

Đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm cải tiến bằng hợp kim ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium

Nguyễn Hoàng*, Trương Anh Khoa, Lê Thị Nhung và Phan Minh Phương

Viện Hải dương học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: nguyenhoangnt77@gmail.com

Tóm tắt. Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của việc kết hợp hợp kim ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium lên khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm trên thép cacbon. Các lớp phủ được chế tạo bằng cách sử dụng bột kẽm hình cầu, hỗn hợp bột ZnAl (5 wt%), có và không có tiền xử lý bằng dung dịch H_2ZrF_6 và APTES ((3-Aminopropyl)triethoxysilane). Hiệu suất chống ăn mòn của các lớp phủ được đánh giá bằng các kỹ thuật điện hóa (EIS), thử nghiệm phun muối, kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thử nghiệm độ bám dính. Kết quả cho thấy lớp phủ chứa ZnAl và được tiền xử lý bằng zirconium thể hiện khả năng chống ăn mòn vượt trội so với lớp phủ chỉ chứa kẽm. Phân tích EIS cho thấy điện trở chuyển điện tích cao nhất và trở kháng ổn định nhất ở mẫu được xử lý. Thử nghiệm phun muối chứng minh khả năng chống gỉ sét tuyệt vời của mẫu này sau 1000 giờ. Hình ảnh SEM cho thấy bề mặt lớp phủ đồng nhất và ít bị ăn mòn. Thử nghiệm độ bám dính cũng xác nhận độ bám dính tốt của lớp phủ đã được xử lý. Nghiên cứu cho thấy việc kết hợp ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium là một phương pháp hiệu quả để cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm trên nền thép cacbon, mở ra tiềm năng ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp.

Keywords: Hợp kim ZnAl, Xử lý zirconium, Chống ăn mòn, Thép cacbon, Lớp phủ silicat giàu kẽm.

1. Giới thiệu

Ăn mòn, quá trình phá hủy vật liệu do tương tác với môi trường, đặc biệt là phản ứng hóa học hoặc điện hóa, là một vấn đề nghiêm trọng đối với thép cacbon, vật liệu được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như xây dựng, giao thông, dầu khí và hóa chất. Thiệt hại kinh tế do ăn mòn gây ra là rất lớn, bao gồm chi phí thay thế, sửa chữa, ngừng hoạt động và cả những rủi ro về an toàn [1]. Do đó, việc phát triển các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn hiệu quả là vô cùng cần thiết. Hiện nay, có nhiều phương pháp được sử dụng để bảo vệ thép cacbon, mỗi phương pháp có những ưu và nhược điểm riêng.

Sơn phủ hữu cơ tạo ra một lớp rào cản vật lý giữa kim loại và môi trường, nhưng hiệu quả của nó phụ thuộc vào chất lượng sơn, độ dày lớp phủ và khả năng chống chịu môi trường, đồng

thời lớp phủ cũng dễ bị trầy xước và bong tróc [2]. Mạ kim loại, bằng cách phủ một lớp kim loại bền hơn (ví dụ: crom, niken) hoặc hoạt động hơn (ví dụ: kẽm, nhôm) lên thép, cung cấp khả năng bảo vệ tốt, điển hình là mạ kẽm với cơ chế bảo vệ catốt, tuy nhiên chi phí thường cao hơn so với sơn phủ [3]. Bảo vệ catốt, sử dụng nguồn điện ngoài hoặc anode hi sinh để biến thép thành catốt và ngăn chặn ăn mòn, hiệu quả trong môi trường ngâm nước hoặc đất, nhưng đòi hỏi thiết kế và bảo trì [4]. Chất ức chế ăn mòn, hóa chất được thêm vào môi trường để làm chậm quá trình ăn mòn bằng cách tạo màng bảo vệ, thay đổi pH hoặc ức chế phản ứng điện hóa, nhưng việc lựa chọn chất ức chế phụ thuộc vào loại kim loại và môi trường [5].

Lớp phủ silicat giàu kẽm được sử dụng rộng rãi nhờ khả năng bảo vệ catốt, trong đó kẽm đóng vai trò là anode hi sinh, bảo vệ thép nền [5, 6]. Kẽm bị ăn mòn ưu tiên, bảo vệ thép ngay cả khi lớp phủ bị hư hỏng. Nền silicat liên kết các hạt kẽm, tạo lớp màng bảo vệ, đồng thời cung cấp khả năng chịu nhiệt và độ cứng [7]. Tuy nhiên, lớp phủ silicat giàu kẽm truyền thống cũng có những hạn chế như khả năng bảo vệ hạn chế trong môi trường khắc nghiệt (axit hoặc kiềm mạnh), độ bền cơ học chưa cao (dễ bị trầy xước, bong tróc) và sự tiêu thụ kẽm theo thời gian làm giảm khả năng bảo vệ [8].

