]. در مرحله پخت که اغلب در دماهای بالاتر از  $75^{\circ}\text{C}$  صورت می‌گیرد، پیوند بین گروه سیلانول و الکوکسی فلز ایجاد می‌شود. سیلانول‌های مازاد هم به صورت  $\text{Si-O-Si}$  مزدوج می‌گردند. به‌طور عمده پخت فیلم پلیمری باعث بهتر شدن عمل اتصال عرضی بین لایه‌ها می‌شود. در حالت لایه‌های سیلانی، این اتصال عرضی منجر به چگال شدن گروه‌های سیلانول  $(\text{Si-OH})$  به شکل سیلوکسان  $(\text{Si-O-Si})$  می‌شود. این واکنش با افزایش دما تسریع شده و پوشش چگال‌تری به دست می‌آید. زمان پخت عامل اساسی در تعیین ساختار پوشش حاصل محسوب می‌شود. برای این منظور تاثیر زمان پخت پوشش سیلانی حاصل از دو سیلان ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و بیس- ۳- تری اتوکسی سیلیل پروپیل آمین روی فلز فولاد بررسی شده است. برای بررسی تاثیر زمان پخت، فیلم حاصل از دو سیلان به مدت ۳۰ دقیقه و ۱، ۲، ۳، ۵ و ۲۴ ساعت، در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  پخته شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که پخت فیلم‌های سیلانی منجر به بالا رفتن مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل می‌شود. با افزایش زمان پخت واکنش چگال شدن گروه‌های  $\text{Si-OH}$  اتفاق افتاده و حفرات کمتری در سطح ایجاد می‌شود. در مدت زمان ۱ و ۲ ساعت پوشش حاصله تخلخل کمتری نسبت به الکترولیت داشته و در زمان ۲ و ۳ ساعت فاز جدید  $\text{Si-O-Si}$  تشکیل می‌شود. در مدت زمان‌های بیشتر از ۳ تا ۲۴ ساعت فصل مشترک تخلخل کمتری دارد و بهترین حالت مقاومت پس از ۵ ساعت پخت به دست می‌آید. در حالتی که روی لایه سیلان از پوشش استفاده نشود، مدت زمان بهینه برای اینکه مقداری از گروه‌های سیلانول بدون واکنش باقی بماند تا بتواند با پوشش فوقانی واکنش دهند ۱۵ دقیقه می‌باشد [۲۵].

## ۲-۷- ترکیبات سیلانی بهینه شده

در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی انجام گرفته است تا خاصیت محافظتی فیلم سیلان را از طریق ترکیب کردن سیلان با نانو ذراتی همچون آلومینا، سیلیکا، اکسید تیتانیوم و غیره یا بازدارنده‌های آلی و معدنی افزایش دهند. با افزودن نانو ذرات به پوشش‌های سیلانی ضخامت فیلم افزایش یافته و منافذ موجود در پوشش مسدود می‌گردد. در نتیجه مقاومت پوشش فیلم سیلانی افزایش می‌یابد [۹]. به همین منظور در مطالعه‌ای ذرات نانوسیلیکا به محلول بیس سیلان با مقادیر متفاوتی افزوده شده‌اند. نتایج نشان داده است که با افزایش مقدار سیلیکا تا  $15\text{ ppm}$  مقاومت پوشش افزایش می‌یابد و در حالت افزودن  $50\text{ ppm}$  از نانو سیلیکا به محلول سیلانی مقاومت پوشش حاصل کاهش می‌یابد و حتی کمتر از مقاومت پوشش در حالت بدون سیلیکا می‌گردد. بنابراین، برای رسیدن به مقاومت از خوردگی مناسب نیازی به افزودن مقادیر زیاد از نانو سیلیکا نیست. در مورد ضخامت

