

# اثر یون منگنز بر خواص پوشش تبدیلی زیرکونیوم: رفتار مقاومت به خوردگی، ریخت شناسی و ترکیب پوشش

ریحانه محمدحسینی<sup>۱</sup>، علی اصغر سرابی\*<sup>۲</sup>، محدثه سرای لو<sup>۱</sup>، حسین عیوض محمدلو<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۲</sup> استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۳</sup> دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

\* نویسنده مسئول: sarabi@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۹

## چکیده:

در این تحقیق پوشش تبدیلی هگزا فلورورو زیرکونیک اسید بر زیرآیند فولاد St-۱۲ اعمال شد. اثر pH های مختلف (۲، ۴ و ۶) بر مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش شده بررسی شد. خواص الکتروشیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی در pH های مختلف با روش های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شدند. نتایج نشان دادند که اصلاح سطح در pH=۴ نسبت به pH=۲ به علت اسیدیته کمتر در حفاظت از خوردگی فولاد موثرتر است. مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی به دست آمده در pH=۶ نیز نسبت به pH=۴ کمتر است، چرا که این pH قلیایی تر نمی تواند مانند pH های اسیدی تر، باعث اکسیداسیون سطح شود. سپس تلاش شد تا اثر غلظت افزودنی منگنز سولفات (۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ گرم بر لیتر) بر مقاومت به خوردگی، مورفولوژی و ترکیب پوشش مطالعه شود. ویژگی های سطح پوشش شده توسط آزمون های پلاریزاسیون و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش های اعمال شده در شرایط مختلف، میکروسکوپ نیروی اتمی جهت مطالعه مورفولوژی و زبری سطح، میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت ارزیابی مورفولوژی سطح و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس جهت تحلیل ترکیب شیمیایی پوشش بررسی شد. نتایج نشان داد که در مورد نمونه پوشش شده در محلول با pH=۴ و غلظت منگنز برابر ۰/۰۱ گرم بر لیتر، مقاومت به خوردگی بهبود یافته (دانسیته جریان خوردگی نسبت به نمونه پوشش شده در محلول زیرکونیوم بدون منگنز، حدود ۵۰ درصد کاهش یافته) و مورفولوژی سطح یکنواخت تر می شود. نتایج آزمون فوتوالکترون اشعه ایکس برای نمونه پوشش شده در غلظت بهینه منگنز نشان داد که پوشش، حاوی ترکیبات زیرکونیوم اکساید و منگنز است.

**کلمات کلیدی:** پوشش تبدیلی؛ زیرکونیوم؛ منگنز؛ مقاومت به خوردگی؛ طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس؛ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

# The Effect Of Mn Ion On Zr Conversion Coating Properties: Corrosion Resistance, Morphology and Composition of Coating

R. Mohammad Hosseini<sup>1</sup>, A.A.Sarabi<sup>2\*</sup>, M. Sarayloo<sup>1</sup>, H. Eivaz Mohammadloo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Sc Student, Faculty Of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

<sup>2</sup> Assistant Professor, Faculty Of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

<sup>3</sup> Ph. D Student, Faculty Of Polymer Engineering & Color Technology, Amirkabir University of Technology

\* Corresponding Author: sarabi@aut.ac.ir

Submission: 2013, 09, 04      Acceptance: 2013, 11, 30

## Abstract:

In this paper, St-12 steel surfaces were coated using hexafluorozirconic acid conversion coatings. Influence of different pH (2, 4, 6) on corrosion resistance of coated samples was initially studied. Electrochemical and anti corrosion properties in solutions with different pH were studied by use of Polarization and EIS measurements. The results showed that pH=4 hinders corrosion of steel much better compared to pH=2 due to less acidity. On the other hand, pH=6 also couldn't offer good corrosion protection for steel, since it is too alkaline to result in proper oxidation of substrate. Next, questions of interest associated with how the concentration of MnSO<sub>4</sub> additive (0.01, 0.1 and 1 g/l) affects corrosion resistance, morphology and composition of the coating. The properties of the coated surface was examined by a range of characterization techniques including DC polarization and EIS tests for comparing the corrosion resistance of differently coated samples; AFM to study morphology and surface roughness; SEM to evaluate surface morphology; in addition to EDS and XPS to analyze chemical composition. Results showed that the sample coated in solution with pH=4 and Mn<sup>2+</sup> concentration of 0.01 g/l possess improved corrosion resistance (current density decreased about fifty percent in comparison to steel coated just with Zr) and more uniform morphology. The result of XPS for the sample coated in optimized Mn<sup>2+</sup> containing solution showed that the coating is composed of various zirconium oxide states and manganese compounds.