Nghiên cứu này đặt mục tiêu cải thiện khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm bằng cách kết hợp hợp kim ZnAl dạng vảy (nhôm tạo oxit bền, tăng cường bảo vệ rào cản, dạng vảy giúp lớp phủ chặt chẽ hơn) và tiền xử lý bằng zirconium (cải thiện độ bám dính và tăng cường chống ăn mòn bằng lớp chuyển đổi ổn định trên bề mặt thép). Nghiên cứu sử dụng các kỹ thuật như kỹ thuật điện hóa (EIS) để nghiên cứu cơ chế ăn mòn và đánh giá khả năng bảo vệ, thử nghiệm phun muối để đánh giá khả năng chống ăn mòn trong điều kiện khắc nghiệt, kính hiển vi điện tử quét (SEM) để quan sát hình thái bề mặt và phân tích ăn mòn, và thử nghiệm độ bám dính để đánh giá độ bền liên kết giữa lớp phủ và thép. Việc kết hợp các kỹ thuật này cho phép đánh giá toàn diện hiệu suất lớp phủ và hiểu rõ hơn về cơ chế bảo vệ.

2. Phương pháp thí nghiệm

Nghiên cứu sử dụng thép cacbon CR1 (tương đương với tiêu chuẩn TCVN 7858:2018/ISO 3574:2012) làm vật liệu nền. Việc lựa chọn thép cacbon CR1 là do tính phổ biến và ứng dụng rộng rãi của nó trong công nghiệp.

1.1. Chuẩn bị mẫu

Các mẫu thép cacbon CR1 được cắt thành kích thước 10 x 15 x 0,2 cm³ cho các thử nghiệm khác nhau. Quá trình chuẩn bị bề mặt đóng vai trò quan trọng trong việc đảm bảo độ bám dính tốt của lớp phủ. Các mẫu được mài bằng giấy nhám với độ nhám tăng dần (ví dụ: từ 80 đến 1200 grit) để loại bỏ lớp oxit bề mặt và tạo độ nhám nhất định. Sau đó, mẫu được rửa sạch bằng nước cất và ethanol, rồi sấy khô trong không khí.

1.2. Chế tạo lớp phủ

Các lớp phủ silicat giàu kẽm được chế tạo với các thành phần khác nhau, nhằm đánh giá ảnh hưởng của việc bổ sung hợp kim ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium lên khả năng bảo vệ chống ăn mòn. Ba loại mẫu được chế tạo:

M1: Chi sử dụng kẽm hình cầu (70 wt%): đây là mẫu đối chứng, sử dụng lớp phủ silicat giàu kẽm truyền thống chỉ chứa bột kẽm hình cầu.

M2: 50 wt% kẽm hình cầu + 5 wt% ZnAl (không xử lý Zr): mẫu này chứa hỗn hợp bột kẽm hình cầu và bột hợp kim ZnAl dạng vảy, với tỷ lệ lần lượt là 50 wt% và 5 wt%.

M4: 50 wt% kẽm hình cầu + 5 wt% ZnAl (có xử lý Zr): tương tự như M2, mẫu này cũng chứa hỗn hợp bột kẽm hình cầu và ZnAl, nhưng được tiền xử lý bằng zirconium.

Việc so sánh giữa M1, M2 và M4 cho phép đánh giá riêng biệt ảnh hưởng của ZnAl và tiền xử lý Zr lên hiệu suất của lớp phủ. Tỷ lệ 5 wt% ZnAl được chọn dựa trên các nghiên cứu sơ bộ hoặc tối ưu hóa trước đó.

1.3. Tiền xử lý Zr

Quá trình tiền xử lý bằng zirconium nhằm mục đích tạo ra một lớp chuyển tiếp trên bề mặt thép, cải thiện độ bám dính của lớp phủ và tăng cường khả năng chống ăn mòn. Dung dịch tiền xử lý bao gồm H_2ZrF_6 (50 ppm Zr^{4+}) và APTES (0.025% v/v), được điều chỉnh pH đến 4. Quá trình tiền xử lý được thực hiện trong 4 phút ở nhiệt độ 70°C . Các điều kiện này được lựa chọn dựa trên các nghiên cứu trước đó đã chứng minh hiệu quả của chúng [9-11]. APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane) là một chất silane được sử dụng để cải thiện sự liên kết giữa lớp chuyển tiếp vô cơ (zirconium) và lớp phủ hữu cơ (silicat).

