

# بررسی عوامل موثر بر روی مقاومت در برابر خوردگی لایه مرکاپتو سیلان توسط روش EIS

احمد رضوانی بروجنی<sup>i</sup>، محسن محسنی<sup>ii</sup>، محمد رضا محمدزاده عطار<sup>iii</sup>

چکیده

هدف این تحقیق بررسی عوامل موثر بر مقاومت در برابر خوردگی لایه پلیمر آلی معدنی مرکاپتو سیلانی بر روی زمینه فولاد نرم با آزمون EIS می‌باشد. pH، طبیعت و غلظت وزنی، نسبت مولی و دما از مهمترین عواملی می‌باشند که در این تحقیق بررسی گردیدند. مشخص شد که نوع آماده سازی سطح، pH و نوع خشک شدن لایه سیلانی (حرارت دهنده لایه سیلان) به ترتیب بیشترین اثر را بر روی مقاومت لایه سیلان دارا بوده‌اند و غلظت محلول و میزان زمان ماندگاری محلول کمترین اثر را بر روی میزان مقاومت پوشش دارد. با کاهش pH محلول سیلان به سمت pH های اسیدی و کمتر از ۶ مقاومت به خوردگی پوشش بدلیل تشکیل پیوند سیلوکسانی پراپیلم سیلان با زمینه افزایش می‌یابد. همچنین حرارت دهنده لایه سیلانی مقاومت پوشش را در برابر خوردگی افزایش می‌دهد ولی پس از ۳۰ دقیقه حرارت دهنده در ۱۰۰ درجه سانتیگراد، شبی افزایش مقاومت کم می‌شود. دلیل این امر به پیشی گرفتن واکنش تراکم سیلان با خود به جای واکنش با سطح نسبت داده می‌شود.

## کلمات کلیدی

بهبود دهنده‌های چسبندگی سیلانی، مرکاپتو سیلان، فولاد نرم، مقاومت در برابر خوردگی، EIS

## An Investigation of Effective Parameters on Corrosion Resistance of Mercaptosilane using EIS method

A. Rezvani, M. Mohseni, M. Attar

### ABSTRACT

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) has been conducted to investigate the corrosion resistance of the Mercapto silane primer that has been coated on the mild steel. Characteristics of the silane layer depends on the condensation and hydrolysis reactions rate including pH, temperature, reaction time, reagent concentration, nature and aging of solution, molar ratio, and drying. To study the effect of these factors, the design of experiment by means of mix Taguchi method was performed. Results revealed that surface treatment method, pH and drying of the silane layer are the most effective factors on the corrosion resistance of the silane layer. The resistane of the coating was improved as pH increased. Annealing of the silane layer also shown results in better corrosion resistance.

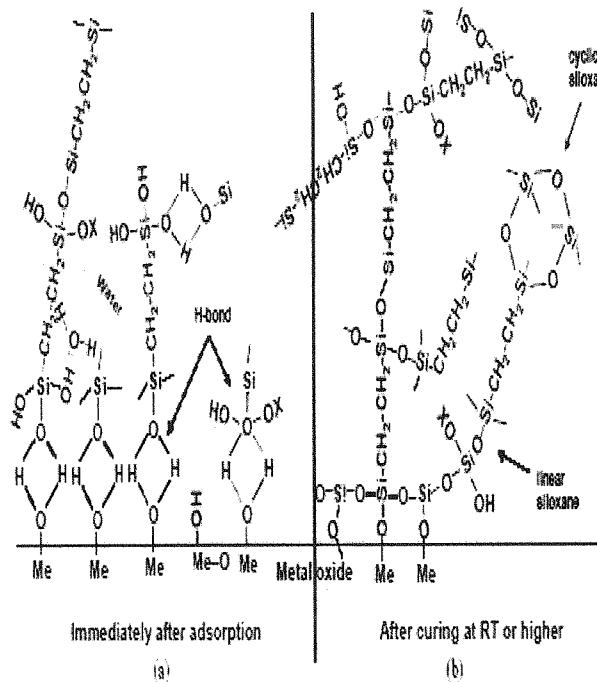
### KEYWORDS

Silane adhesion promoter, Mercapto silane, Mild steel, Corrosion resistance, EIS

<sup>i</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی پلیمر Email: Ahmadrezvani59@yahoo.com

