

بررسی اثر دما، زمان غوطه وری و pH پوشش تبدیلی فسفات روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد: مطالعه رفتار الکتروشیمیایی و ریخت شناسی

سید محمد معروفی^۱، علی اصغر سرابی^{۲*}، حسین عیوض محمدلو^۳

^۱ کارشناسی، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۳ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۶/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۲۰

چکیده

پوشش فسفات روی یکی از پوشش های تبدیلی است که به دلیل مقاومت به خوردگی مناسب آن، استفاده و کارایی زیادی در صنایع مختلف دارد. در این تحقیق مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی فسفات روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد (CRS) با زمان های غوطه وری متفاوت (۱، ۵ و ۲۵ دقیقه)، دماهای غوطه وری متفاوت (۵۷-۳۷ درجه سانتیگراد) و pH های متفاوت (۱/۷، ۲/۷، ۳/۷، ۴/۷ و ۵/۷) با استفاده از آزمون پلاریزاسیون (DC) و آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ارزیابی گردید. نتایج آزمون ها نشان داد که بیشترین مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش داده شده در شرایط دمایی ۴۷ درجه سانتیگراد و زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه و pH=۲/۷ حاصل شد. این مقدار نشان دهنده بهبود تقریباً ۲۲۵ برابری نسبت به نمونه بدون پوشش است. همچنین مورفولوژی نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) بررسی شد. ساختار دانه ای و توزیع این مناسب کریستال ها بر روی سطح نمونه، دلیلی برای توجیه نتایج بدست آمده از آزمون های الکتروشیمیایی برای این نمونه است.

کلمات کلیدی: فسفات روی، پوشش تبدیلی، فولاد نورد سرد، پلاریزاسیون، طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی

Investigation of effect of solution pH, immersion time and solution temperature of zinc phosphate conversion coating on cold rolled steel: Morphological and electrochemical study

S. M. Maroofi¹, A. A. Sarabi^{2*}, H. Eivaz Mohammadloo³

¹ M.Sc Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

² Assistant Prof., Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

³ Ph.D. Student, Faculty of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology.

* Corresponding Author: Sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2014, 10, 26 Acceptance: 2015, 01, 22

Abstract

Phosphate conversion coating is one of the conversion coatings that have high applications indifferent industries due to the good corrosion resistance. In this study, anti-corrosion resistance of the zinc phosphate conversion coatings on cold rolled steel (CRS) with different immersion times (1, 5 and 25 min), different solution temperatures (37-57 °C) and different pH values (1.7, 2.7, 3.7, 4.7 and 5.7) was studied, using direct current (DC) polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical results revealed that the best anti-corrosion resistance from zinc phosphate conversion coating was obtained in 47 °C, immersion time of 25 minutes and pH=2.7. In this point the polarization resistance (R_p) value is 225 times higher than the bare sample polarization resistance (R_p : 0.39 kΩ.cm²). Also the morphology of coated sample in optimum condition by using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was evaluated. The granular structure and uniform distribution of crystals on the sample surface is a reason to confirm the obtained results from electrochemical tests for optimized sample.

Keywords: Zinc phosphate, Conversion coating, Cold rolled steel, Polarization, Electrochemical impedance spectroscopy, Scanning electron microcopy

۱- مقدمه

فولاد به دلیل رفتار مقاومت به خوردگی مناسب، قیمت کم و کارایی بهتر، کاربرد وسیعی در مهندسی و زمینه‌های پزشکی دارد [۱-۳]. با این وجود رفتار خوردگی فولاد به گونه‌ای است که می‌تواند خسارت‌های زیادی به بار آورد، در نتیجه نیازمند آماده سازی به منظور محافظت در برابر خوردگی است. آماده سازی سطوح فلزات قبل از اعمال پوشش‌های تبدیلی به منظور چسبندگی بهتر و محافظت در برابر خوردگی انجام می‌شود. یکی از آماده سازی‌های موثر، اعمال پوشش‌های تبدیلی شیمیایی است [۱]. رایج‌ترین پوشش تبدیلی مورد استفاده برای سطوح فلزات آهنی و غیر آهنی ایجاد یک لایه فسفات است. فسفات فرایندی است که در طی آن سطح فلز با هدف افزایش مقاومت به خوردگی و چسبندگی بهتر پوشش‌های آلی، آماده می‌شود. نتیجه‌ی این فرایند، پوششی پیوسته، غیر هادی و سخت است که شدیداً به فلز چسبندگی دارد. پوشش تبدیلی فسفات مقاومت به خوردگی نسبتاً خوب از خود نشان می‌دهد و به عنوان یک مانع (barrier) در زیر لایه رنگ برای جلوگیری از فرایند خوردگی عمل می‌کند [۲-۴]. پوشش‌های فسفات به سه دسته فسفات آهن، فسفات منگنز و فسفات روی تقسیم بندی می‌شوند. مزیت پوشش فسفات روی در مقایسه با فسفات آهن و کرومات مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش تبدیلی است.