1.4. Thử nghiệm:

Sau khi chế tạo và xử lý, các mẫu được kiểm tra bằng các phương pháp sau:

Kỹ thuật điện hóa (EIS): EIS là một kỹ thuật mạnh mẽ để nghiên cứu cơ chế ăn mòn và đánh giá khả năng bảo vệ của lớp phủ. Các phép đo EIS được thực hiện trong dung dịch NaCl 3,5 wt%, một dung dịch ăn mòn thường được sử dụng để mô phỏng môi trường biển.

Thử nghiệm phun muối: Thử nghiệm phun muối là một phương pháp tiêu chuẩn để đánh giá khả năng chống ăn mòn của vật liệu và lớp phủ. Các mẫu được đặt trong buồng phun muối và tiếp xúc với sương muối liên tục trong một khoảng thời gian nhất định. Nghiên cứu này sử dụng thử nghiệm phun muối theo tiêu chuẩn JIS 8502:1999 trong 1000 giờ. Sự xuất hiện của gỉ sét trên bề mặt mẫu được quan sát và ghi lại theo thời gian.

Kính hiển vi điện tử quét (SEM): SEM được sử dụng để quan sát hình thái bề mặt của các mẫu trước và sau thử nghiệm phun muối. Hình ảnh SEM cung cấp thông tin về cấu trúc lớp phủ, sự phân bố của các hạt kẽm và ZnAl, cũng như sự hình thành của các sản phẩm ăn mòn.

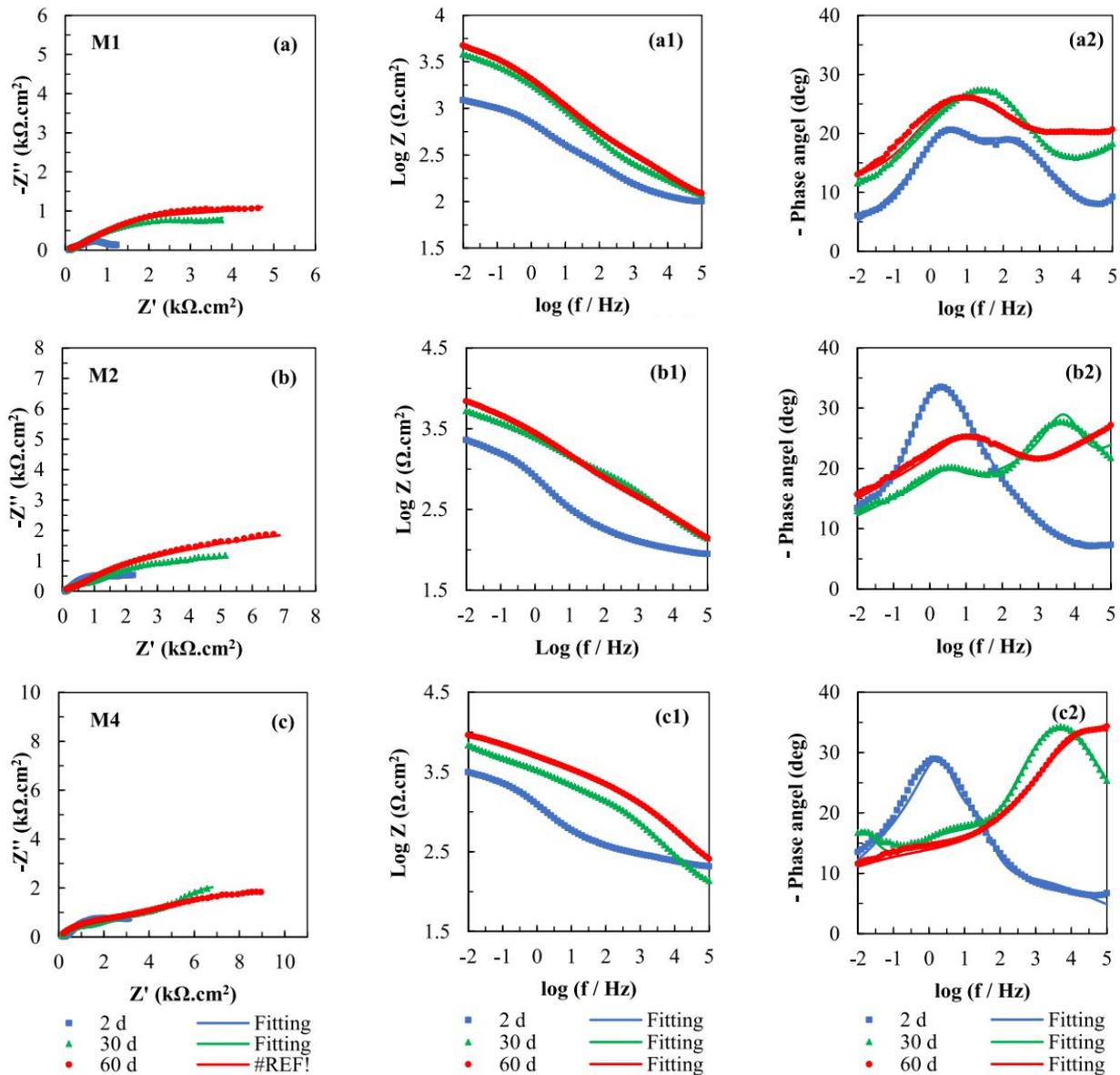
Thử nghiệm độ bám dính: Thử nghiệm kéo (pull-off test) được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM-D4541 để đánh giá độ bám dính của lớp phủ lên bề mặt thép. Thử nghiệm này đo lực kéo cần thiết để tách lớp phủ khỏi nền.