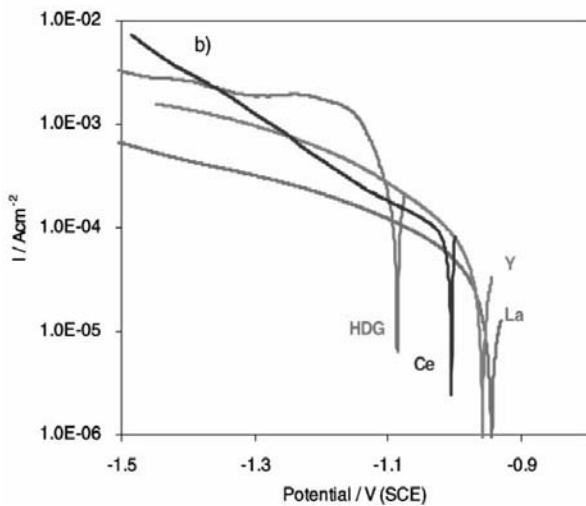
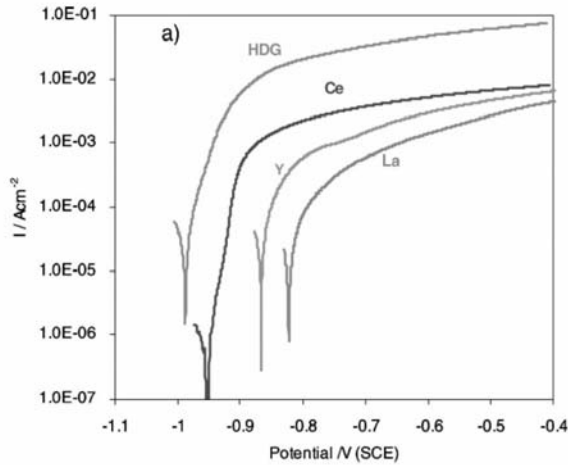
فیلم سیلانی نیز با افزایش نانوسیلیکا تا  $15\text{ ppm}$  ضخامت پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، افزودن مقدار بیشتر سیلیکا ضخامت فیلم را تغییر نمی‌دهد. در کل فیلم سیلانی پر شده با نانوسیلیکا تا یک مقدار معینی خاصیت مکانیکی فیلم را بهبود می‌بخشد و سپس با افزودن مقادیر بالاتر نانوسیلیکا خاصیت مکانیکی فیلم کاهش می‌یابد [۱۴، ۱۲]. از طرف دیگر، در پوشش‌های سیلانی وقتی آب یا یون‌های خوردنده به سطح فلز می‌رسند، لایه‌های سیلانی دیگر قادر به بازدارندگی فعال نیستند و خوردگی در سطح زیرین پوشش اتفاق می‌افتد. بدین منظور و برای افزایش خاصیت محافظتی پوشش سیلان تلاش‌های مختلفی از قبیل افزودن نمک‌های سریم و لانتانیوم، نانو پودر  $\text{LaO}_2$ ،  $\text{CeO}_2$ ، نمک‌ها و کمپلکس‌های بازدارنده‌ها و غیره انجام گرفته است [۲۶]. نوع بازدارنده افزوده شده به فیلم سیلان روی ویژگی محافظت به خوردگی پوشش حاصل تاثیر می‌گذارد. برای این منظور بازدارنده‌های آلی و معدنی متفاوت به سیلان افزوده و تاثیر آنها بررسی شده است. برای بررسی نوع بازدارنده معدنی، انواع بازدارنده‌ها مثل  $\text{Ce(III)}$ ،  $\text{Mo(VI)}$ ،  $\text{Cr(VI)}$ ،  $\text{Mn(III)}$ ،  $\text{Cr(VI)}$  به مخلوط سیلانی تترا متوکسی ارتو سیلان و ۷- گلیسیدوکسی پروپیل‌متیل دی اتوکسی سیلان افزوده شده است. پوشش سیلانی حاصل روی فلز آلومینیوم پوشش داده شده و نحوه مقاومت به خوردگی آنها بررسی شده است. به‌طور کلی می‌توان بیان نمود که مقاومت حاصل از پوشش دوپه شده با  $\text{Cr(VI)}$  برای مصارف طولانی مدت مناسب‌تر است.  $\text{Cr(III)}$  رفتار قابل مقایسه‌ای با  $\text{Cr(VI)}$  داشته اما مقاومت طولانی مدت آن کمی ضعیف‌تر است. بازدارنده  $\text{Ce(III)}$  بسیار انحلال‌پذیر بوده و مناسب نمی‌باشد و در حالت استفاده از  $\text{Mo(VI)}$  مقاومت کافی ایجاد نمی‌گردد [۲۷].