**Keywords:** Conversion coating; Zirconium; Manganese; Corrosion resistance; X-ray Photoelectron Spectroscopy; Polarization; Electrochemical Impedance Spectroscopy

## ۱- مقدمه

شرکت هنکل) را بر زیرآیند فولاد نورد سرد مطالعه کردند. آنها pH و دمای محلول را بهینه کردند، سپس اثر زمان غوطه‌وری را بر مقاومت به خوردگی و مورفولوژی نمونه‌های پوشش شده بررسی کردند. pH عامل بسیار مهمی در رسوب کردن اغلب پوشش‌های تبدیلی است. چرا که در pHهای پایین ممکن است محصولات خوردگی قادر به رسوب کردن نباشند و یا حتی پوشش در حمام تبدیلی حل شود. در pHهای بالا نیز ممکن است اکسیداسیون در سطح زیرآیند رخ نداده و ادامه فرایند تبدیلی را دچار مشکل کند. در تحقیق حاضر، هدف بررسی اثر pH محلول و هم چنین افزودن منگنز سولفات به آن بر ویژگی‌های پوشش تبدیلی هگزا فلورورو زیرکونیک اسید بر نمونه‌های فولاد St-12 است. عملکرد خوردگی پوشش منتج توسط آزمون‌های پولاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مورفولوژی آن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نیروی اتمی و ترکیب شیمیایی توسط طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس بررسی شد.

## ۲- روش تحقیق

## ۲-۱- تهیه مواد و پوشش تبدیلی

ورقه‌های فولاد کربنی St-12 (۲۵ در ۳۰ در ۱/۵ میلی متر مکعب) به عنوان زیرآیند پوشش تبدیلی استفاده شد. ترکیب شیمیایی زیرآیند در جدول ۱ آورده شده است. ورقه‌های فولادی با کاغذ کاربید سیلیسیم با درجه ۱۲۰۰ سنباده زده شده، در محلول پتاسیم هیدروکسید (تهیه شده از مرک (Merck)) چربی‌گیری و سپس با آب مقطر شسته شده، با استون چربی‌گیری شدند و در دمای ۴۰°C خشک شدند. سپس در محلول تبدیلی حاوی هگزا فلورورو زیرکونیک اسید (تهیه شده از شرکت سیگما آلدریچ (Sigma Aldrich)) به صورت ۵۰ درصد وزنی در آب) با pHهای مختلف (۲، ۴، ۶) و غلظت‌های منگنز سولفات مختلف در pH ثابت ۴ (۱، ۰/۱ و ۰/۰۱ گرم بر لیتر) در دمای محیط به مدت ۹۰ ثانیه غوطه‌ور شدند. pH محلول‌های تبدیلی با افزودن سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک (تهیه شده از مرک) تنظیم شد. بعد از هر آماده‌سازی، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در آن در دمای ۴۰°C خشک شدند. تمامی محلول‌ها آماده‌سازی با آب مقطر تهیه شدند. نمونه‌ها قبل از هر آزمون در دسیکاتور نگه‌داری شدند تا کاملاً خشک شده و رطوبت آن‌ها از بین برود.

خوردگی یک فرایند طبیعی است که باعث تخریب فلز یا خواص آن به علت واکنش با محیط اطراف می‌شود [۱]. فولاد از آنجایی که ماده اصلی در صنعت ساخت و ساز است، جلوگیری از خوردگی آن نیز توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲]. یکی از روش‌های محافظت از فولاد در برابر خوردگی، اصلاح سطح فلز با پوشش‌های تبدیلی است که مقرون به صرفه‌ترین روش است و کاربرد نهایی بسیار زیادی دارد [۳]. این پوشش‌ها چسبندگی بین زیرآیند و پوشش آلی را افزایش می‌دهند. پوشش‌های تبدیلی کروم شش ظرفیتی، مقاومت به خوردگی بالا و چسبندگی خوبی به رنگ دارند و مقرون به صرفه هستند [۴-۷]، اما قوانین اتحادیه اروپا محدودیت‌های شدیدی در استفاده از این پوشش‌ها اعلام کرده است [۸]. روش فسفات‌کردن، به علت هزینه مناسب و مقاومت به خوردگی نسبتاً خوب خود، یکی از روش‌های اصلاح سطح فلزات آهنی و غیرآهنی است [۳]. با این حال این روش محدودیت‌هایی دارد، به عنوان نمونه به طور ذاتی متخلخل است و نیازمند به مرحله اضافی برای پر کردن خلل و فرج در سطح دارد [۹ و ۳]. هم چنین در فرایند فسفات‌کردن لجن تولید می‌شود که باید با استفاده از تجهیزات خاص حذف گردد [۹] و نهایتاً اینکه در ماه‌های بالاتر از دمای محیط انجام می‌گیرد [۳ و ۱۰].

