



## بررسی تأثیر لایه پوششی کروم بر سطح ورق قلع اندود جهت بهبود مقاومت به خوردگی

محمد رضا یزدانی<sup>۱\*</sup>، ایمان ریسی<sup>۲</sup>، سید محمد مشکوات السادات<sup>۳</sup>، حسین هادی<sup>۴\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد مهندسی مواد، شرکت صنایع فولاد تان آور آسیا، ایران.

<sup>۲</sup> کارشناس مهندسی مکانیک، شرکت صنایع فولاد تان آور آسیا، ایران.

### چکیده

امروزه بیشترین کاربرد ورق قلع اندود در صنایع مختلف بسته بندی و بخصوص بسته بندی مواد غذایی است، به همین دلیل مقاومت به خوردگی ورق های قلع اندود، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. یکی از راه های افزایش مقاومت به خوردگی این ورق ها پوشش دادن فیلم نازکی از کروم (سه ظرفیتی) بر سطح ورق قلع اندود می باشد. در این پژوهش بعد از قلع اندود کردن ورق که در سلول الکترولیتی حاوی محلول قلع صورت گرفت، با استفاده از سلول الکترولیتی حاوی محلول کروم، پوشش نازکی با ضخامت بهینه در حدود  $6 \text{ mg/m}^2$  از کروم بر سطح ورق قلع اندود داده شد و سپس به بررسی تأثیر مقاومت به خوردگی کروم با ضخامت بهینه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم، پرداخته شده است. مقاومت به خوردگی پوشش با انجام آزمایش های الکتروشیمیایی اندازه گیری و میکروساختار سطح پس از خوردگی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آنالیز گردید. نتایج بدست آمده نشان داد که پوشش نازک کروم باعث غیرفعال شدن سطح ورق قلع اندود و در نتیجه کاهش چگالی جریان خوردگی و بهبود مقاومت به خوردگی می شود. همچنین وجود ترکیبات آلی در پوشش کروم باعث انعطاف پذیری پوشش و مانع از ایجاد ترک می شود.

واژه های کلیدی: ورق قلع اندود، ضخامت بهینه، پوشش کروم، خوردگی

<sup>1</sup>. Mse.mryazdani@yahoo.com

## مقدمه

امروزه ورق‌های فولادی با ضخامت‌های متفاوت تولید و به بازار عرضه می‌شوند که از جمله این ورق‌ها، ورق‌های با ضخامت کم می‌باشد که کاربرد بسیار وسیعی در صنایع مختلف دارند که به منظور جلوگیری از خوردگی این ورق‌ها از پوشش‌های گالوانیزه روی و قلع و ... استفاده می‌شود. ورق قلع‌اندود، ورق فولادی پوشش داده شده با یک لایه نازک از قلع می‌باشد. ورق قلع‌اندود دارای کاربردهای زیادی است و غالباً در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، شیمیایی، دارویی، رنگ‌ها و ورنی‌ها و با درصد اندکی نیز در ساخت سایر مصنوعات از قبیل فیلتر روغن، گازوئیل، هوا و آب برای کامیون، اتوبوس، تراکتور و ماشین‌آلات سنگین، اتومبیل‌های سواری، صنایع اسباب‌بازی، باتری‌سازی و ... به کار می‌رود [۱]. برای این منظور باید این ورق غیرسمی، سبک وزن، محکم، مقاوم به خوردگی و مقاوم به اکسیداسیون باشد و همچنین بتوان آنرا به راحتی لحیم، جوش و شکل داد. علاوه بر این باید سطح آن برای خوردن لاک و چاپ مناسب نیز فراهم باشد [۲ و ۳]. بر روی ورق قلع‌اندود لایه‌ای نازک از کرم (سه ظرفیتی) به عنوان یک لایه محافظ سطح رسوب داده می‌شود که این عمل برای غیرفعال کردن<sup>۱</sup> سطح ورق قلع‌اندود استفاده می‌شود ضمن اینکه این لایه نازک کروم قابلیت چسبندگی رنگ و لاک را نیز افزایش می‌دهد [۴ و ۵].