در مطالعه دیگری از نانو ذره و بازدارنده توأم استفاده شده است. در این روش بازدارنده سریم در محل خراش ایفای نقش کرده و میزان خوردگی را کاهش می‌دهد. به عبارت دیگر سریم می‌تواند از عرض مناطق آسیب دیده نفوذ کند و با بازدارندگی خود در مناطق آسیب دیده مانع از پیشرفت فرآیند خوردگی گردد. حضور سریم به همراه نانو ذرات سیلیکا باعث بالا بردن خاصیت مقاومتی پوشش هیبریدی سیلانی می‌شود. در این بررسی، پوشش تترا متوکسی ارتو سیلان و متیل تری اتوکسی سیلان در حضور نانو ذره‌های سیلیکا و سریم تهیه شده‌اند. این پوشش‌ها روی فلز فولاد اعمال شده‌اند و مقاومت این پوشش‌ها بررسی شده است. نتایج نشان داده است که افزودن نانوسیلیکا به زمینه هیبریدی مقاومت پوشش را افزایش می‌دهد که به علت افزایش ضخامت یا چگالی پوشش و بهبود خاصیت سدی و محافظتی پوشش حاصل است. از طرف دیگر افزودن سریم به مخلوط نه تنها خاصیت سدی پوشش را افزایش می‌دهد بلکه روی فرآیند بازدارندگی خوردگی هم تاثیر می‌گذارد [۲۰].

## ۲-۳- نمک‌های کمیاب خاکی

عناصر کمیاب خاکی، عنصرهای ۵۸ تا ۷۱ جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند و جزو عناصر واسطه داخلی می‌باشند.

$La^{3+}$  به عنوان یک بازدارنده کاتدی عمل می‌کنند با ایجاد یک محیط قلیایی و کاهش اکسیژن، فیلم اکسیدی تشکیل می‌شود که باعث بهتر شدن مناطق کاتدی در نتیجه بهبود خوردگی می‌شوند [۲].



شکل ۷- نمودار تافل برای نمونه‌های مختلف غوطه‌ور در محلول ۰/۳٪ کلرید سدیم. (a) نمودار آندی (b) نمودار کاتدی [۲].

همچنین مونت مور و همکارانش [۲۸] آماده‌سازی سطح آلیاژ منیزیم (AZ31) را با استفاده از محلول سیلانی اصلاح شده با سریم نیترات و لانتانیم نیترات بررسی کردند. آنها بیان کردند که اضافه کردن سریم نیترات و لانتانیم نیترات در محلول سیلان باعث بهبود خواص سدکنندگی فیلم سیلان و کاهش نرخ خوردگی سطح فلز نسبت به حالتی که از محلول اصلاح شده سیلان استفاده نشده است می‌گردد. تیان لان و همکارانش [۸] از تری متوکسی سیلان و لانتانیم برای آماده‌سازی سطح فولاد گالوانیزه به جای تیمار کردن با کروم استفاده کردند. شکل ۸ نمودار EIS آماده‌سازی‌های مختلف سطح فولاد گالوانیزه را نشان می‌دهد.

نامگذاری عناصر نادر خاکی اولین بار در سال ۱۹۷۴ میلادی و توسط گادولین<sup>۱</sup> پیشنهاد گردید. عناصر نادر خاکی از دو واژه "Rare" به معنی کمیاب (مقادیر بسیار کم در پوسته زمین) و "Earth" به معنی زمین (اکسیدهای متشکله آن دارای ظاهر خاکی (زمینی) تشکیل یافته است. تاریخ کشف و نامگذاری عناصر نادر خاکی توسط حبشی<sup>۲</sup> در سال ۱۹۹۴ بازنگری شده است. تعداد زیادی از شباهت‌های شیمیایی بین عناصر نادر خاکی نشان دهنده این است که بیش از یک قرن از اولین اکتشاف برای کامل نمودن و طبقه‌بندی آنها گذشته است. تولید عناصر کمیاب خاکی با استخراج موناژیت در برزیل در سال ۱۸۸۰ میلادی آغاز گردید [۲۱]. با وجود نام "کمیاب"، عناصر کمیاب در حقیقت کمیاب نیستند و هر کدام در پوسته زمین فراوان‌تر از نقره، طلا و پلاتین هستند. فراوانی سریم، ایریتیوم و لانتانیم بیش از سرب می‌باشد. عناصر کمیاب سبک (از La تا Eu) فراوان‌تر از عناصر سنگین (Lu تا Gd) می‌باشد، به علاوه عناصری که دارای عدد اتمی زوج هستند فراوان‌تر از همسایگان خود با عدد اتمی فرد هستند چرا که وزن سنگین‌تر باعث پایداری نسبی هسته اتم با عدد اتمی زوج در مقایسه با آنهایی که دارای عدد اتمی فرد هستند، می‌شود. عناصر کمیاب هیچگاه به صورت فلزات آزاد در پوسته زمین یافت نمی‌گردند و به طور طبیعی در کانی‌هایی که شامل ترکیبی از عناصر کمیاب گوناگون و غیر فلزات هستند یافت می‌شوند. باستانسیت<sup>۳</sup>، موناژیت<sup>۴</sup> و زینوتايم<sup>۵</sup> سه کانی مهم اقتصادی از بین بیش از ۲۰۰ کانی مهم شناخته شده‌ای هستند که در بردارنده عناصر کمیاب مهم و اصلی هستند [۲۱].