ژانگ (Zhang) و همکاران [۵] نشان دادند که با تشکیل پوشش فسفات بر روی فولاد زنگ زن، مقاومت به خوردگی و چسبندگی نسبت به فلز بدون پوشش افزایش می‌یابد.

کومار (Kumar) و همکاران [۶] با بررسی خواص سطح و ساختار پوشش فسفات روی بر روی زمینه آلایز فولاد کم کربن در زمان‌های غوطه وری از ۶۰ تا ۱۸۰۰ ثانیه نشان دادند که ضخامت لایه فسفات با افزایش زمان غوطه وری می‌تواند افزایش یابد، این مقدار می‌تواند بین ۵ تا ۳۵ میکرون متفاوت باشد. رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های فسفات شده در زمان‌های غوطه وری متفاوت، بیانگر نجیب‌تر شدن پتانسیل خوردگی نمونه‌هایی با زمان‌غوطه وری ۶۰۰ ثانیه و بیشتر است. همچنین سرعت خوردگی این نمونه‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد.

پاپیک (Popic) و همکاران [۷] اثر دمای حمام فسفات آهن را بر روی ریخت شناسی و پوشاندگی سطح بر روی زمینه فولاد کم کربن بررسی کرده‌اند و با انجام آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی به این نتیجه دست یافته‌اند که در حمام فاقد سدیم نیتريت افزایش دما تا ۷۰ درجه سانتیگراد سبب افزایش پوشاندگی سطح می‌شود.

جدیک (Jegdic) و همکاران [۸] اثر غلظت شتابدهنده سدیم نیتريت در حمام فسفات آهن بر خواص ضد خوردگی و ریخت شناسی سطح پوشش‌های پودری پلی استر اعمال شده روی لایه فسفات را بررسی کردند. پوشش‌های پلی استر بر روی فلزات آماده سازی شده در حمام فسفات آهن دارای شتابدهنده نسبت به پوشش‌های پلی استر بر روی فلزات آماده سازی شده در حمام فسفات آهن بدون شتابدهنده، از چسبندگی و مقاومت به خوردگی بهتری برخوردار هستند. لازم به ذکر است هر دو حمام آماده سازی با شتابدهنده و بدون شتابدهنده باعث افزایش مقاومت به خوردگی و چسبندگی پوشش در مقایسه با پوشش اعمالی بر روی فلز بدون آماده سازی شده‌اند.

امروزه تحقیقات فراوانی در راستای استفاده از روش‌های مختلف اصلاح سطحی سطوح فلزی جهت کاربردهای گوناگون در حال انجام می‌باشد. با توجه به اینکه فرآیندهای تشکیل پوشش توسط مواد اصلاح سطحی و خصوصیات پوشش نهایی به شدت می‌تواند از فلزی به فلز دیگر تغییر نماید اصلاح سطحی سطوح فلزی نظیر آلومینیوم، فولاد و گالوانیزه به عنوان پرکاربردترین سطوح فلزی از توجه بیشتری برخوردار بوده است. از طرفی دیگر نکته قابل توجهی که می‌توان در تحقیقات اخیر مشاهده نمود توجه بیشتر محققین به استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر روی سطوح آلومینیوم و گالوانیزه می‌باشد. در مقابل تحقیقات انجام شده در بخش پوشش‌های اعمال شده بر روی زمینه از جنس فولاد نورد سرد بسیار محدودتر گزارش شده و شاید این دلیل بتواند توجیه کننده استفاده از پوشش‌های تبدیلی بر روی زمینه فولادی در این تحقیق باشد. در این تحقیق رفتار مقاومت به خوردگی پوشش فسفات روی بر روی زمینه فولاد نورد سرد با متغیرهایی همچون pH، زمان غوطه وری و دمای غوطه وری با استفاده از آزمون‌های DC و EIS مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی پوشش‌ها استفاده شد.

۲- روش تحقیق

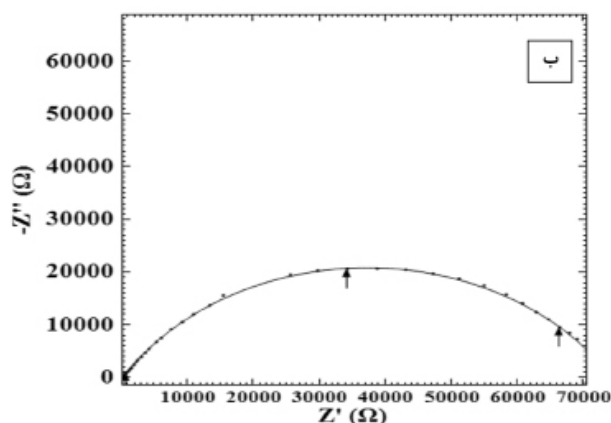
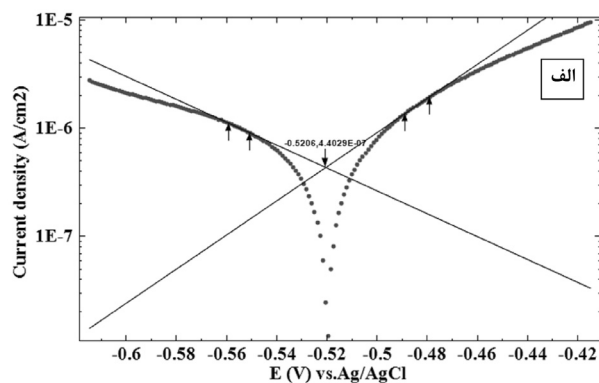
۲-۱- آماده سازی مواد و نمونه‌ها:

ورقه‌های فولادی از نوع نورد سرد در اندازه‌های ۳۰ میلیمتر × ۲۰ میلیمتر × ۰/۷ میلیمتر برش داده شدند. در جدول شماره ۱ آنالیز عنصری نمونه‌ها گزارش شده است. نمونه‌های فولادی ابتدا توسط کاغذهای سمباده‌های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش داده شدند. سپس نمونه‌ها در محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۰

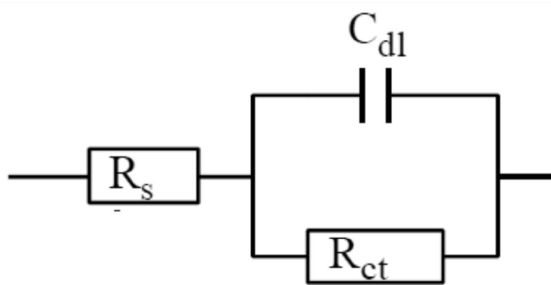
جدول ۱- آنالیز عنصری نمونه فولاد نورد سرد

عناصر	آلومینیوم	گوگرد	فسفر	منگنز	کربن	آهن
درصد وزنی	۰/۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۰۹	۰/۰۴	۰/۰۰۲	باقی درصد

رویشی (FE-SEM, Tescan) صورت گرفت، به این منظور سطح نمونه‌ها ابتدا با یک لایه نازک از فلز طلا (Au) توسط روش پاشش اسپاتر پوشش داده شدند و سپس میکروساختار آن‌ها به کمک یک میکروسکوپ الکترونی رویشی مشاهده گردید.



شکل ۱- الف) نمونه ای از تکنیک برون یابی تافل (ب) نمودار برازش شده توسط مدار معادل در کنار نقاط تجربی بدست آمده.



شکل ۲- مدار معادل مورد استفاده در برازش داده‌های مربوط به آزمون طیف سنج امپدانس الکتروشیمیایی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر pH

شکل ۳ الف و ب به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های پوشش داده شده در pH های

درصد وزنی به مدت ۱۰ دقیقه چربی زدایی شدند. در نهایت به منظور تشکیل پوشش فسفات نمونه‌ها پس از آماده سازی در حمام فسفات غوطه ور شدند. در بین تمام مراحل، شستشو با آب دیونیزه نیز انجام شده است. ترکیبات حمام فسفات مورد استفاده در این تحقیق در جدول شماره ۲ آمده است.