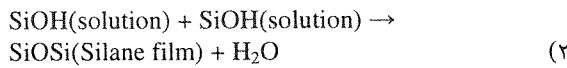
<sup>ii</sup> عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر- دانشکده مهندسی پلیمر Email: mmohseni@aut.ac.ir

<sup>iii</sup> عضو هیأت علمی دانشگاه صنعتی امیر کبیر- دانشکده مهندسی پلیمر Email: attar@aut.ac.ir



شكل (۱): پیوند دهی سیلانها به سطح فلز به طور شماتیک [۱۲]

یا پلیکه گروههای SiOH اضافی جذب شده روی سطح فلز خودشان متراکم می‌شوند و تشکیل فیلم پلیلوکسانی (SiOSi) می‌دهند.



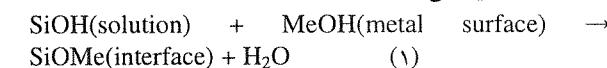
علت پیوند عالی فیلم سیلانی به روی سطح فلز نیز همین یوندهای SiOSi و SiOMe ذکر شده است (شکل ۲). همچنین با تزریق ایش تعداد گروههای هیدرولیز شونده (OR) مانند بیس سیلانه‌امانتد bis - sulfur silane یا BTSE کارایی در محافظت ر برابر خودگی لایه سیلانی افزایش یابد [۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸] که بدلیل افزایش احتمال واکنش اسیطع و ایجاد فصل مشترک بسیار چگالتور و متراکمتر است.

علاوه بر کارایی ضد خوردگی بالا، علت دیگر استفاده از ییلهای سیلانی خواص مکانیکی این فیلمها می‌باشد. فیلمهای سیلانی روی فلزات، توانایی مقاومت در برابر آسیب‌های مکانیکی ماضی از ضربه، خراش و سایش را دارد[۱۷]. مشخصات و خواص لایه سیلانی وابسته به عواملی است که بر روی سرعت اکنشاهی هیدرولیز و تراکم تاثیر می‌گذارند. برای مثال، می‌توان به pH، دما و زمان واکنش، غلظت واکنشگرها، طبیعت و لطفت کاتالیست، نسبت مولی، زمان و درجه حرارت، ماندگاری خشک شدن اشاره کرد. از میان عوامل ذکر شده pH، طبیعت غلظت، نسبت مولی و دما از مهمترین عوامل می‌باشند. در این

به منظور حفظ چسبندگی و بالا بردن مقاومت در برابر خوردگی فلزات می توان از پلیمرهای آلی - معدنی بهبود دهنده چسبندگی پایه سیلانی، به دلیل قابلیت حفظ چسبندگی در رطوبت استفاده کرد.

در سالهای اخیر تحقیق بر روی فیلمهای نانومتری تشکیل شده از مواد بر پایه سیلانی به عنوان مواد شیمیایی سازگار با محیط، به خاطر داشتن مقاومت در برابر خوردگی بسیار خوب علاوه بر افزایش چسبندگی عالی رنگ بر روی زمینه، به عنوان جایگزینی برای دیگر آماده‌سازی‌های موجود( به خصوص کروماته)، رو به افزایش است [۷],[۸],[۹],[۱۰],[۱۱]. به منظور افزایش چسبندگی پوشش‌های آلی بر روی زمینه‌های معدنی یا فلزی سیلان می‌تواند به عنوان پرایمر یا به صورت افزودنی درون روکش بکارگرفته شود. سیلانها به عنوان یک گروه سازگار با محیط زیست، به طور قابل قبولی می‌توانند سطح فلز را برای ۶ سال در برابر خوردگی محافظت کنند و به عنوان پیش آماده سازی قبل از اعمال پوشش عمل نماید[۱۲]. ضخامت لایه سیلانی از محلول ۵٪ سیلان حدود nm ۴۰۰-۲۰۰ واژ محلول ۲٪ سیلانی ۱۰۰ nm گزارش شده است. این لایه نازک در زیر روکش‌های اپوکسی یا پلی‌پورتان، پلی‌استر، اکریلیک، نشان داده است که می‌تواند تاخیر انداندارنده خود را بگ‌مناسی محسوب گردید[۱۳],[۱۴],[۱۵],[۱۶]