### ۳-۱- عملکرد ضد خوردگی ترکیبات عناصر کمیاب خاکی

همان‌طور که گفته شد استفاده از این نمک‌ها بجای کروم در پوشش‌ها در سال‌های اخیر پیشرفت چشم‌گیری داشته است. از جمله کاربرهای این نمک‌ها، استفاده  $LaCl_3$  و  $CeCl_3$  در بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژهای آلومینیم، فولاد، فولاد گالوانیزه و منیزیم بوده است که عملکرد خوبی از خود نشان داده‌اند [۲]. علاوه بر این، نمک‌های مذکور در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی مانند غوطه‌وری و الکترو دیپوزیشن نیز موثر بوده است [۲].

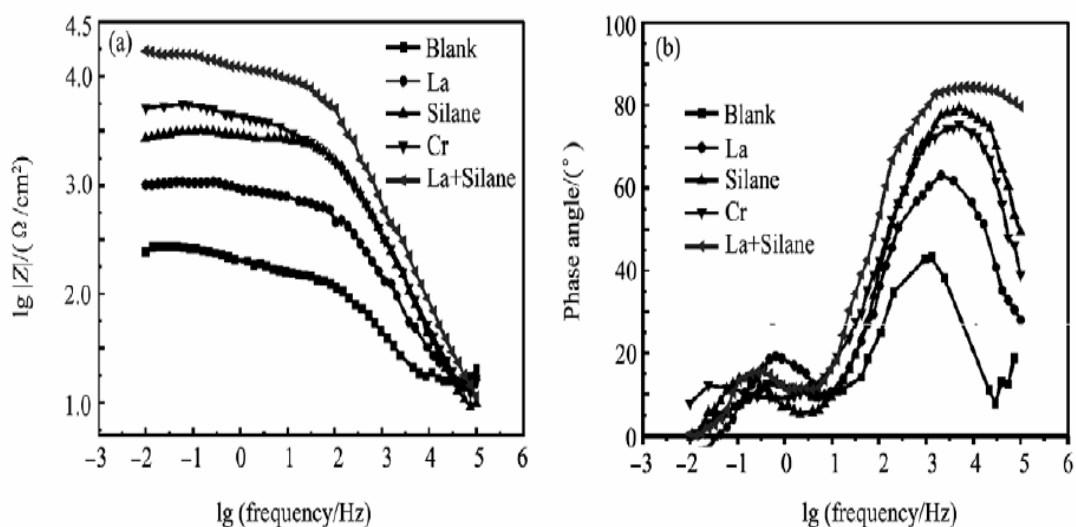
مونت مور و همکارانش<sup>۶</sup> رفتار خوردگی فولاد گالوانیزه را با آماده‌سازی سطح با نمک‌های کمیاب خاکی Ce, Y و La بررسی کردند. نمودارهای تافل پس از ۱۰ ثانیه در محلول ۰/۳٪ NaCl نشان داد که فیلم اکسیدی ایجاد شده توسط این نمک‌ها توانستند هم جریان آندی و هم جریان کاتدی را نسبت به نمونه خام فولاد گالوانیزه تحت تاثیر قرار دهند. این تغییرات در شکل ۷ نشان داده شده است. میزان کاهش جریان برای جریان آندی به صورت  $La > Y > Ce$  و برای جریان کاتدی به صورت  $La > Ce \approx Y$  بوده است [۲]. در این راستا نشان داده شد که  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  و