پوشش‌های تبدیلی کروم سه ظرفیتی در مقایسه با شش ظرفیتی، موادی با سمیت کمتر تولید می‌کنند [۱۱ و ۱۴]. در تحقیقات قبلی، پوشش‌های تبدیلی فلزات کمیاب از جمله لانتانیم و سریم برای جلوگیری از خوردگی برخی فلزات و آلیاژهای آن از قبیل آلومینیوم [۱۲-۱۴]، منیزیم [۱۵ و ۱۶]، قلع [۱۷]، روی [۱۸ و ۱۹] و فولاد [۲۰] گزارش شده است. کوی (Cui) و همکارانش [۲۱] پوشش تبدیلی فلزات کمیاب از نوع جدیدتر به نام نیوبیم را به عنوان جایگزین پوشش تبدیلی سمی کروم شش ظرفیتی، بر آلیاژ منیزیم AZ91D اعمال کردند. در سال ۲۰۰۷ نسل جدید پوشش‌های تبدیلی بر پایه زیرکونیوم وارد صنعت اتومبیل‌سازی شد. این تکنولوژی کاهش هزینه قابل توجهی را بدون کاهش عملکرد در مقایسه با پوشش فسفات روی داشت [۲۲-۲۴]. عیوض محمدلو و همکارانش [۲۵] رفتار مقاومت به خوردگی و ریزساختار پوشش‌های تبدیلی هگزا فلورورو زیرکونیک اسید تقویت شده با نانوسرامیک‌ها (بوندریت ان تی وان (Bonderite NT-1))،

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی St-12

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Cr	Co
درصد وزنی	۰/۰۴۱	۰/۰۱۳	۰/۱۸۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۲	۰/۰۲۳	۰/۰۰۳
عنصر	Mo	Ni	Al	Nb	Cu	Fe	بالانس
درصد وزنی	۰/۰۰۵	۰/۰۳۵	۰/۰۳۹	۰/۰۰۵	۰/۰۳۱		

## ۲-۲- آزمون‌های خوردگی

آزمون‌های خوردگی نمونه‌های فولادی پوشش شده و فولاد بدون پوشش توسط منحنی‌های پولاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکترو شیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) ارزیابی شد. کلیه آزمون‌ها در یک سامانه سه الکترودی که در آن پلاتین به عنوان الکترود کمکی، نمونه پوشش شده به عنوان الکترود کار و الکترود نقره/نقره کلراید به عنوان الکترود مرجع در سل الکتروشیمیایی و در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید انجام شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی بر مساحت ۱ سانتی‌متر مربع از هر نمونه انجام شد و بقیه سطح آن توسط مخلوط مذاب بیروکس و رزین کلوپونی پوشانده شد. آزمون‌های پولاریزاسیون برای بررسی چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش تبدیلی به کار می‌روند. ولتاژ در محدوده  $\pm 100$  میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز روبش شد و سرعت اسکن  $0.1$  ولت بر ثانیه بود. چگالی جریان خوردگی با استفاده از روش برون یابی تافل در پتانسیل  $\pm 50$  میلی ولت اطراف پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential (OCP)) به دست آمد. اندازه‌گیری‌های امپدانس الکترو شیمیایی در محدوده فرکانس  $100$  کیلوهرتز تا  $0.1$  هرتز انجام شد. دامنه اختلاف پتانسیل متناوب اعمالی  $10$  میلی ولت بالاتر و پایین از پتانسیل مدار باز بود. آزمون‌های پولاریزاسیون و امپدانس الکترو شیمیایی توسط دستگاه Autolab PGSTAT 302 N انجام شد و نتایج توسط نرم‌افزار نوا (Nova) تحلیل شد. هر آزمون سه بار تکرار شد.