3. Kết quả và thảo luận

Phân tích kết quả EIS ở Hình 1 cho thấy thông tin quan trọng về các quá trình điện hóa trên bề mặt kim loại trong môi trường ăn mòn. Mẫu M1 cho thấy hiệu suất chống ăn mòn kém nhất. Biểu đồ Nyquist (a) thể hiện vòng cung nhỏ, cho thấy trở kháng thấp. Biểu đồ Bode-Log Z (a1) cũng xác nhận điều này với giá trị Log Z thấp trên toàn dải tần số. Đặc biệt, biểu đồ Bode-Phase (a2) cho thấy góc pha giảm nhanh theo tần số, đặc biệt là sau 30 và 60 ngày, cho thấy sự suy

giảm đáng kể về khả năng bảo vệ theo thời gian [12, 13]. Điều này cho thấy kẽm bị ăn mòn nhanh chóng, làm giảm khả năng bảo vệ catốt.

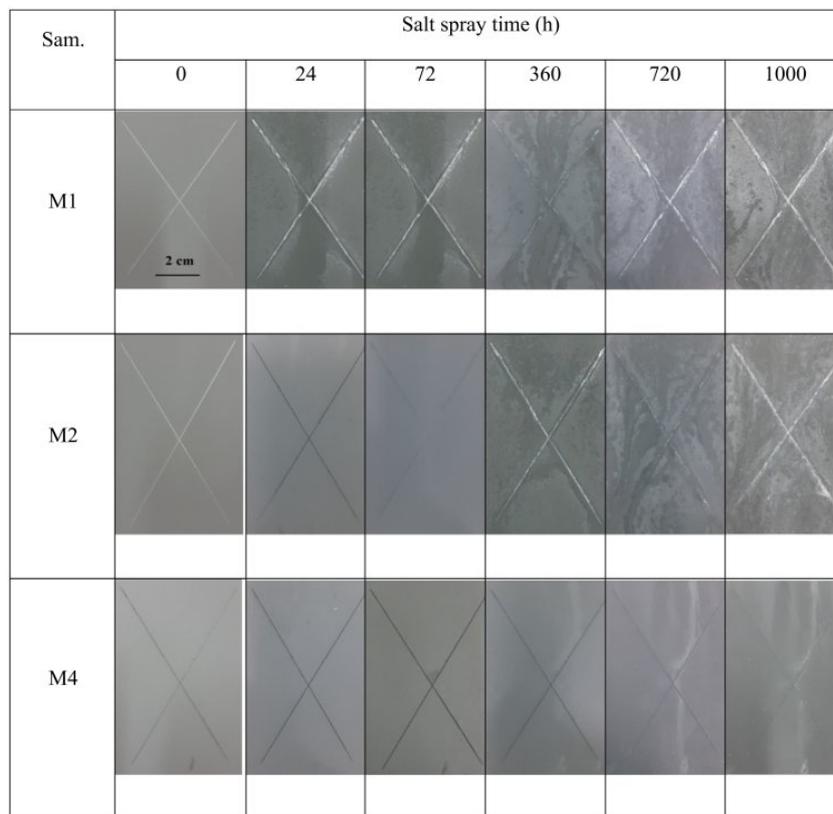
Mẫu M2 (ZnAl không xử lý Zr) cho thấy sự cải thiện so với M1. Biểu đồ Nyquist (b) cho thấy vòng cung lớn hơn M1, biểu thị trở kháng cao hơn. Biểu đồ Bode- Log Z (b1) cũng cho thấy giá trị Log Z cao hơn một chút so với M1. Tuy nhiên, biểu đồ Bode-Phase (b2) vẫn cho thấy góc pha giảm theo tần số, mặc dù không nhanh bằng M1, cho thấy lớp phủ vẫn chưa cung cấp khả năng bảo vệ tối ưu. Việc bổ sung ZnAl đã giúp cải thiện khả năng chống ăn mòn so với chỉ sử dụng kẽm, nhưng do không được xử lý Zr, hiệu quả bảo vệ vẫn còn hạn chế.