1 Gadolin  
2 Habashi  
3 Bastnaesite  
4 Monazite  
5 Xenotime  
6 Montemor

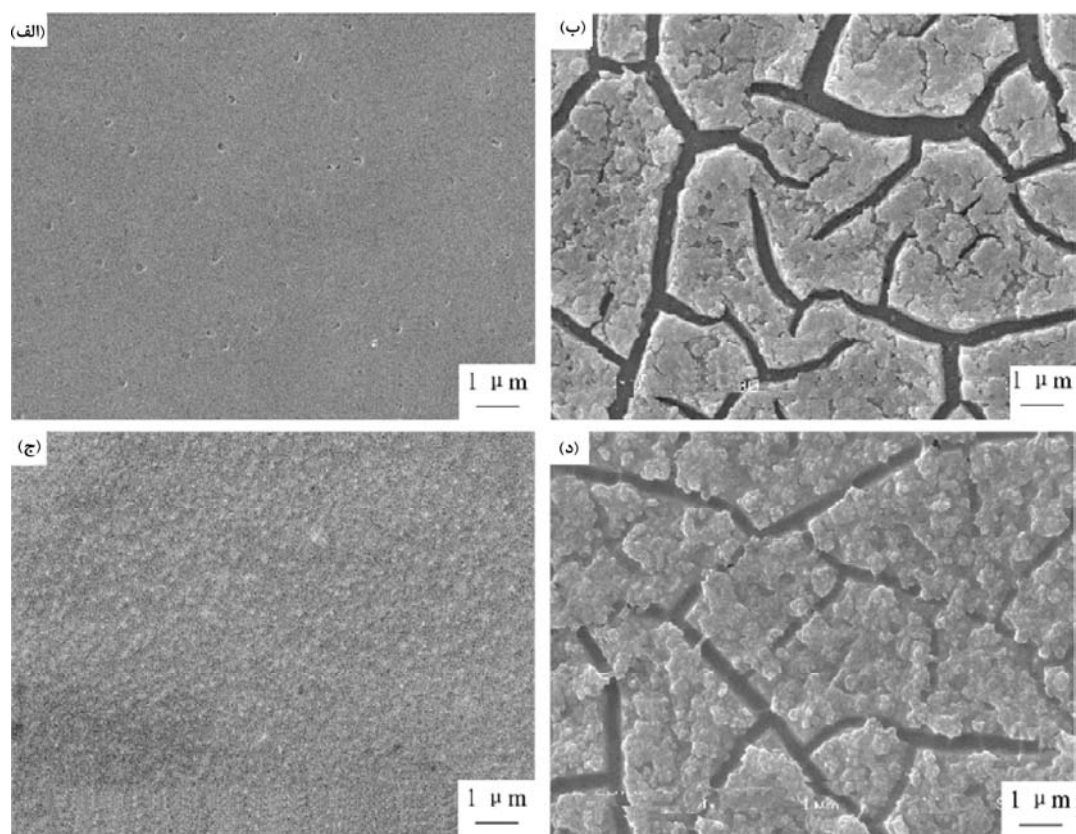
7 Montemor

8 Tian Lan





شکل ۸- نمودار EIS برای نمونه آماده سازی نشده و آماده سازی شده سطح در محلول  $0.5 \text{ mol/L NaCl}$  [۸].



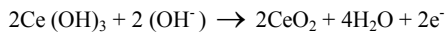
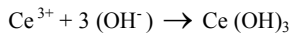
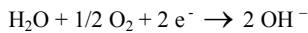
شکل ۹- عکس SEM (الف) سطح بدون آماده سازی سطح (ب) درمان با La (ج) درمان با silane (د) دو مرحله درمان سطح [۸].

همان‌طور که در نمودار باد<sup>۱</sup> و ناپیکویست مشخص است فولاد گالوانیزه آماده سازی سطح شده با لانتانیم یا سیلان مقاومت کمتر از نمونه‌ای است که با کروم آماده‌سازی سطح شده است اما نمونه‌ای که به وسیله سیلان و لانتانیم آماده‌سازی شده مقاومت بیشتری از نمونه‌ای که فقط با کروم

همان‌طور که در نمودار باد<sup>۱</sup> و ناپیکویست مشخص است فولاد گالوانیزه آماده سازی سطح شده با لانتانیم یا سیلان مقاومت کمتر از نمونه‌ای است که با کروم آماده‌سازی سطح شده است اما نمونه‌ای که به وسیله سیلان و لانتانیم آماده‌سازی شده مقاومت بیشتری از نمونه‌ای که فقط با کروم

<sup>۱</sup> Bode

CeO<sub>2</sub> طبق واکنش زیر باعث بهبود خوردگی و توانای خودترمیم‌شوندگی پوشش می‌شود [۱،۲،۳،۶].