تری الکوکسی سیلانها با فرمول عمومی  $R^3\text{Si}(\text{OR}_3)_2$  می‌باشند که  $R$  نشانگر عاملیت آلوی و  $\text{OR}_3$  گروه آلكوکسی با قابلیت هیدرولیز شدن است. در دهه گذشته مطالعات زیادی بر روی مکانیزم چسبندگی این سیلانها بطور گستردۀ انجام شده است [۱۰، ۱۱]. بر طبق این تئوریها با یک توافق عمومی مکانیزم پیوند دهی سیلانها به سطح فلز به طور شماتیک واکنش شیمیایی با سطح است (شکل ۲). همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است، زمانی که یک فلز داخل یک محلول رقیق سیلانی (۵-۲٪) می‌شود گروههای سیلانول ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) به طور خود به خود از طریق پیوندهای هیدروژنی روی سطح فلز جذب می‌شوند. هنگام خشک شدن دو نوع واکنش تراکمی در ناحیه فصل مشترک روی می‌دهد؛ گروههای سیلانول از محلول سیلان با هیدروکسیلهای فلزی از سطح اکسید فلزی واکنش داده و پیوندهای کوالانسی متالو سیلوکسان ( $\text{MeOSi}$ ) را مطابق با انتشار آتشکار نمود.



پایداری محلولها طی زمان بررسی شد. نتیجتاً از حلال اتانول به آب با نسبت ۹۵:۵ به خاطر پایداری بالای آن استفاده گردید. در واقع با بالا رفتن درصد آب در سیستم به علت افزایش سرعت هیدرولیز سیلانها و نیز افزایش امکان انجام واکنشهای تراکمی سیلانولها با یکدیگر و با آب، رسوب سریعتر تشکیل شده و محلول کدر می‌گردد. جهت تعیین محدوده pH پایداری محلول مرکاپتو سیلان، محلولهای ۲، ۳/۵ و ۵ درصد مرکاپتو سیلان در pH های ۲، ۶، ۷ و ۹ تهیه شد (pH با محلول های بافر کالبیره گردید و دقت آن  $\pm 0.1$  بود). مشاهده گردید که با بالاتر رفتن pH، محلول سیلان شروع به کدر شدن می‌کند به طوری که وقتی میزان pH به ۹ برسد به سرعت محلول شیری رنگ می‌شود (pH طبیعی محلول مرکاپتو سیلان برابر ۶ است). در واقع به علت حضور گروه اسیدی SH در سیستم با قلایایی شدن محلول سیلانولها با تشکیل نمک رسوب کرده و باعث کدر شدن محلول می‌شوند.

متغیرها و سطوح مطابق جدول ۱ انتخاب شدند و به وسیله نرم افزار Minitab به روش تاگوچی میکس مطابق ماتریس L16 طراحی آزمایش انجام شد. به منظور شستشوی اسیدی، ورقه‌های فلزی به مدت ۱۵۰ ثانیه در محلول اسید هیدرو کلریک ۲۰٪ با تکان دادن مداوم قرار گرفتند و برای شستشوی حلالی نیز با استن و اتانول ۲ بار شستشو انجام شد تا هیچ گونه آلودگی بر روی سطح باقی نماند. محلولهای سیلانی نیز پس از تهیه طبق شرایط جدول، به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی همzedه شدند. پس از آماده سازی سطح و محلولهای سیلان، ورقه‌های فلزی، اعمال لایه سیلانی به روش غوطه‌وری و تحت سرعت ثابت ۱ mm/min اعمال لایه سیلان انجام شد پس از تهیه نمونه‌ها به منظور انجام آزمون EIS سطح نمونه‌ها بجز یک مساحت  $1\text{ cm}^2$  با محلوت موم و رزین کلو孚ونی پوشانده شد و نمونه‌ها برای مدت ۱۵ دقیقه در محلول ۳/۵٪ NaCl غوطه‌ور شده و سپس آزمون EIS انجام شد.