Hình 1. Đồ thị Nyquist (a, b và c) và Bode (a1, a2, b1, b2, c1 và c2) của lớp phủ silicat giàu kẽm có và không có tiền xử lý: mẫu M1 không tiền xử lý (70 wt% Zn dạng cầu); mẫu M2 không tiền xử lý (50 wt% Zn dạng cầu và 5 wt% ZnAl dạng vảy) và mẫu M4 được tiền xử lý bằng Zr (50 wt% Zn dạng cầu và 5 wt% ZnAl dạng vảy) sau khi ngâm trong dung dịch NaCl (3,5 wt%) trong 60 ngày.

Mẫu M4 (ZnAl có xử lý Zr) thể hiện hiệu suất vượt trội so với cả M1 và M2. Biểu đồ Nyquist (c) cho thấy vòng cung lớn nhất, cho thấy trở kháng cao nhất. Biểu đồ Bode- Log Z (c1) cũng xác nhận điều này với giá trị Log Z cao nhất trên toàn dải tần số. Đáng chú ý nhất là biểu đồ Bode-Phase (c2) cho thấy góc pha ổn định gần -80° trong một phạm vi tần số rộng, đặc biệt là sau 30 và 60 ngày. Góc pha gần -80° cho thấy tính chất điện dung chiếm ưu thế và khả năng bảo vệ rất tốt [14]. Điều này chứng tỏ việc kết hợp ZnAl và xử lý Zr đã tạo ra một lớp phủ có khả năng chống ăn mòn rất hiệu quả và bền bỉ theo thời gian.

Thử nghiệm phun muối ở Hình 2 cho thấy M1 bị gỉ trắng sớm nhất (sau 24 giờ) và nhiều nhất, cho thấy sự phá vỡ nhanh chóng của cơ chế bảo vệ catốt [14, 15]. M2 thể hiện khả năng chống ăn mòn tốt hơn M1, với gỉ trắng xuất hiện muộn hơn (sau 360 giờ) và ít hơn, cho thấy ZnAl đã cải thiện khả năng bảo vệ. M4 cho thấy khả năng chống ăn mòn xuất sắc, không có dấu hiệu gỉ sét sau 1000 giờ.