با توجه به اهمیت غیرفعال‌سازی سطح ورق قلع‌اندود، تحقیقاتی در این زمینه توسط تیم‌های مختلف صورت گرفته است [۶ و ۷]. به عنوان یک کار اساسی برای آگاهی از نحوه و دلایل غیرفعال‌سازی باید تحقیقاتی صورت گیرد. هدف از این تحقیق استفاده از ضخامت مناسب پوشش کروم در کاربردهای صنعتی و بررسی تأثیر این لایه پوششی بر روی سطح ورق قلع‌اندود جهت بهبود مقاومت به خوردگی آن بوده است لذا پس از بدست آوردن ضخامت بهینه لایه کروم، نحوه عملکرد آن با توجه به آزمایش‌های الکتروشیمیایی مانند پلاریزاسیون بررسی شده است.

## مواد و روش تحقیق

فولاد مورد استفاده برای تولید ورق قلع‌اندود از جنس کم کربن بوده است که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است. پس از آماده‌سازی سطح فولاد مورد نظر توسط شستشوی قلیایی و اسیدی و آبکشی سطح فولاد (برای از بین بردن اسید و باز مصرف شده)، عملیات قلع‌اندود به منظور ایجاد پوششی با ضخامت ۲/۸ گرم بر متر مربع در سلول الکترولیتی حاوی محلول متشکل از آب‌دمین، سولفات قلع ( $\text{SnSO}_4$ ) با غلظت ۲۵ گرم بر لیتر و فنل سولفونیک اسید (PSA) با غلظت ۱۴ گرم بر لیتر در دمای محلول ۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. که در این عملیات ورق فولادی به عنوان کاتد و الکترودی از جنس قلع خالص به عنوان آنود در نظر گرفته شد و دانسیته جریانی معادل  $20 \text{ (A/dm}^2\text{)}$  اعمال گردید. پس از انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش ضخامت بهینه پوشش کروم (سه ظرفیتی) حدود ۶ میلی‌گرم بر مترمربع به دست آمد که در سلول الکترولیتی

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

حاوی سدیم دی کرومات ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) و اسید کرومیک ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) با  $\text{pH}=4$  و غلظت کروم ۲۵ گرم بر لیتر و دمای محلول ۴۵ درجه سانتیگراد که ورق قلع اندود به عنوان کاتد و الکترودی از جنس فولاد کربنی به عنوان آنود می‌باشند بر روی زیر لایه فولادی قلع اندود اعمال شد. در این پژوهش پس از اعمال پوشش کروم با ضخامت بهینه به بررسی تأثیر این پوشش پرداخته شده است.

برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکتروده (الکتروود کالومل، الکتروود پلاتین و قطعه کار) استفاده گردید. نمونه‌ها در این سلول الکتروشیمیایی با الکتروولت ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم ( $\text{NaCl}$ ) با  $\text{pH}=5/5$  و در دمای محیط قرار داده شدند و ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا با الکتروولت به تعادل برسند. سپس منحنی‌های پلاریزاسیون تافل با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (مدل EG&G 2273، آمریکا) در شرایط نرخ اسکن ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه و در پتانسیل‌های ۲۵۰ میلی ولت بیشتر و ۲۵۰ میلی ولت کمتر از پتانسیل بدست آمده در پتانسیل مدار باز (OCP)<sup>۱</sup> بدست آمدند.

مطالعات ریزساختار سطحی نمونه‌های پوشش داده پس از خوردگی الکتروشیمیایی، پس از دادن پوشش طلا بر روی سطح، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل LEO435VP و با ولتاژ ۳۰ کیلوولت) انجام گرفت.

## نتایج و بحث

منحنی‌های پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های پوشش دار در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در شکل ۱ آمده است. پارامترهای جریان خوردگی ( $I_{\text{con}}$ ) و شیب‌های کاتدی و آنودی مربوط به هر نمونه که توسط برون‌یابی محاسبه شده‌اند، در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ایجاد پوشش کروم روی ورق قلع اندود باعث کاهش چگالی جریان خوردگی و بهبود مقاومت به خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم می‌شود. کلرید سدیم محلولی اسیدی است و هدایت الکتریکی متوسطی دارد. یون‌های مثبت فلز با یون‌های منفی اکسیژن واکنش داده و تشکیل اکسید فلزی می‌دهد که این خود نشان‌دهنده خوردگی است که در شکل ۱ آمده است. همچنین نمونه پوشش داده شده با کروم (ورق قلع اندود با پوشش کروم)<sup>۲</sup> بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد که این به دلیل وجود عناصر آلیاژی است که مقاومت به خوردگی بالاتری دارند. کروم به نسبت قلع سری الکتروشیمیایی بالاتری دارد.

تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) بر حسب تابعی از زمان تعادل در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم برای نمونه‌ی بدون پوشش کروم (ورق قلع اندود بدون پوشش کروم)<sup>۳</sup> و نمونه با پوشش کروم در شکل ۲ ارائه شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{con}}$ ) بدست آمده از شکل فوق در جدول ۲ ارائه شده‌اند. مقادیر پتانسیل خوردگی نمونه با پوشش کروم نسبت به نمونه بدون پوشش کروم، در حدود ۴۰ میلی ولت مثبت‌تر می‌باشند که

1 - Open Circuit Potential

2 - TP+Pass

3 - TP

نشان‌دهنده تمایل اولیه برای مقاومت به خوردگی نمونه با پوشش کروم نسبت به نمونه بدون پوشش کروم می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی بعد از خوردگی الکتروشیمیایی از شکل ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، سطح نمونه با پوشش کروم نسبت به نمونه بدون پوشش کروم خوردگی کمتری دارد. وجود ترکیبات آلی در پوشش کروم باعث انعطاف‌پذیری پوشش می‌شود و مانع از ایجاد ترک می‌شود [۸]. همچنین به علت تخریب پوشش فولاد با توجه به پتانسیل‌های متفاوت در سطح و وجود یون کلر در محلول، مکانیزم خوردگی به صورت خوردگی حفره‌ای می‌باشد. این نوع خوردگی که به شدت موضعی است با ایجاد حفراتی در سطح فلز خود را نمایان می‌سازد. خوردگی حفره‌ای ممکن است به علت شکست لایه‌ی محافظ (لایه‌ی روئین اکسیدی یا پوشش) اتفاق بیافتد. با توجه به نقاط مشخص شده در تصاویر میزان خوردگی (حفره‌ای) در نمونه بدون پوشش کروم بسیار شدیدتر از نمونه با پوشش کروم می‌باشد.

#### نتیجه‌گیری

- ۱) اعمال پوشش کروم روی ورق قلع‌اندود، مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد.
- ۲) ضخامت بهینه بدست آمده پوشش کروم در جهت جلوگیری از هدررفت منابع بسیار اهمیت دارد.
- ۳) از نتایج حاصل می‌توان در تحقیقات آتی در زمینه تولید صنعتی ورق با پوشش کروم فلزی بهره برد.

#### تشکر و قدردانی

از پشتیبانی جناب آقای دکتر احمد کیوانی و حمایت آقای مهندس علی سهیلی تشکر و قدردانی می‌شود.

#### مراجع

- [1] ITRI Ltd., Guide to Tinplate, ITRA Ltd., Uxbridge, 2000, pp. 41-61.
- [2] S. Blunden, T. Wallace, "Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect", Food and Chemical Toxicology, 2003, 41, pp. 1651-1662.
- [3] Xia D H, Wang J H, Song S Z, Zhong B, Han Z W. "The corrosion behavior of lacquered tinplate in functional beverage", Advanced Materials Research, 2011, 233-235, pp. 1747-1751.
- [4] Patrick G W. "Internal corrosion of tinplate food containers", Anti-Corrosion Methods and Materials, 1976, 23(6), pp. 9-11.
- [5] A. El-Sayed, H.S. Mohran, H.M. Abd El-Lateef, "Potentiodynamic studies on anodic dissolution and passivation of tin, indium and tin-indium alloys in some fruit acids solutions", Corrosion Science, 2009, 51, pp. 2675-2684.
- [6] E. Zumelzu, C. Cabezas, "Observations on the influence of microstructure on electrolytic tinplate corrosion", Materials Characterization, 1995, 34 (2), pp. 143-148.
- [7] D. Xia, S. Song, W. Gong, Y. Jiang, Z. Gao, J. Wang, "Detection of corrosion-induced metal release from tinplate cans using a novel electrochemical sensor and inductively coupled plasma mass spectrometer", Journal of Food Engineering, 2012, 113, pp. 11-18.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