### ۳- نتایج

برای هر نمونه ۳ بار تکرار در نظر گرفته شد که نتایج میانگین آن در جدول ۲ آورده شده است. نتایج مقاومت لایه سیلانی که با نرم افزار Minitab تحلیل و در شکل ۴ آورده شده است. در جدول ۴ نیز آنالیز واریانس نتایج نشان داده شده است.

تحقیق هدف بررسی اثرات عوامل موثر بر مقاومت به خوردگی لایه پلیمری آلی معدنی بر پایه مرکاپتو سیلان بر روی زمینه فولاد نرم با استفاده از آزمون EIS می‌باشد.

## ۲- مواد مصرفی و روش آزمایشها

مواد مورد استفاده:

۱- سیلان: گاما-مرکاپتو پروپیل تری متوكسی سیلان با خلوص ۹۹/۹ درصد، ساخت شرکت GE SPECIAL MATERIAL SILQUEST A-189.

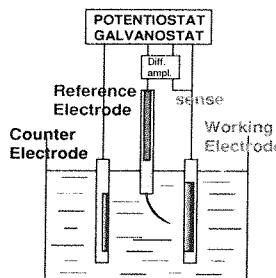
۲- ورقه‌های فلزی: فولاد نرم به ابعاد  $7 \times 14\text{ cm}$  و ضخامت  $0.8\text{ mm}$ .

۳- اتانول، استن، اسید هیدروکلریک، Merck از نوع آزمایشگاهی ساخت شرکت.

۴- موم ورزین کلو孚ونی با نسبت ۱/۲ به  $3\text{ NaCl}$  صنعتی. دستگاه مورد استفاده در آزمون EIS دستگاه Gill AUTOLAB G12 (ACM Instrument)

شرکت AUTOLAB شامل تجهیزات: الکترود مرجع (RE) - از نوع Ag/AgCl (3N KCl) الکترود کمکی (AE) از جنس پلاتین با سطح  $1\text{ cm}^2$ . سیم رابط جهت برقراری اتصال الکتریکی و سل. سه دهانه. تحلیل نتایج نیز با دستگاه FRA یا Response Analyser) انجام شد.

در شکل ۲ به طور نموداری نحوه قرار گرفتن الکترودهای کمکی و مرجع و نمونه نشان داده شده است.



شکل (۲): نحوه قرار گرفتن الکترودهای کمکی و مرجع و نمونه

تهیه نمونه‌ها:

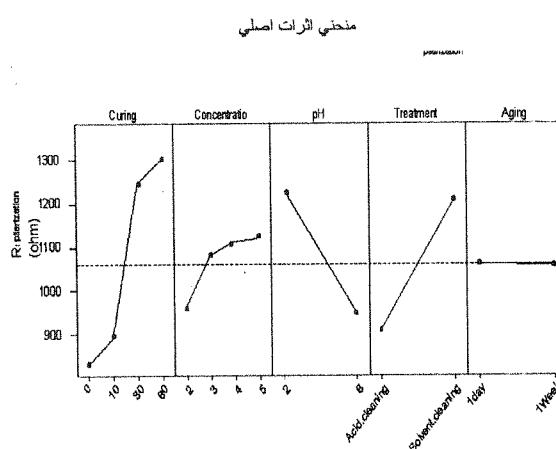
همانطور که گفته شد عوامل موثر بر روی خواص لایه سیلانی عبارتند از pH، دما، زمان واکنش، غلظت واکنشگرهای طبیعت و غلظت کاتالیست، درجه حرارت، ماندگاری، خشک شدن و نوع زمینه [۲۰، ۲۱، ۱۸، ۱۹]. در ابتدا برای تعیین نوع حلال پایداری محلولهای ۲، ۳/۵ و ۵ درصد مرکاپتو سیلان در حلالهای اتانول-آب مقدار با نسبت ۴:۱، اتانول-آب با نسبت به ۹۵:۵، استن به آب ۴:۱، MEK به آب ۴:۱ و MEK خالص تهیه و

## ۴- بحث

با توجه به نتایج بدست آمده در روند تغییرات مقاومت پوشش، مشخص شد که نوع آماده سازی سطح، pH و نوع خشک شدن لایه سیلانی (حرارت دهنده سیلان) به ترتیب بیشترین اثر را بر روی مقاومت لایه سیلان دارا بوده‌اند و غلظت محلول و میزان زمان ماندگاری محلول کمترین اثر را بر روی میزان مقاومت پوشش دارا بوده و به عبارت دیگر اثر معناداری ندارند.