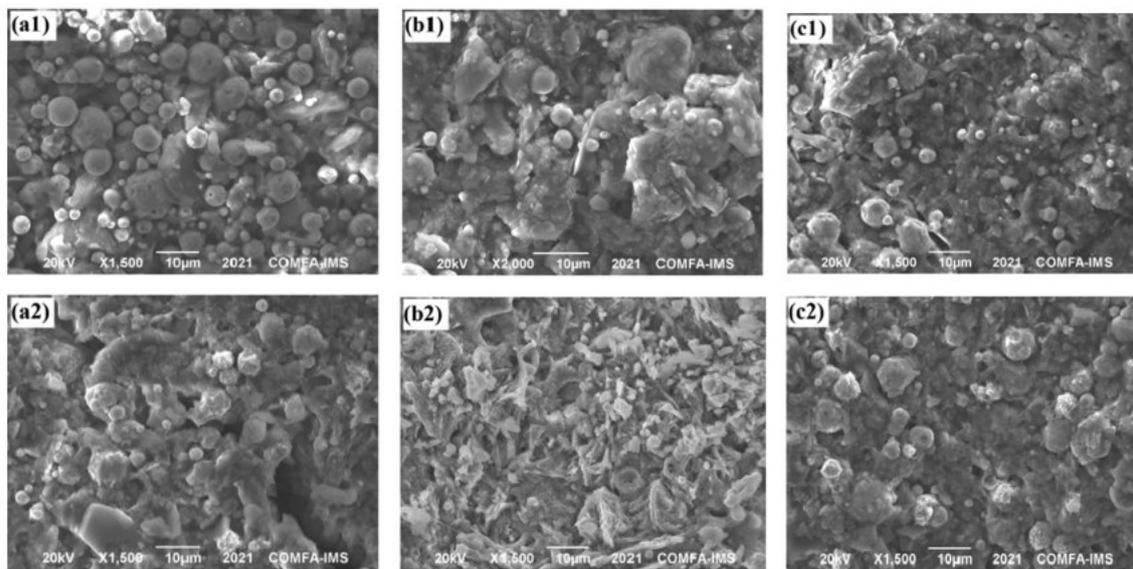


Hình 2. Ảnh bề mặt của lớp phủ silicat sau thử nghiệm phun muối trong 1000 giờ.

Phân tích SEM ở Hình 3 cho thấy số lượng hạt kẽm ở M1 giảm đáng kể sau thử nghiệm phun muối, đồng thời xuất hiện nhiều sản phẩm ăn mòn. Ở M2, số lượng hạt kẽm giảm ít hơn so với M1, nhưng vẫn có thể quan sát thấy một số sản phẩm ăn mòn. Bề mặt M4 hầu như không thay đổi sau thử nghiệm, số lượng hạt kẽm không giảm đáng kể và rất ít hoặc không có sản phẩm ăn mòn.

Thử nghiệm độ bám dính (dữ liệu không được trình bày ở đây) cho thấy M4 có độ bám dính cao nhất trước và sau thử nghiệm phun muối, và tỷ lệ mất độ bám dính thấp nhất [16], cho thấy xử lý Zr không chỉ cải thiện khả năng chống ăn mòn mà còn tăng cường độ bền liên kết giữa lớp phủ và nền thép. Về cơ chế bảo vệ, hợp kim ZnAl cung cấp bảo vệ catốt tương tự kẽm [6],

nhưng nhôm tạo thành oxit bền, tạo lớp rào cản vật lý [17]. Các hạt ZnAl dạng vảy tạo lớp phủ chặt chẽ hơn kẽm hình cầu, giảm thiểu sự xâm nhập của chất điện ly [18]. Tiền xử lý bằng zirconium tạo lớp chuyển tiếp ZrO_2 trên bề mặt thép [19-21], làm giảm số lượng các vị trí hoạt động anốt và catốt, làm chậm quá trình ăn mòn [22] và cải thiện độ bám dính [23]. APTES đóng vai trò cầu nối liên kết giữa lớp chuyển đổi Zr và lớp phủ silicat, tăng cường độ bám dính [24, 25]. Sự kết hợp của ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, mang lại khả năng bảo vệ chống ăn mòn vượt trội. Bằng việc phân tích đồng bộ kết quả từ các thử nghiệm EIS, phun muối, SEM và độ bám dính, nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả của việc kết hợp hợp kim ZnAl dạng vảy và xử lý trước Zr trong việc nâng cao khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm trên thép cacbon.



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu M1 (a1 và a2), M2 (b1 và b2) và M4 (c1 và c2) trước (phía trên) và sau (phía dưới) thử nghiệm phun muối trong 1000 giờ.

4. So sánh và đánh giá

Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện về lớp phủ silicat giàu kẽm và các phương pháp cải thiện khả năng chống ăn mòn của chúng. Nghiên cứu hiện tại đã chứng minh hiệu quả của việc kết hợp hợp kim ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium, và kết quả này có thể được so sánh với các nghiên cứu sau:

Lớp phủ silicat giàu kẽm truyền thống: Các nghiên cứu của Selvaraj và Guruviah (1997) [26], Meroufel và Touzain (2007) [27], Shreepathi (2010) [28], và Kakaei (2013a) [12] đã khảo sát đặc tính của lớp phủ silicat giàu kẽm chỉ sử dụng bột kẽm. Kết quả của nghiên cứu hiện tại cho thấy việc bổ sung ZnAl và tiền xử lý Zr mang lại khả năng chống ăn mòn vượt trội so với lớp phủ truyền thống, đặc biệt là trong thử nghiệm phun muối, nơi mẫu M4 không có dấu hiệu gỉ sét sau 1000 giờ.