جدول ۲- ترکیبات حمام فسفات مورد استفاده در این تحقیق

ترکیب	غلظت (gr/L)
اسید فسفریک	۱۱/۳ (mL/L)
اکسید روی	۵
نیتريت سدیم	۱

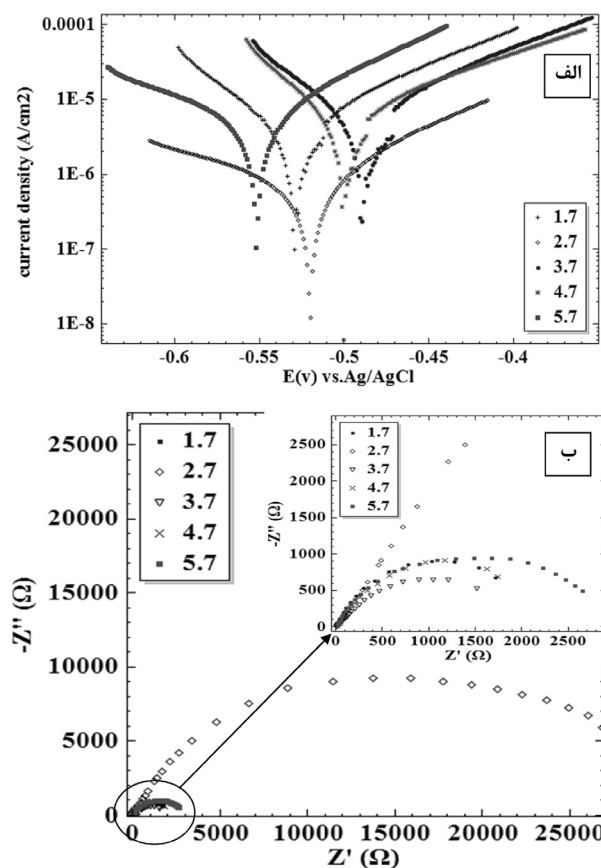
۲-۲- مشخصات آزمون‌ها

به منظور اندازه گیری آهنگ خوردگی نمونه‌های فولاد پوشش شده و ارزیابی تکمیلی و دقیق‌تر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش‌های تبدیلی، به ترتیب از آزمون‌های پلاریزاسیون (DC) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. برای این منظور از دستگاه AUTOLAB PGSTAT 302N استفاده گردید. آزمون DC با نرخ اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل ± 100 میلی ولت در مقایسه با پتانسیل مدار باز (OCP)، و همچنین آزمون EIS در محدوده فرکانسی ۱۰ میلی هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز انجام شد. آزمون‌ها بر روی سطحی به اندازه ۱ سانتی متر مربع جدا شده از پوشش مخلوط بیروکس- کلو فونی در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم انجام شدند. در هر دو آزمون DC و EIS از یک سیستم سه الکترودی مشتمل بر الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتین و نیز الکترود کار (نمونه فلزی پوشش داده شده) بهره گرفته شد. به منظور تحلیل داده‌های بدست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از نرم افزار NOVA 1.8 بهره گرفته شد. با استفاده از این نرم افزار و تکنیک برون یابی تافل (Tafel Extrapolation) برای آزمون DC در محدوده ± 50 میلی ولت، مقدار جریان خوردگی نمونه‌ها محاسبه گردید. در شکل ۱ الف و ب به ترتیب نمونه‌ای از تکنیک برون یابی تافل و نمودار برازش شده توسط مدار معادل (نشان داده شده در شکل ۲) در کنار نقاط تجربی بدست آمده (به عنوان مثالی از برازش) مشاهده می‌شود. همچنین برای هر نمونه ۳ آزمون صورت گرفت تا از تکرارپذیری اطمینان حاصل شود. همچنین مطالعه‌ی ریز ساختار و مورفولوژی سطح بوسیله‌ی دستگاه میکروسکوپ الکترونی

شکل ۳-ب مشاهده می شود که نمونه ی پوشش داده شده در محلول با pH برابر با ۲/۷ بزرگ ترین قطر را دارد و در مراتب بعدی pH های دیگر قرار می گیرند. از آنجایی که قطر این نیم دایره ها می تواند معیاری از مقاومت پلاریزاسیون در نظر گرفته شود و هر چه قطر منحنی بزرگ تر باشد مقاومت پلاریزاسیون بزرگ تر و رفتار حفاظتی بهتری مشاهده می شود [۹]، نمونه پوشش داده شده در pH=۲/۷ بیشترین مقاومت و بهترین رفتار حفاظتی را در مقابل خوردگی نشان می دهد. اطلاعات حاصل از نمودارهای شکل ۳ در جدول شماره ۳ ارائه شده است که با توجه به جدول مشاهده می شود با افزایش pH محلول، مقدار مقاومت پلاریزاسیون در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. بیشترین مقدار مقاومت برابر با ۳۲۴۳۰ اهم سانتی متر مربع می باشد که متعلق به نمونه ی پوشش داده شده در pH=۲/۷ است. برای pH های دیگر مقاومت در حدود ۲۰۰۰ الی ۳۰۰۰ اهم سانتی متر مربع است که با توجه به این مقادیر در تمامی نمونه ها افزایش قابل توجهی نسبت به مقاومت فلز بدون پوشش (۳۹۰ اهم سانتی متر مربع) بدست آمده است. همانطور که در جدول ۳ و از نتایج حاصله از آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون مشخص است، کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی برای نمونه پوشش داده شده در محلول pH=۲/۷ مشاهده میگردد (دانسیته جریان = $0.47 \mu A/cm^2$). از طرف دیگر دانسیته جریان خوردگی برای فولاد بدون پوشش تبدیلی برابر با $14.53 \mu A/cm^2$ است. با توجه به مقادیر پتانسیل خوردگی در جدول ۳ مشاهده می شود که پوشش تبدیلی تشکیل شده در pH های مختلف باعث جابجایی پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر (نوبل تر) برای همه ی نمونه ها در اکثر pH ها می شود. این شیفت نشان دهنده ی پایین آمدن احتمال انجام واکنش از نظر ترمودینامیکی است. لازم به ذکر است که مثبت ترین پتانسیل خوردگی مربوط به نمونه ی اصلاح شده در کمترین pH است.

در نهایت از هر دو آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی این نتیجه قابل حصول است که آزمون ها در این زمینه یکدیگر را تایید کرده و pH بهینه حمام فسفات روی در این تحقیق برابر ۲/۷ است. دلیل این موضوع می تواند این مطلب باشد که در pH های پایین

۱/۷، ۲/۷، ۳/۷، ۴/۷ و ۵/۷ در دمای محیط، زمان غوطه وری ۱۵ دقیقه و غلظت شتاب دهنده ۱ گرم بر لیتر را نشان می دهد. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) نمونه های فولاد پوشش شده توسط محلول فسفات روی توسط آزمون پلاریزاسیون و مقاومت پلاریزاسیون پوشش (R_p) توسط آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۳-الف) مقایسه تاثیر pH محلول بر رفتار جریانهای آندیک و کاتدیک در منحنی های پلاریزاسیون این نمونه ها با نمودار نایکوئیست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های تبدیلی تشکیل شده در pH های متفاوت