جدول ۳: نتایج آزمون EIS سطح لایه سیلانی تهیه شده روش تاگوچی

	Log(Cdl) (F/cm²)	مقاطومت پلاوریزاسیون (اهم)
۱	-4.303	800.00
۲	-4.558	1270.00
۳	-4.021	560.00
۴	-4.403	700.00
۵	-3.795	1000.00
۶	-3.652	593.00
۷	-4.288	715.75
۸	-4.464	1278.00
۹	-4.0765	726.00
۱۰	-4.395	1612.66
۱۱	-4.302	1165.00
۱۲	-4.591	1100.00
۱۳	-3.823	1313.00
۱۴	-3.971	855.00
۱۵	-4.338	1768.00
۱۶	-3.977	1500.00



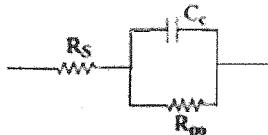
شکل (۳): نتایج آزمون EIS سطح لایه سیلانی تهیه شده روش تاگوچی

جدول ۱: متغیرها و سطوح آن

متغیر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴	سطح ۵
غلظت	٪ وزنی ۵	٪ وزنی ۴	٪ وزنی ۳	٪ وزنی ۲	
ترکیب					
سیلان					
محلول					
pH محلول	-	-	(ختنی) ۶ (اسیدی)	۶	
زمان	-	-	۱ هفته	۱ روز	
ماندگاری محلول	-	-			
خشک شدن لایه سیلان	۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت در دمای محیط	۳۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت در دمای محیط	۱۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و ۲۴ ساعت در دمای محیط	۲۴ ساعت در دمای محیط	خشک شدن لایه سیلان
آماده سازی سطح	حلال شویی	حلال شویی	اسید شویی	اسید شویی	۵

جدول ۲: نمونه های تهیه شده به روش طراحی آزمایش تاگوچی

مدت ماندگاری	آماده سازی	pH	غلظت	نحوه پخت	
۱ روز	حلال شویی	۲	۲	رمای محیط	۱
۱ روز	حلال شویی	۲	۳	رمای محیط	۲
۱ هفت	اسید شویی	۶	۴	رمای محیط	۳
۱ هفت	اسید شویی	۶	۵	رمای محیط	۴
۱ هفت	اسید شویی	۶	۲	۱۰ min at 100°C	۵
۱ هفت	اسید شویی	۶	۲	۱۰ min at 100°C	۶
۱ روز	حلال شویی	۶	۳	۱۰ min at 100°C	۷
۱ روز	حلال شویی	۶	۴	۱۰ min at 100°C	۸
۱ هفت	حلال شویی	۶	۵	۱۰ min at 100°C	۹
۱ هفت	حلال شویی	۶	۲	۳۰ min at 100°C	۱۰
۱ هفت	حلال شویی	۶	۳	۳۰ min at 100°C	۱۱
۱ روز	اسید شویی	۶	۲	۳۰ min at 100°C	۱۲
۱ روز	اسید شویی	۶	۲	۶۰ min at 100°C	۱۳
۱ روز	اسید شویی	۶	۳	۶۰ min at 100°C	۱۴
۱ هفت	حلال شویی	۶	۴	۶۰ min at 100°C	۱۵
۱ هفت	حلال شویی	۶	۵	۶۰ min at 100°C	۱۶



شکل (۴): مدار معادل برای لایه سیلانی

اثر حرارت دهی لایه سیلانی (Curing):