بوجیت و همکارانش<sup>۲</sup> [۲۹] سازوکار عملکرد Ce<sup>4+</sup> به‌عنوان یک اصلاح‌کننده پوشش تبدیلی بر روی سطح AA-۲۰۲۴ را با توجه به نمودار پوربه سریم شکل ۱۱ این‌گونه بیان کردند که سریم +۴ به‌عنوان یک بازدارنده عمل می‌کند و توانایی خودترمیم‌شوندگی به فیلم پوشش می‌دهد به‌طوری که محلول با پوشش تماس پیدا می‌کند و سریم +۴ وارد محلول شده و به سریم +۳ کاهش می‌یابد که تقریباً نا محلول است و روی سطح آلومینیم رسوب می‌کند. به عبارت دیگر عملکرد سریم +۴ را این‌گونه بیان کردند:

(I-II) حل شدن اکسید سریم

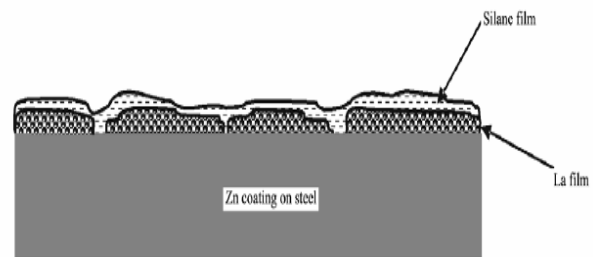
(II-III) کاهش سریم +۴ روی سطح لخت آلومینیم

(III-IV) رسوب سریم +۳ در مکان‌های کاتدی قلیایی

(V-II) اکسیداسیون دوباره سریم که با سطح آلومینیم تماس نداشتن با حل شدن اکسیژن در محلول

دارای میکرو ترک<sup>۱</sup> و حفرات است. شکل ۹c نشان دهنده نمونه‌ای است که با سیلان آماده‌سازی شده که دارای سطحی یکنواخت است که این بیانگر این است که مولکول‌های سیلان چسبندگی مناسبی با سطح ایجاد کرده‌اند. شکل ۹d نمونه‌ای را نشان می‌دهد که با سیلان و لانتانیم آماده‌سازی شده است. سطح حاصل دارای میکرو ترک‌ها و حفراتی است که به وسیله فیلم سیلان پوشش داده شده است.

شکل ۱۰ شمای از این فرآیند را نشان می‌دهد. می‌توان گفت به دلیل اینکه نقاطی از پوشش گالوانیزه شاید بدون پوشش باشد آماده‌سازی سطح با سیلان یا لانتانیم می‌تواند باعث افزایش مقاومت به خوردگی شود. در ادامه به تشریح این سازوکار خواهیم پرداخت. محققان نشان دادن افزودن سریم و زیرکونیم به پوشش سیلانی باعث افزایش خواص سدکنندگی پوشش می‌شود. از طرف دیگر افزودن ایتیریم و لانتانیم به آلومینیم، آلیاژهای آن و فولاد نیز باعث افزایش مقاومت به خوردگی آن می‌شود.

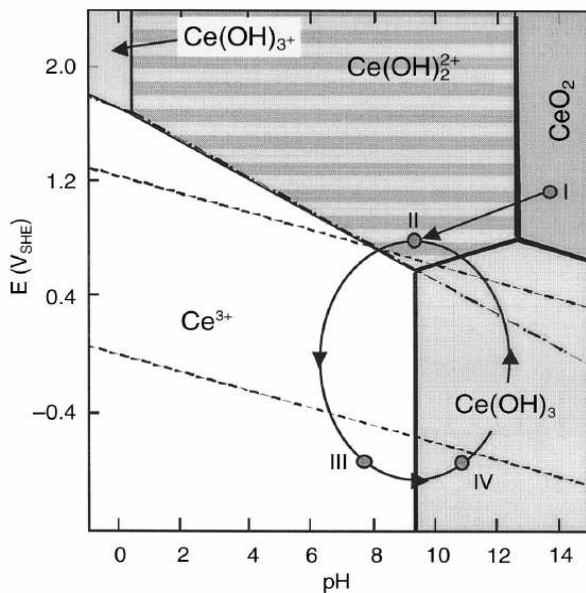


شکل ۱۰- شمای دو مرحله آماده‌سازی سطح فولاد گالوانیزه [۸].