با توجه به شکل ۳-ب پنج منحنی با رفتار یکسان مشاهده می شود که همگی فقط شامل یک قوس می باشند. با توجه به قطر منحنی ها در

جدول ۳- مقادیر دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش شده در pH های مختلف

نمونه	۱/۷	۲/۷	۳/۷	۴/۷	۵/۷	بدون پوشش
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	$4.77 (\pm 0.13)^*$	$0.47 (\pm 0.08)$	$4.38 (\pm 0.18)$	$4.13 (\pm 0.22)$	$4.01 (\pm 0.11)$	$14.53 (\pm 0.15)$
$E_{corr} (V)$	-۰/۴۶۷	-۰/۵۲۰	-۰/۴۹۰	-۰/۵۰۱	-۰/۵۵۱	-۰/۵۳۸
$R_p (k\Omega.cm^2)$	۲/۱۲	۳۲/۳۴	۲/۶۵	۲/۲۴	۲/۹۶	۰/۳۹

* مقادیر داخل پرانتز محدوده تغییرات دانسیته جریان خوردگی در تکرارها می باشد.

معنی که با تغییرات دما نواحی کاتدی که عمل رسوب پوشش بر روی آن ها اتفاق می افتد بیشتر تحت تاثیر قرار می گیرند و پوشش بیشتری در این نواحی رسوب می کند. یک فاکتور موثر دیگر این است که افزایش دما تا مقداری می تواند به سرعت تشکیل و رشد کریستال ها کمک شایانی کند از طرف دیگر دماهای بالاتر نیز می توانند باعث حل شدن کریستال ها در محیط اسیدی شوند که این امر می تواند توجیهی بر دانسیته جریان خوردگی بالاتر دمای ۵۷ درجه سانتی گراد در مقایسه با دمای ۴۷ °C باشد.

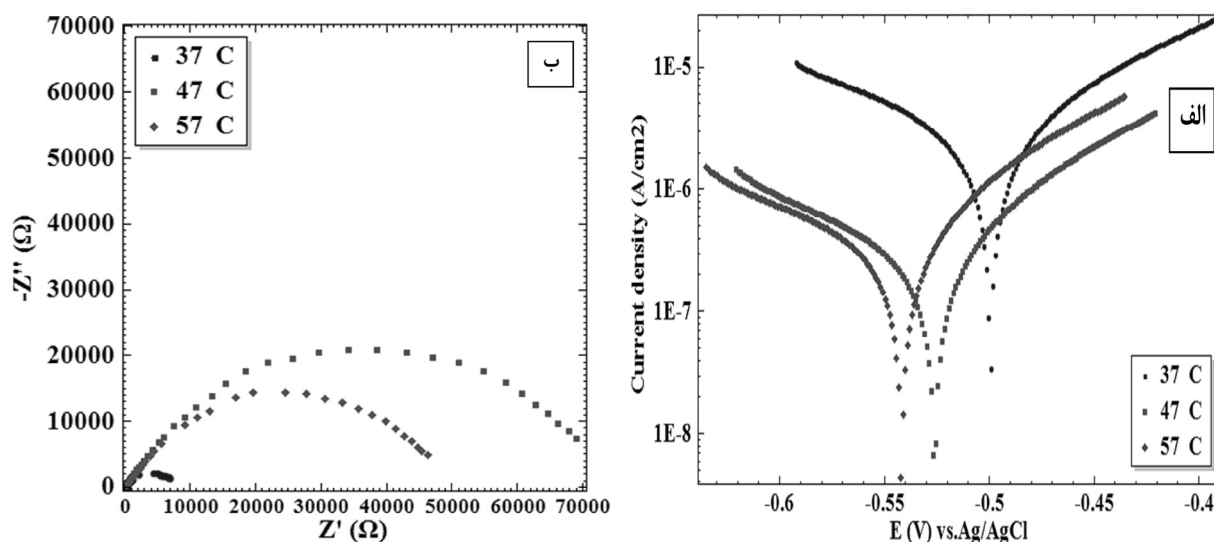
جدول شماره ۴ مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی حاصل از نمودارهای پلاریزاسیون و نایکویست برای نمونه های پوشش داده شده در دماهای ۳۷، ۴۷ و ۵۷ درجه سانتیگراد با زمان غوطه وری و pH ثابت را نشان می دهد. همانطور که در جدول ۴ مشخص است، کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی برای نمونه استیل پوشش شده در دمای محلول ۴۷ درجه سانتیگراد مشاهده می گردد ($i_{\text{corr}} = 0.043 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). این مقدار دانسیته جریان خوردگی بسیار کمتر از دانسیته جریان خوردگی فلز بدون پوشش ($i_{\text{corr}} = 14.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) است. شکل ۴ الف و ب و همچنین جدول شماره ۴ بیانگر این هستند که در این تحقیق با افزایش دما مقدار دانسیته جریان خوردگی کاهش

نرخ اکسایش فلز بسیار بالاتر از تشکیل پوشش بوده و همچنین پوشش در شرایط بسیار اسیدی به لحاظ ترمودینامیکی نمی تواند خوب تشکیل شود. علاوه بر این موارد حل شدن پوشش در pH های پایین نیز کاهش ضخامت پوشش و نایکناختی آن را باعث می گردد. در مقابل در pH های بالا شرایط تشکیل پوشش از نقطه نظر ترمودینامیکی فراهم شده اما بدلیل نرخ پایین اکسایش فلز سرعت تشکیل پوشش پایین بوده که این مسئله مجددا کاهش ضخامت پوشش تبدیلی در pH های بالا را در بر خواهد داشت. لذا میتوان اینگونه نتیجه گیری نمود که تشکیل مناسب پوشش در یک pH خاص امکان پذیر می باشد [۱۰].