Tiền xử lý bề mặt bằng phương pháp khác: Các nghiên cứu của Fedrizzi (2001) [29] và Verdier (2005) [30] đã nghiên cứu các phương pháp xử lý bề mặt khác như sử dụng sol-gel zirconia hoặc xử lý bằng dung dịch chứa titan và zirconium. So với các phương pháp này, việc

xử lý bằng dung dịch H_2ZrF_6 và APTES trong nghiên cứu hiện tại cho thấy hiệu quả tương đương hoặc tốt hơn trong việc cải thiện độ bám dính và khả năng chống ăn mòn.

Sử dụng nhôm trong lớp phủ giàu kẽm: Các nghiên cứu của Zhang (2012) [1], Jalili (2015) [17], và Xu và He (2019) [4] đã khảo sát việc sử dụng bột nhôm hoặc hợp kim nhôm trong lớp phủ giàu kẽm. Tuy nhiên, việc sử dụng ZnAl dạng vảy kết hợp với tiền xử lý Zr trong nghiên cứu hiện tại đã chứng minh hiệu quả vượt trội, có thể do hình dạng vảy của ZnAl tạo ra lớp phủ chặt chẽ hơn và hiệu ứng hiệp đồng với lớp chuyển tiếp Zr.

5. Kết luận

Nghiên cứu đã thành công trong việc chứng minh hiệu quả của việc kết hợp hợp kim ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium trong việc cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm trên thép cacbon. Cụ thể:

- Việc bổ sung ZnAl dạng vảy đã cải thiện khả năng bảo vệ catốt và tạo ra lớp rào cản vật lý hiệu quả hơn so với chỉ sử dụng kẽm hình cầu.
- Tiền xử lý bằng zirconium đã tăng cường độ bám dính của lớp phủ lên nền thép và giảm thiểu các vị trí hoạt động ăn mòn trên bề mặt.
- Sự kết hợp của cả hai phương pháp đã tạo ra hiệu ứng hiệp đồng, mang lại khả năng chống ăn mòn vượt trội, thể hiện rõ nhất qua kết quả thử nghiệm phun muối, với mẫu được xử lý (M4) không có dấu hiệu gỉ sét sau 1000 giờ.

Tóm lại, nghiên cứu đã chứng minh rằng việc kết hợp hợp kim ZnAl dạng vảy và tiền xử lý bằng zirconium là một phương pháp hiệu quả để nâng cao khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ silicat giàu kẽm, vượt trội so với các phương pháp truyền thống chỉ sử dụng kẽm.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện từ nguồn kinh phí của đề tài 8 hướng cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số VAST07.03/24-25.

Tài liệu tham khảo

- [1] Zhang, L., A. Ma, J. Jiang, D. Song, J. Chen, and D. Yang 2012 Anti-corrosion performance of waterborne Zn-rich coating with modified silicon-based vehicle and lamellar Zn (Al) pigments. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **22**(4) 326-333.
- [2] Wagle, P.G., S.S. Tamboli, and A.P. More 2021 Peelable coatings: A review. *Prog. Org. Coat.* **150** 106005.
- [3] Dan, A., P.K. Bijalwan, A.S. Pathak, and A.N. Bhagat 2022 A review on physical vapor deposition-based metallic coatings on steel as an alternative to conventional galvanized coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **19**(2) 403-438.
- [4] Xu, R. and T. He 2019 Corrosion of self-curing waterborne zinc oxide-potassium silicate coating modified with aluminium powder. *J. Alloys Compd.* **811** 152008.
- [5] Kalendova, A. 2002 Mechanism of the action of zinc-powder in anticorrosive coatings. *Anti-Corros. Methods Mater.* **49**(3) 173-180.
- [6] Abreu, C., M. Izquierdo, M. Keddou, X. Novoa, and H. Takenouti 1996 Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution. *Electrochim. Acta.* **41**(15) 2405-2415.
- [7] Giudice, C.A., J. Benitez, and A.M. Pereyra 2004 Influence of extender type of performance of modified lamellar zinc primers. *JCT research.* **1** 291-304.