با حرارت دهی لایه سیلانی هنگام خشک شدن در واقع با انرژی دادن به سیلانولهای روی سطح به انجام واکنشهای تراکمی در لایه سیلانی کمک می‌شود و در نتیجه تعداد سیلانولهای بیشتری با هم و یا با زمینه واکنش داده و در صد سیلوکسان (Si-O-Si) همچنین (Si-O-Fe) در لایه سیلانی افزایش می‌یابد. وجود پیوندهای سیلوکسانی بازمینه و با پیشساز اولیه با روش‌های آنالیز سطحی نظری FTIR-ATR به اثبات رسیده است [۲۱]. با توجه به اینکه نقطه ایزوکتریک زمینه بکاررفته در این تحقیق حدود ۸/۵ می‌باشد، بنابراین در بالای نقطه ایزوکتریک، سطح دارای بار منفی است و امکان جذب گروههای عاملی سیلان بر روی سطح فلز کم می‌گردد. در حالیکه در زیر نقطه ایزوکتریک سطح دارای بار مثبت می‌شود. در نتیجه تشکیل پیوندهای Si-O-Fe افزایش می‌یابد. با کاهش pH، واکنشهای هیدرولیز سیلان در محلول و تشکیل سیلانول‌ها بیشتر انجام شده و در نتیجه گروههای سیلانول (Si-OH) بیشتری داخل محلول بوجود می‌آید. همچنین به خاطر این که pH نقطه ایزوکتریک سطح اکسید آهن حدود ۸/۵ است و در هر دو میزان pH برابر ۲ و pH برابر ۶ زیر نقطه ایزوکتریک قرار داشته و در نتیجه سطح اکسید آهن بخارج جذب پروتون دارای بار کتریکی مثبت است و با کاهش pH میزان بارهای مثبت روی سطح افزایش می‌یابد. پس با کاهش pH هیدرولیز سیلان در محلول و تشکیل گروههای سیلانول بیشتر شده و هم امکان جذب سیلان روی بیشتر می‌گردد. همچنین با کاهش pH امکان تشکیل پیوند Si-O-Fe در اثر واکنش OH-های محلول و Fe-OH های روی سطح، افزایش می‌یابد که این عوامل باعث می‌شوند که در میزان pH برابر ۲ فیلم سیلانی قویتر، ضخیمتر و با پیوندهای کوالانسی بیشتری تشکیل گردد [۲۱، ۲۲]. با توجه به ساختار سیلوکسان با افزایش درصد پیوندهای سیلوکسان، در اثر چگال تر شدن لایه سیلان، نفوذ آب و یونها از لایه سیلانی کاهش می‌یابد و در نتیجه نفوذ آب به زمینه و ایجاد واکنشهای کاتدی و آندی روی سطح فولاد نرم و ایجاد خوردگی با تأخیر بیشتری انجام می‌گیرد. افزایش مقاومت به خوردگی پوشش در حضور لایه سیلانی با مشاهدات اندازه گیری چسبندگی به روش آزمون pull-off تاکیدی است بر نقش لایه مرکاپتوسیلان بر افزایش

با توجه به نتایج مشاهده شده می‌توان مدار معادل پوشش را مطابق  $R_{p_0}C_c$  در نظر گرفت (شکل ۴). به عبارت دیگر اثر حضور لایه سیلانی روی سطح با مقاومت پلاریزاسیون به عنوان مقاومت کل برسی می‌گردد. با کاهش pH، مقاومت پوشش افزایش یافته است. دلیل اصلی این پدیده افزایش میزان هیدرولیز pH های کم (اسیدی) و کاهش میزان تراکم می‌باشد. عملکرد سیلان به عنوان پرایمر ناشی از هیدرولیز گروههای آلكوكسی و تراکم آنها با سطح و با دیگر گروههای سیلانول است. در pH اسیدی این پدیده کمتر اتفاق می‌افتد [۲۱].

جدول ۴: آنالیزواریانس مقاومت پلاریزاسیون

	DF	Seq ss	F	P
مدت ماندگاری	۱	۸۶	-	.۰/۹۸۱
آماده سازی	۱	۲۵۵۲۲۸	۲/۵۱	.۰/۰۶۴
pH	۱	۱۲۸۸۰۷	-.۹۱	.۰/۰۷۷
غلظت	۲	۷۱۰۵۹	-.۱۷	.۰/۹۱۵
پخت	۲	۷۰۴۳۷۴	۱/۶۶	.۰/۰۷۴
خطا	۵	۸۴۹۸۶۷	-	-
مجموع	۱۵	۲۱۰۹۵۲۲	-	-