۳-۲- اثر دمای محلول غوطه وری

شکل ۴ الف و ب به ترتیب نشان دهنده نمودارهای پلاریزاسیون و نایکویست به منظور ارزیابی دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) (پتانسیل خوردگی) و همچنین رفتار مقاومت به خوردگی و الکتروشیمیایی نمونه های فولاد پوشش داده شده در دمای ۳۷، ۴۷ و ۵۷ درجه سانتیگراد توسط محلول فسفات روی است.

همانطور که از شکل ۴-الف مشاهده می شود قسمت های آندی نمودارها شبیه به هم است و تفاوت در دانسیته جریان خوردگی را می توان به تفاوت در شاخه های کاتدی نمودار مربوط دانست به این



شکل ۴- الف) مقایسه تاثیر دماهای مختلف غوطه وری بر رفتار جریانهای آندی و کاتدی در منحنی های پلاریزاسیون این نمونه ها ب) نمودار نایکویست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های تبدیلی تشکیل شده در دماهای غوطه وری متفاوت

جدول ۴- مقادیر دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی برای نمونه های پوشش داده شده در دماهای غوطه وری مختلف

نمونه	۳۷°C	۴۷°C	۵۷°C	بدون پوشش
$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$1/45 (\pm 0/16)$	$0/043 (\pm 0/21)$	$0/320 (\pm 0/09)$	$14/53 (\pm 0/15)$
$E_{\text{corr}} (\text{V})$	$-0/499$	$-0/526$	$-0/522$	$-0/538$
$R_p (\text{k}\Omega.\text{cm}^2)$	$8/18$	$73/80$	$48/95$	$0/39$

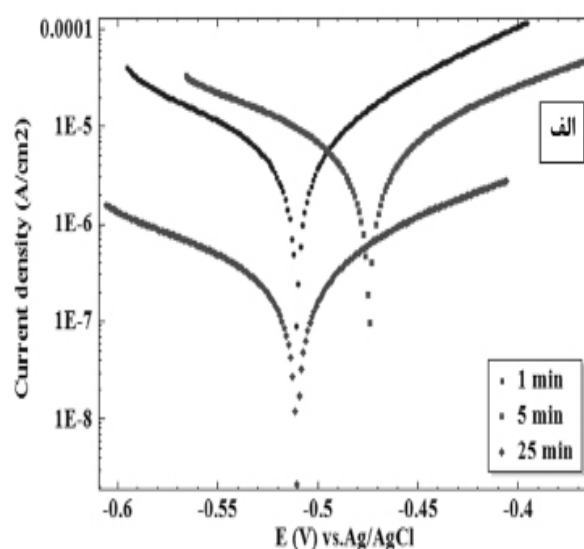
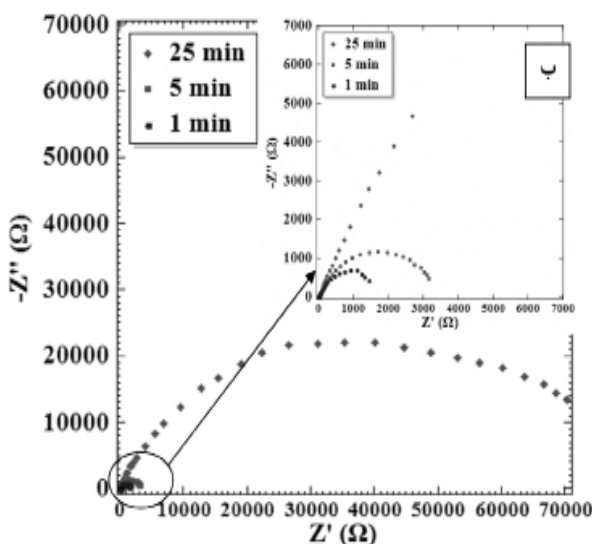
فسفات روی در زمان‌های غوطه وری متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود نمونه پوشش داده شده با زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه بیشترین قطر منحنی نایکویست را دارد و همانطور که دیدیم به این معنی است که این نمونه بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است.