- [8] Feliu, S. and M. Morcillo 2001 Deterioration of cathodic protection action of zinc-rich paint coatings in atmospheric exposure. *Corrosion*. **57**(07).
- [9] Montemor, M., A. Simões, M. Ferreira, B. Williams, and H. Edwards 2000 The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel. *Prog. Org. Coat.* **38**(1) 17-26.
- [10] Hosseini, R.M., A. Sarabi, H.E. Mohammadloo, and M. Sarayloo 2014 The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: With and without organic coating. *Surf. Coat. Technol.* **258** 437-446.
- [11] Asemami, H., P. Ahmadi, A. Sarabi, and H.E. Mohammadloo 2016 Effect of zirconium conversion coating: Adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. *Prog. Org. Coat.* **94** 18-27.
- [12] Kakaei, M., I. Danaee, and D. Zaarei 2013 Investigation of corrosion protection afforded by inorganic anticorrosive coatings comprising micaceous iron oxide and zinc dust. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **48**(3) 194-198.
- [13] Naser Kakaei, M., I. Danaee, and D. Zaarei 2013 Evaluation of cathodic protection behavior of waterborne inorganic zinc-rich silicates containing various contents of MIO pigments. *Anti-Corros. Methods Mater.* **60**(1) 37-44.
- [14] Szociński, M. and K. Darowicki 2016 Performance of zinc-rich coatings evaluated using AFM-based electrical properties imaging. *Prog. Org. Coat.* **96** 58-64.
- [15] Barranco, V., S. Feliu Jr, and S. Feliu 2004 EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 2: coatings covered with an inhibitor-containing lacquer. *Corros. Sci.* **46**(9) 2221-2240.
- [16] Alibakhshi, E., E. Ghasemi, M. Mahdavian, and B. Ramezanzadeh 2017 A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al-layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. *Corros. Sci.* **115** 159-174.
- [17] Jalili, M., M. Rostami, and B. Ramezanzadeh 2015 An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminum nanoparticle. *Appl. Surf. Sci.* **328** 95-108.
- [18] Saeedikhani, M., S.L. Wijesinghe, and D.J. Blackwood 2019 Barrier and sacrificial protection mechanisms of zinc rich primers. *Eng. J.* **23**(4) 223-233.
- [19] Zhai, Y., Z. Zhao, G. Frankel, J. Zimmerman, T. Bryden, and W. Frisad. *Surface pretreatment based on dilute hexafluorozirconic acid*. in *Department of Defense. Proceedings of the Corrosion Conference*. 2007.
- [20] Ramanathan, E. and S. Balasubramanian 2016 Comparative study on polyester epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel. *Prog. Org. Coat.* **93** 68-76.
- [21] Fockaert, L., P. Taheri, S. Abrahami, B. Boelen, H. Terryn, and J. Mol 2017 Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules. *Appl. Surf. Sci.* **423** 817-828.
- [22] Golabadi, M., M. Aliofkhaezai, and M. Toorani 2021 Corrosion behavior of zirconium-pretreated/epoxy-coated mild steel: New approach for determination of cathodic disbondment resistance by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Alloys Compd.* **873** 159800.
- [23] Trabelsi, W., P. Cecilio, M. Ferreira, K. Yasakau, M. Zheludkevich, and M. Montemor 2007 Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. *Prog. Org. Coat.* **59**(3) 214-223.
- [24] Van Ooij, W., D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, and P. Puomi 2005 Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. *Tsinghua Sci Technol.* **10**(6) 639-664.
- [25] Zhan, W., X. Liu, C. Lu, and G. Ouyang 2017 The Property of Colored Chemical Conversion on Various Metals with Iso-solution. *Procedia Eng.* **174** 341-346.
- [26] Selvaraj, M. and S. Guruviah 1997 The electrochemical aspects of the influence of different binders on the corrosion protection afforded by zinc-rich paints. *Surf. Coat. Int.* **80**(1) 12-17.

- [27] Meroufel, A. and S. Touzain 2007 EIS characterisation of new zinc-rich powder coatings. *Prog. Org. Coat.* **59**(3) 197-205.
- [28] Shreepathi, S., P. Bajaj, and B. Mallik 2010 Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochim. Acta.* **55**(18) 5129-5134.
- [29] Fedrizzi, L., F. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, and R. Di Maggio 2001 The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films. *Electrochim. Acta.* **46**(24-25) 3715-3724.
- [30] Verdier, S., S. Delalande, N. Van Der Laak, J. Metson, and F. Dalard 2005 Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. *SLA.* **37**(5) 509-516.