حرارت دهی لایه سیلانی مقاومت آن را در برابر خوردگی افزایش می‌دهد ولی پس از ۳۰ دقیقه حرارت دهی در ۱۰۰ درجه سانتیگراد، شبی افزایش مقاومت کم می‌شود. با حرارت دهی لایه سیلانی که بصورت پرایمر اعمال شده است موجب تراکم بیشتر آن با خودشده و واکنش آن با سطح را کم می‌نماید [۱۷]. نتیجه این عمل کاهش انرژی سطحی به دلیل تشکیل یک ترکیب سیلوکسانی روی سطح می‌باشد. واکنش سیلان با سطح در شرایط هیدرولیز و تراکم مناسب منجر به افزایش انرژی سطحی و بالا بردن استحکام پوشش از طریق ایجاد پیوندهای سیلوکسانی در داخل پوشش می‌گردد [۲۱]. این پدیده سازوکار اصلی افزایش چسبندگی این ترکیبات تلقی می‌گردد. افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها را می‌توان به افزایش چسبندگی ناشی از برقراری اتصال مستحکم تر به سطح قلمداد نمود. با آماده سازی سطح به روش شستشوی اسیدی، مقاومت به خوردگی نسبت به نمونه‌های شستشو شده به روش حلالی کاهش می‌یابد.

با افزایش غلظت سیلان مقاومت لایه سیلانی قدری افزایش می‌یابد ولی این افزایش قابل توجه نیست و با توجه به جدول ۴ غلظت و زمان ماندگاری اثر معنا داری روی مقاومت در برابر خوردگی لایه سیلانی ندارد.

عملکرد پوشش در حضور این لایه [۲۲].

### اثر آماده سازی سطح

با شستشوی اسیدی سطح فولاد نرم و برداشت لایه اکسید آهن روی سطح مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد. احتمال دارد با برداشته شدن این لایه در اثر افت مقاومت سطح مقاومت کل نیز کاهش یافته باشد. همچنین ممکن است که بدلیل تغییر اکسید آهن سطح در اثر برداشت لایه‌های سست و  $\text{FeO}$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Si}-\text{OH}$  و تشکیل گروه‌های سیلانول تازه روی سطح، واکنش  $\text{Fe}-\text{OH}$  و  $\text{Si}-\text{OH}$  و تشکیل  $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$  افزایش یافته ولی باعث کاهش واکنش‌های تراکمی بین سیلانولها و تشکیل پیوندهای  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  در فیلم سیلانی شده و در نتیجه آن مقاومت کل کاهش یافته باشد.

با افزایش غلظت، مقاومت لایه سیلانی کمی افزایش می‌یابد ولی این افزایش قابل توجه نبوده و اثر معنا داری روی اختلاف فاز و مقاومت ندارد. در مورد زمان ماندگاری محلول نیز عدم اختلاف نمونه‌ها مشهودتر بوده و زمان ماندگاری محلول بر روی مقاومت پلاریزاسیون تقریباً بی اثر است.