جدول ۵ مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی مستخرج از نمودارها را برای نمونه‌های پوشش شده در زمان‌های مختلف با ثابت بودن بقیه پارامترها نشان می‌دهد. با توجه به اعداد جدول ۵ قابل مشاهده است که پتانسیل تمام نمونه‌ها نسبت به حالت بدون پوشش به سمت پتانسیل مثبت تر (نوبل تر) رفته است و همچنین دانسیته جریان خوردگی نمونه‌ها کاهش یافته است. همانطور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود برای نمونه با زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه بهترین مقاومت به خوردگی از روی نمودارها بدست آمده است. این امر به این دلیل است که مدت زمانی که نمونه در محلول پوشش تبدیلی غوطه ور می‌ماند با مقاومت به خوردگی پوشش در ارتباط است. زیرا اگر نمونه مدت زمان کمی در محلول بماند پوشش بصورت کامل بر روی سطح تشکیل نمی‌شود و یا اگر پوششی تشکیل شود بسیار نازک خواهد بود و نمی‌تواند سطح فلز را به خوبی محافظت کند [۱۲].

و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد ولی این افزایش دارای یک نقطه بهینه است به این معنی که در یک دما یا محدوده دمایی خاص کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی به دست می‌آید و پس از آن روند دانسیته جریان خوردگی رو به افزایش و مقاومت به خوردگی رو به کاهش است ولی با وجود این افزایش در دانسیته جریان خوردگی و کاهش در مقاومت به خوردگی همچنان دانسیته جریان خوردگی از دماهای پایین تر از دمای بهینه، کمتر و مقدار مقاومت به خوردگی از همین مقدار در دماهای پایین تر از دمای بهینه، بیشتر است. دلیل این موضوع ایجاد شدن میکروترک‌ها بر روی سطح نمونه در اثر دمای زیاد حمام است که تاثیر منفی بر روی مقاومت به خوردگی می‌گذارد همچنین از سوی دیگر دمای پایین حمام پوشش تبدیلی انرژی اولیه مورد نیاز برای تشکیل پوشش را تامین نمی‌کند [۱۱].

۳-۳- اثر زمان غوطه وری

شکل ۵ الف و ب به ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون و منحنی‌های نایکویست نمونه‌های پوشش شده در زمان‌های ۱، ۵ و ۲۵ دقیقه در محلول ۳/۵ درصد وزنی نمک طعام را نشان می‌دهد. با استفاده از این نمودارها به ترتیب دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) و همچنین رفتار مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی پوشش شده توسط محلول



شکل ۵- الف) مقایسه تاثیر زمان غوطه وری بر رفتار جریانهای آنودیک و کاتدیک در منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌ها ب) نمودار نایکویست حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های تبدیلی تشکیل شده در زمان‌های غوطه وری متفاوت

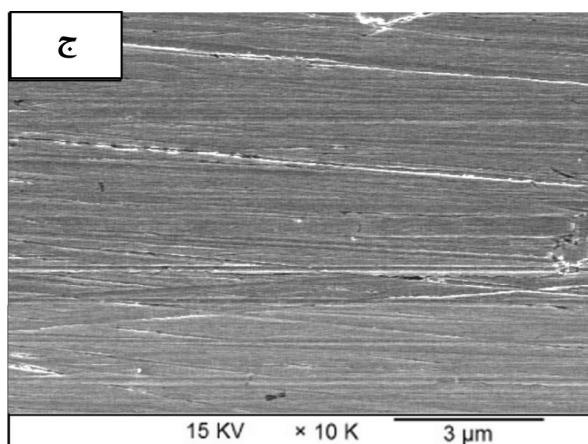
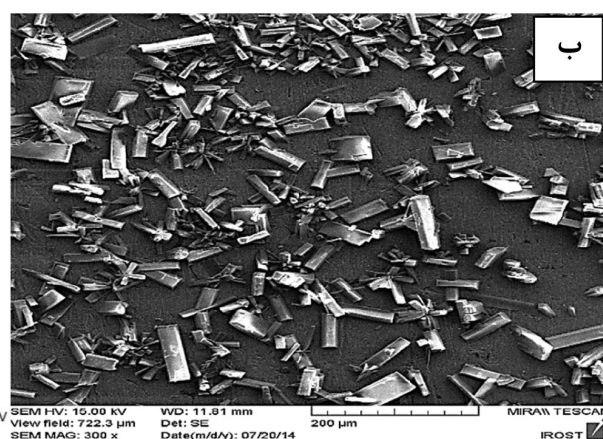
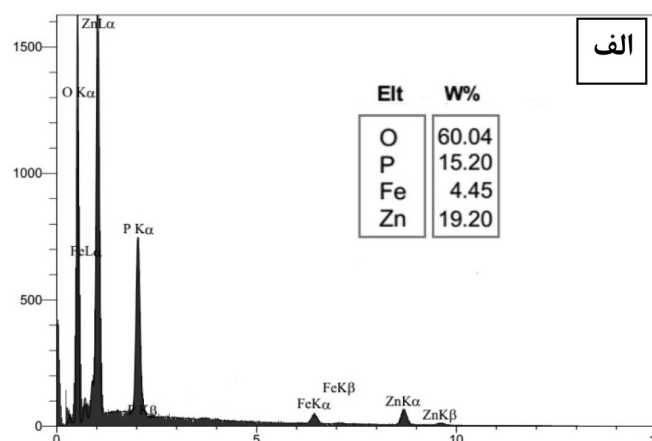
جدول ۵- مقادیر دانسیته جریان، پتانسیل خوردگی و مقاومت به خوردگی برای نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های غوطه وری مختلف