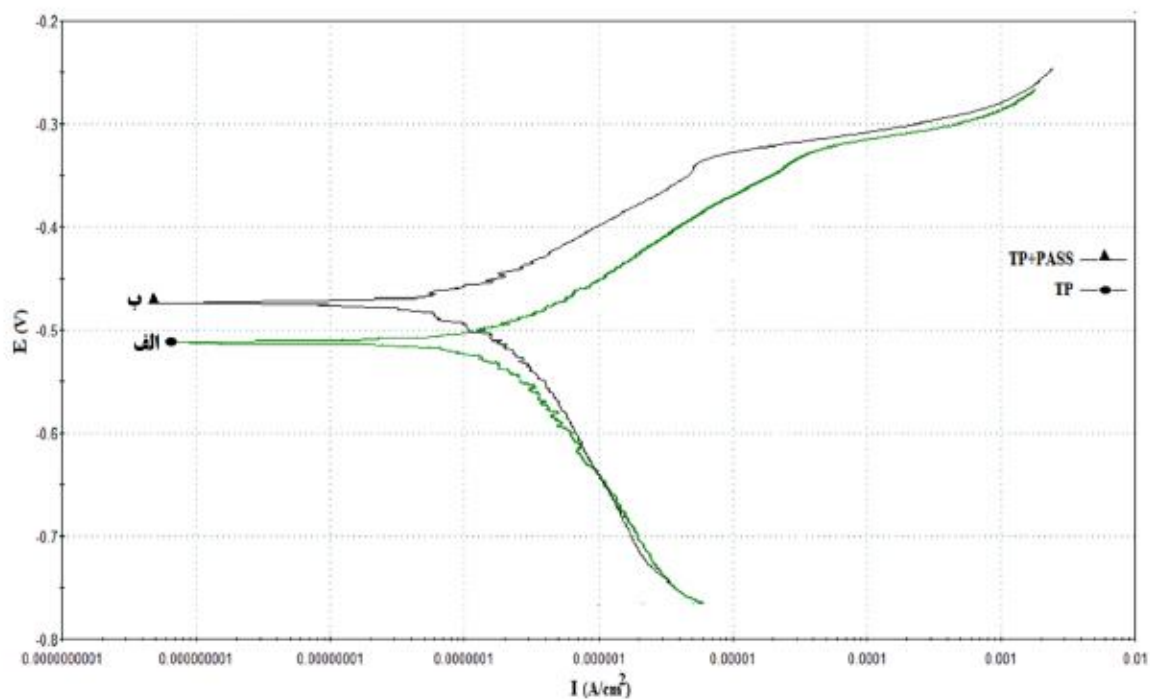
[8] J. Gallardo, A. Duran, J.J. de Danberenea; "Electrochemical and in vitro behaviour of sol-gel coated 316L stainless steel". Corrosion Science, 2004, 46, pp. 795–806.

جدول ۱: آنالیز عنصری ورق فولاد کربنی ساده مورد استفاده.

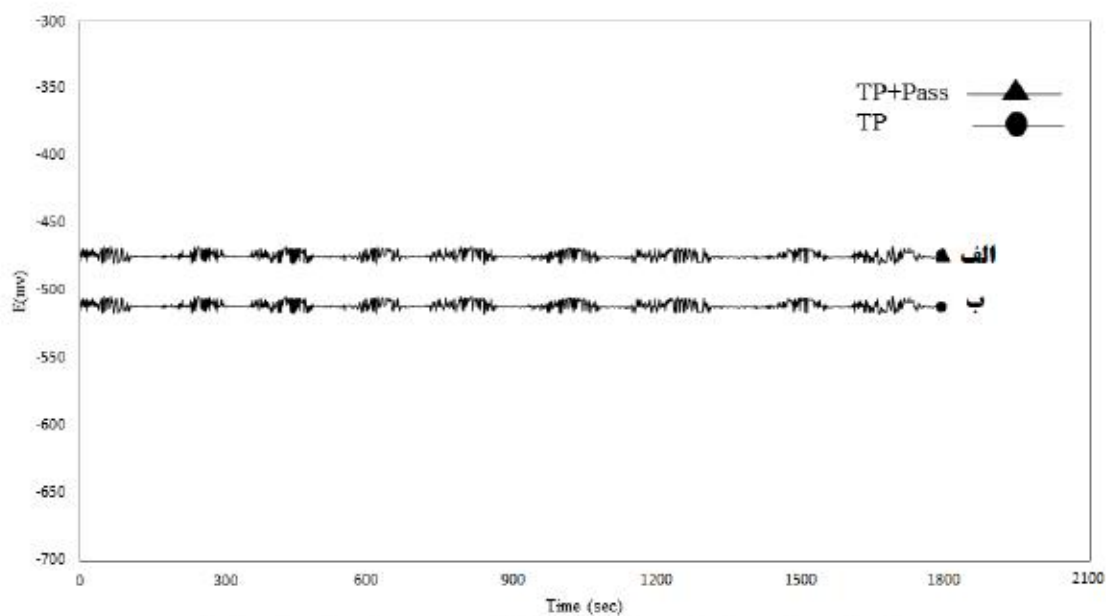
Nb	Ti	Mn	P	S	Si	C	ترکیب
۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	۰/۴۳	۰/۰۱	۰/۰۰۶	۰/۰۱	۰/۱	درصد وزنی

جدول ۲: پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از روش برون یابی.