### ۵- نتیجه گیری کلی :

- گروه‌های سیلانول ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) بیشتری داخل محلول وجود دارد.
- ۸- با توجه به اینکه در هر دو میزان  $\text{pH}$  عو ۲ زیر نقطه ایزو الکتریک قرار داشته و در نتیجه سطح اکسید آهن بخارج جذب پروتون مثبت است و این مثبت بودن با کاهش  $\text{pH}$  افزایش می‌یابد. پس با کاهش  $\text{pH}$  هم هیدرولیز سیلان در محلول و تشکیل گروه‌های سیلانول بیشتر شده و هم امکان جذب سیلان روی بیشتر می‌گردد.
- ۹- با کاهش  $\text{pH}$  امکان تشکیل پیوند  $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$  در اثر واکنش  $\text{Si}-\text{OH}$  های محلول و  $\text{Fe}-\text{OH}$  های روی سطح، افزایش می‌یابد که این عوامل باعث می‌شوند که در میزان  $\text{pH}$  برابر ۲، فیلم سیلانی قویتر، ضخیمتر و با پیوندهای کوالانسی بیشتری تشکیل گردد.
- ### ۶- مراجع
- [۱] Van Ooij ,W.J.; Child, T.F; *Chemtech* 28 (1998) 26.
- [۲] Subramanian, V.; *Ph.D. Dissertation*, Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 1999.
- [۳] Sundararajan, G.P.; *M.S. Thesis*, Department of Materials Science, 1999 and Engineering, University of Cincinnati, 2000.
- [۴] Van Ooij, W.J.; Zhu, D.; Sundararajan, G.P.; Jayaseelan, S.K.; Fu, Y.; Teredesai, N.; *Surface Eng.* 16, p.p 386, 2000.
- [۵] Van Ooij, W.J.; Zhu, D.; *Corrosion* 157,p.p 413 2001.
- [۶] Petrunin, M.A.; Nazarov, A.P. Mikhailovski, Yu. N.; *Journal of. Electrochemical Soc.* 143,p.p 251, 1999.
- [۷] Beccaria, A.M.; Chiaruttini, L.; *Corrosion Science*. 41 , p.p 885, 1999.
- [۸] Underhill, P.R.; Duquesnay, D.L.; Mittal, K.L.; (Eds.), *Silanes and Other Coupling Agents*, vol. 2, VSP, Utrecht, p.p 149, 2000.
- [۹] Pluedemann, E.P.; "Silane Coupling Agents", 2nd ed., Plenum Press, New York, 1991.
- [۱۰] Mittal, K.L.; (Ed.), "Silanes and Other Coupling Agents", VSP, Utrecht, 1992.
- [۱۱] K.L. Mittal (Ed.), *Silanes and Other Coupling Agents*, vol. 2, VSP.Utrecht, 2000.
- [۱۲] D. Zhu, W.J. Van Ooij, *Corrosion Science.*, 2177,2003.
- [۱۳] Zhu, D.; Van Ooij, W.J.; *Journal of. Adhesion . Science & Technology*. 16, p.p 1235, 2002.
- [۱۴] Osterholtz, F.D.; Pohl, E.R.; *Journal of. Adhesion . Science & Technology*. 6 ,p.p 127, 1992.

- ۱- مدار معادل پوشش سیلانی  $R(\text{QR})$  بود. به عبارت دیگر اثر حضور لایه سیلانی روی سطح با مقاومت پلاریزاسیون به عنوان مقاومت کل بررسی می‌گردد.
- ۲- با کاهش  $\text{pH}$  محلول سیلان مقاومت لایه سیلان افزایش یافته است.
- ۳- حرارت دهی لایه سیلانی مقاومت آن را در برابر خوردگی افزایش می‌دهد ولی پس از ۳۰ دقیقه حرارت دهی در ۱۰۰ درجه سانتیگراد، شب افزایش مقاومت کم می‌شود.
- ۴- با آماده سازی سطح به روش شستشوی اسیدی، مقاومت نسبت به نمونه‌های شستشو شده به روش حالی کاهش می‌یابد.
- ۵- با افزایش غلظت مقاومت لایه سیلانی قدری افزایش می‌یابد ولی این افزایش قابل توجه نیست و اثر معنادار ندارد.
- ۶- غلظت و زمان مانگاری اثر معنا داری روی مقاومت در برابر خوردگی لایه سیلانی ندارد.
- ۷- با کاهش  $\text{pH}$ ، واکنش‌های هیدرولیز سیلان در محلول و تشکیل سیلانولها بیشتر انجام شده و در نتیجه

- Oliver, W.C.; Pharr, G.M.; *Journal of Material. Res.* 7 [۱۵] p.1564, 1992.
- Parkhill, R.L.; Knobbe, E.T.; Donley, M.S.; *Progress in Organic . Coating*. 41,p.p261, 2001. [۱۶]
- Owens, D.K.; Wendt, R.C.; *J. Appl. Polym. Sci.* 13 , [۱۷] p.p 1740, 1969.
- Franquet, A.; Pen, C.Le.; Terryn, H.; Vereecken, J.; [۱۸] *Electrochemical Acta* 48 ,2003.
- Khramv, A.N.; Balbyshev, V.N .;*Progress in Organic Coating* , 47, 2003. [۱۹]
- Zhu, D.Q.; Van Ooij, W.J.; *Journal of. Adhesion . Science & Technology* 16 ,2002. [۲۰]
- Mohseni, M.; Mirabedini, M.; Hashemi, M.; ThompsonG.E.; *Progress in Organic Coatings* 57, [۲۱] 307–313,2006.
- Rezvani, A.; *M.Sc Thesis*, Amirkabir University of Technology, 2006. [۲۲]