نمونه	۱ دقیقه	۵ دقیقه	۲۵ دقیقه	بدون پوشش
i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$4/32 (\pm 0/06)$	$3/79 (\pm 0/15)$	$0/19 (\pm 0/18)$	$14/53 (\pm 0/15)$
E_{corr} (V)	$-0/511$	$-0/474$	$-0/485$	$-0/538$
R_p ($k\Omega.cm^2$)	$1/66$	$3/44$	$88/32$	$0/39$

۳-۴- بررسی مورفولوژی سطح

طیف شناسایی عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شده از نمونه بهینه به ترتیب در شکل ۶ الف و ب نشان داده شده‌اند که این نمونه در شرایط دمایی ۴۷ درجه سانتیگراد، با زمان غوطه وری ۲۵ دقیقه، $pH=2/7$ و غلظت شتابدهنده یک گرم بر لیتر پوشش دهی شده است.

در شکل ۶- الف آنالیز عنصری از سطح نمونه موجود نشان داده



شکل ۶- تصاویر (الف) طیف شناسایی عنصری و (ب) میکروسکوپ الکترونی روبشی، از سطح نمونه ی بهینه ج) میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه بدون پوشش بعد از آماده سازی فیزیکی

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر متغیرهای فرآیندی (دما و زمان غوطه وری و pH محلول) بر مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی فسفات روی اصلاح شده بر روی زمینه فولاد مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت و به نتایج زیر می توان اشاره نمود: بر اساس منحنی های پلاریزاسیون، همه ی نمونه های پوشش داده شده مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با فولاد بدون پوشش دارند. همچنین مقادیر پتانسیل خوردگی برای همه ی نمونه ها به مقادیر مثبت تر شیفต์ پیدا کرد و دانسیته جریان خوردگی برای تمام نمونه ها نسبت به دانسیته جریان خوردگی فلز بدون پوشش کاهش یافت. از سوی دیگر با بررسی متغیرهای مختلف این نتیجه حاصل شد که پارامترهای pH و دمای حمام در یک محدوده دارای بهینه مقدار است و نمودار روند تغییر دانسیته جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی با افزایش پارامتر مورد نظر به صورت ماکزیمم دار است و به صورت خطی تغییر نمی کند. اما روند افزایش در پارامتر زمان غوطه وری به صورت خطی است.

همچنین از این اطلاعات می توان فهمید که دمای محلول و زمان غوطه وری شدیداً در ارتباط با یکنواختی و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش است و اثر pH محلول بر روی مقاومت به خوردگی پوشش بسیار کمتر از اثر دمای محلول غوطه وری در سطوح بررسی شده است.

مراجع

- [1] S. Adhikari, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 4, 2011, Pp. 1912-1924.
- [2] ASTM Handbook. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, vol. 13A, ASTM International, OH, USA, 2005, Pp. 712-720.
- [3] G. Critchlow, Chemical conversion coatings for structural adhesive bonding of plain carbon steels, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 20, No. 2, 2000, Pp. 113-122.
- [4] L. Fedrizzi, Corrosion study of industrial painting cycles for garden furniture, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 46, No. 1, 2003, Pp. 62-73.
- [5] X. Zhang, Facile preparation of hopeite coating on stainless steel by chemical conversion method, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 240, 2014, Pp. 361-364.
- [6] A. Kumar, Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 17, 2012, Pp. 3693-3699.
- [7] J.P. Popic, The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel, *Applied Surface Science*, Vol. 257, No. 24, 2011, Pp. 10855-10862.
- [8] B. V. Jegdić, The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath, *Corrosion Science*, Vol. 53, No. 9, 2011, Pp. 2872-2880.
- [9] Y. S. Choi, Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 391, No. 1, 2005, Pp. 162-169.
- [10] H. Eivaz Mohammadloo, A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 77, No. 2, 2014, Pp. 322-330.
- [11] K.H. Yang, Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 101, No. 2, 2007, Pp. 480-485.
- [12] M. Fouladi, Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of magnesium phosphate coating, *Electrochimica Acta*, Vol. 106, 2013, Pp. 1-12.
- [13] Y. L. Cheng, Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, No. 5, 2006, Pp. 1086-1091.
- [14] L.Y. Niu, A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, No. 9, 2006, Pp. 3021-3026.
- [15] T.S.N. Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 9, 2005, Pp. 130-177.
- [16] K.W. Cho, Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, No. 13, 2007, Pp. 4449-4456.
- [17] S.K. Dhoke, Electrochemical behavior of nano-iron oxide modified alkyd based waterborne coatings, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 117, No. 2, 2009, Pp. 550-556.
- [18] G. Saravanan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr (VI) and Cr (III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques, *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 1, 2009, Pp. 197-202.
- [19] F. Deflorian, EIS study of organic coating on zinc surface pretreated with environmentally friendly products, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 52, No. 4, 2005, Pp. 271-279.