#### ۴- سازوکار

یون‌های نمک‌های کمیاب خاکی به عنوان یک بازدارنده موثر در برابر خوردگی آلیاژهای آلومینیم، روی، فولاد و فولاد گالوانیزه شناخته شده‌اند. سازوکار چنین فرآیندی را می‌توان به افزایش یون‌های هیدروکسید در ناحیه کاتدی نسبت داد که منجر به تشکیل اکسید سریم یا هیدروکسید سریم در مناطق آندی می‌شود. این ذرات فعالیت کاتدی را کاهش می‌دهند و انتقال الکترون از آند به کاتد را مشکل‌تر می‌کنند علاوه بر این، این نمک‌ها خاصیت خود ترمیم‌شوندگی نیز دارند.

به‌طوری که این سازوکار در سریم به دلیل داشتن فرآیند اکسیداسیون بیشتر به چشم می‌خورد. اساس این سازوکار به این صورت است که سریم به دو صورت +۳ و +۴ اکسید می‌شود به طوری که اکسید +۳ نامحلول و +۴ نیمه محلول است. حضور Ce<sup>3+</sup> در فیلم اکسیدی هنگامی که واکنش کاتدی در حال انجام است باعث می‌شود که سریم +۳ به سریم +۴ تبدیل شود در نتیجه سریم +۴ هنگامی که پوشش و فلز در حال خورده شدن است به سریم +۳ کاهش می‌یابد که این یون یک لایه اکسید/هیدروکسید تشکیل می‌دهد که باعث حفاظت از پوشش و فلز می‌شود. به عبارت دیگر حضور سریم (IV) به شکل Ce(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> در محلول سیلان و در نتیجه اکسید شدن، به صورت Ce(OH)<sub>3</sub> در یک محیط قلیایی و بعد تبدیل شدن به



شکل ۱۱- نمودار پوربه سریم [۲۸].

<sup>2</sup> Buchheit

<sup>1</sup> Crack

## ۵- نتیجه‌گیری

نمک‌ها سریم به دلیل فرآیند اکسیداسیون و تبدیل  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  علاوه بر این که به‌عنوان یک بازدارنده کاتدی عمل کرده و در مناطق کاتدی رسوب کرده یک فیلم اکسیدی تشکیل می‌دهد که این باعث افزایش عمر پوشش و کاهش نرخ خوردگی می‌شود. علاوه بر این تجمع این یون‌ها در فیلم باعث خاصیت خودترمیم‌شوندگی پوشش می‌شود. در سال‌های اخیر محققان از این خاصیت سریم برای بهبود خواص مقاومت به خوردگی پوشش‌های از آن استفاده کردند. می‌توان گفت فیلم حاصل از پوشش‌های سیلانی و نمک‌های کمیاب حاکی دارای میکرو ترک‌ها و خلل و فرج‌هایی است که برای بهبود آن می‌توان از پوشش‌های سیلانی به همراه نمک‌های کمیاب حاکی استفاده کرد. که پوشش‌های سیلانی باعث بهبود چسبندگی و نمک‌های کمیاب حاکی باعث پر کردن میکرو ترک‌ها و حفرات می‌شوند.

تلاش‌های زیادی برای یافتن جایگزینی مناسب برای پوشش‌های تبدیلی کروماته به علت سرطان‌زا بودن آنها انجام گرفته است و در سال‌های اخیر نیز پوشش‌های سیلانی جایگزین این پوشش‌ها شده‌اند. سیلان به علت ساختار هیبریدی-آلی مناسب خود به‌عنوان عامل اتصال عرضی بین پوشش آلی و سطح فلزی عمل می‌کند. از مزایای این پوشش‌ها می‌توان به چسبندگی بالا، افزایش مقاومت به خوردگی سطح، افزایش خواص سدکنندگی پوشش و دوست‌دار محیط زیست بودن این پوشش‌ها اشاره کرد. از دیگر جایگزین‌های مناسب برای پوشش‌های کروماته می‌توان به نمک‌های کمیاب حاکی را اشاره کرد. این نمک‌ها می‌توانند با مسدود کردن نقاط آندی و یا کاتدی به‌عنوان بازدارنده عمل کنند. در میان این