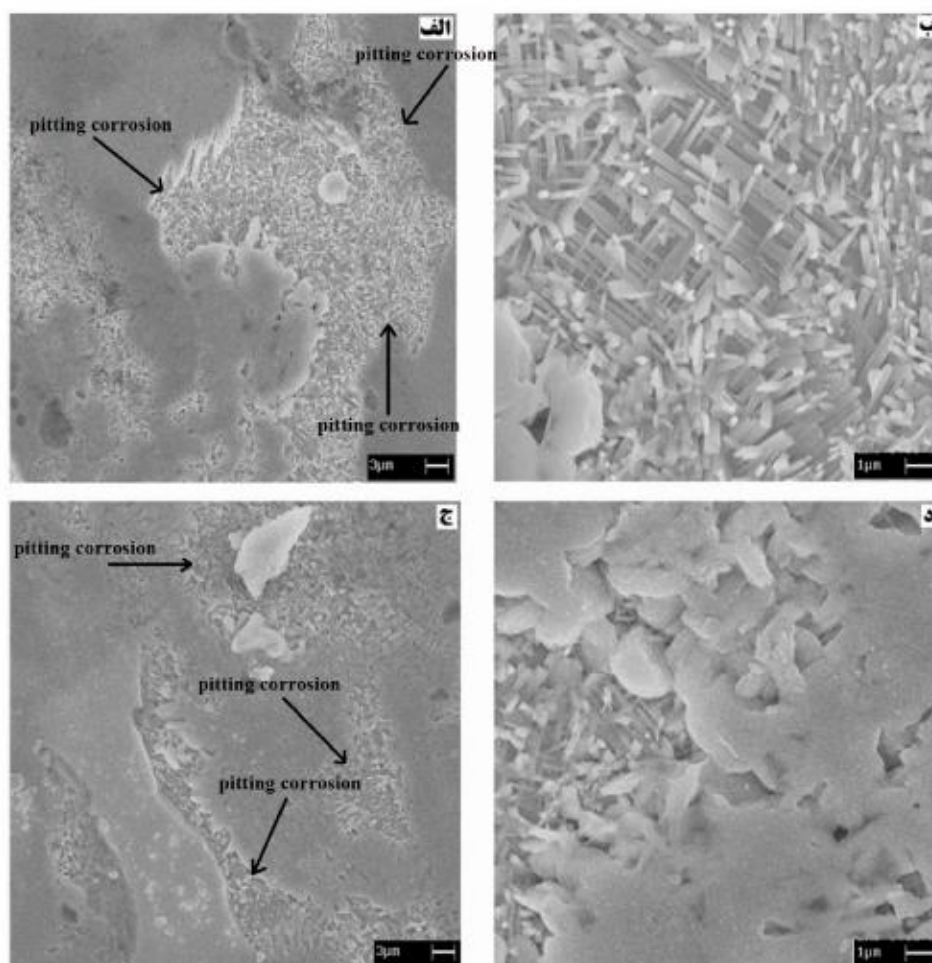
$\beta_c$ (mv/decade)	$\beta_a$ (mv/decade)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mv)	پارامترهای الکتروشیمیایی
۸۶۸	۱۲۸	$۴/۶۳ \times 10^{-۶}$	۵۱۲	TP
۱۳۹	۷۶	$۱/۱۴ \times 10^{-۶}$	۴۷۴	TP+Pass



شکل ۱: منحنی‌های پلاریزاسیون تافل: (الف) فولاد قلع اندود بدون پوشش کروم، (ب) فولاد قلع اندود با پوشش کروم.



شکل ۲: تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) بر حسب تابعی از زمان تعادل:  
(الف) نمونه با پوشش کروم، (ب) نمونه بدون پوشش کروم.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نمونه: (الف و ب) بدون پوشش کروم، (ج و د) با پوشش کروم.