## ۶- مراجع

1. M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor, A. M. P. Simões, "Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel", *Electrochimica Acta*, 49, 2927-2935, **2004**.
2. M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, "Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel", *Prog. Org. Coat.*, 43, 274-281, **2001**.
3. M. F. Montemora, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, "Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation", *Prog. Org. Coat.*, 44, 111-120, **2002**.
4. 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, 276-284, **2005**.
5. M. F. Montemor, W. Trabelsi, M. Zheludevich, M. G. S. Ferreira, "Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates", *Prog. Org. Coat.*, 57, 67-77, **2006**.
6. W. Trabelsi, P. Cecilio, M. G. S. Ferreira, K. Yasakau, M. L. Zheludevich, M. F. Montemor, "Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates", *Prog. Org. Coat.*, 59, 214-223, **2007**.
7. N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi, "Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor", *Prog. Org. Coat.*, 69, 384-391, **2010**.
8. P. Tianlan, M. Ruilin, "Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel", *J. Rare Earths*, 27, 159, **2009**.
9. X. Wei, M. Ruilin, M. Chang, P. Tianlan, "Study on corrosion resistance of the BTESPT silane cooperating with rare earth cerium on the surface of aluminum-tube", *J. Rare Earths*, 28, 117, **2010**.
10. Phanasgaonkar, V. S. Raja, "Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel", *Surf. Coat. Technol.*, 203, 2260-2271, **2009**.
11. N. C. Rosero-Navarro, P. Figiel, R. Jedrzejewski, A. Biedunkiewicz, Y. Castro, M. Aparicio, S. A. Pellice, A. Dura'n, "Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 54, 301-311, **2010**.
12. M. K. Chaudhury, T. M. Gentle, E. P. Plueddemann, "Addhision mechanism of polyvinyl chloride to silane primed metal surfaces", *J. Addhision Sci. Tech.*, 1, 29-38, **1987**.
13. B. Naderi-Zand, M. Mahdavian, "Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum", *Surf. Coat. Technol.*, 203, 1677-1681, **2009**.
14. J. M. Hu, L. Liu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, "Effects of electrodeposition potential on the corrosion properties of bis-1,2-[triethoxysilyl] ethane films on aluminum alloy", *Electrochimica Acta*, 51, 3944-3949, **2006**.
15. D. Zhu, W. J. van Ooij, "Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane", *Prog. Org. Coat.*, 49, 42-53, **2004**.
16. L. Shapiro, S. Marx, D. Mandler, "Preparation and characterization of ultra-thin sol-gel films", *Thin Solid Films*, 515, 4624-4628, **2007**.
17. J. M. Hu, L. Liu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, "Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection", *Prog. Org. Coat.*, 58, 265-271, **2007**.
18. L. Liu, J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao, "Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation", *Electrochimica Acta*, 52, 538-545, **2006**.
19. T. L. Metroke, J. S. Gandhi, A. Apblett, "Corrosion resistance properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy", *Prog. Org. Coat.*, 50, 231-246, **2004**.
20. G. Pan, D. W. Schaefer, W. J. van Ooij, M. S. Kent, J. Majewski, H. Yim, "Morphology and water resistance of mixed silane films of bis[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine", *Thin Solid Films*, 515, 2771-2780, **2006**.
21. Chun-Hui Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. Wiley., 592, **2010**.
22. J. B. Bajat, V. B. Miskovic-Stankovic, Z. Kacarevic-Popovic, "Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane", *Corros. Sci.*, 50, 2078-2084, **2008**.
23. T. L. Metroke, A. Apblett, "Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminum alloy", *Prog. Org. Coat.*, 51, 36-46, **2004**.
24. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, M. Fedel, "Integrated electrochemical approach for the investigation of silane pre-treatments for painting copper", *Prog. Org. Coat.*, 63, 338-344, **2008**.
25. B. Chico, J. C. Galvan, D. Fuente, M. Morcillo, "Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates", *Prog. Org. Coat.*, 60, 45, **2007**.
26. 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, 118-128, **2009**.
- 27.V. Moutarlier, B. Neveu, M. P. Gigandet, "Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors", *Surf. Coat. Technol.*, 202, 2052-2058, **2008**.
- 28.M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, "Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy", *Electrochim. Acta*, 52, 7486-7995, **2007**.
- 29.R. G. Buchheit, S. B. Mamidipally, P. Schmutz, H. Guan, "Active Corrosion Protection in Ce-ModifiedHydrotalcite Conversion Coatings", *Corros.*, 58, 3, **2002**.