## ۲-۳- تحلیل ریخت شناسی سطح و ترکیب پوشش

ریخت‌شناسی سطوح فولادی پوشش شده و نشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN, Model VEGAII, Czech Republic) به همراه طیف‌سنج انرژی اشعه ایکس گسیل میدانسی (Model RONTEC, Germany, QUANTAX Software) مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM, Ambios Tech, USA) نیز ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌های پوشش شده مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی پوشش تبدیلی توسط طیف سنج فوتوالکترون اشعه ایکس (X-ray Photoelectron Spectroscopy) (Model X-Ray 8025-BesTec, Germany) شامل یک منبع دو

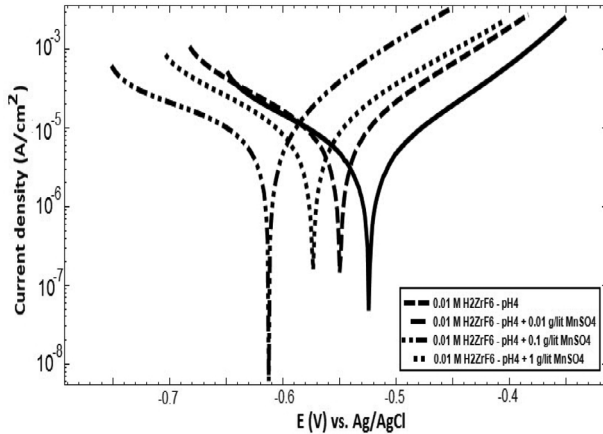
آندی XR3E2 اشعه ایکس با تارگت‌های آلومینیوم (۱۴۸۶/۶) الکترون ولت) و منیزیم (۱۲۵۳/۶) الکترون ولت) تحلیل شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- آزمون‌های پولاریزاسیون

شکل ۱ منحنی‌های پولاریزاسیون نمونه‌های فولادی پوشش شده با زیرکونیوم و پوشش نشده را در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید نشان می‌دهد. واکنش‌های کاتدی (۱ و ۲) به ترتیب مربوط به تولید هیدروژن و احیای اکسیژن حل شده در محلول است و واکنش آندی (۳) مربوط به انحلال زیرآیند فلزی است. در پتانسیل خوردگی، سرعت واکنش‌های کاتدی با سرعت انحلال زیرآیند فلزی برابر است و این نقطه مربوط به سرعت خوردگی سیستم است که با چگالی جریان بیان می‌شود. روش برون یابی تافل در اینجا برای تعیین پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به کار برده شد که در جدول ۲ نتایج حاصل از آن آورده شده است. در مقایسه با فولاد بدون پوشش و نمونه‌های پوشش شده در pH ۲، ۴ و ۶ شیب شاخه‌های آندی و کاتدی به ترتیب کاهش و افزایش یافته و نیز منحنی‌های پولاریزاسیون به سمت چگالی جریان‌های کمتر تغییر پیدا کرده است. کمترین مقدار  $i_{corr}$  ( $5/2 \mu A/cm^2$ ) مربوط به نمونه پوشش شده در محلول  $0.1$  مولار هگزا فلئورورو زیرکونیک اسید با pH=۴ است. نتایج نشان می‌دهد که لایه تبدیلی تشکیل شده در pH=۴ مقاومت به خوردگی را در مقایسه با pH=۲ ( $i_{corr} = 5/4 \mu A/cm^2$ ) به مقدار کمی بهبود بخشیده است. این امر می‌تواند به این علت باشد که در pH پایین‌تر، آهن بیشتری در محلول حل شده، پس الکترون‌های بیشتری برای واکنش‌های کاتدی فراهم می‌شود و pH موضعی افزایش می‌یابد. با این حال، برای رسوب کردن محصولات نامحلول مقاوم در برابر خوردگی به افزایش pH بیشتری نیاز است. از سوی دیگر در pH پایین، پوشش می‌تواند در محلول تبدیلی حل شده و فیلم منتج نمی‌تواند سطح را به قدر کافی محافظت کند [۲۵]. هم‌چنین،  $Fe^{2+}$  بیشتری در pH پایین‌تر تولید می‌شود که باعث رقابت بین Zr و Fe برای رسوب کردن می‌شود. در نتیجه پوشش در pH=۴ نسبت به pH=۲ عملکرد بهتری دارد. مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی به دست آمده در pH=۶ نیز نسبت به pH=۴ کمتر است، چرا که این pH قلیایی‌تر است و نمی‌تواند مانند

را نشان می‌دهد. سه غلظت مختلف از این نمک (۰/۱، ۰/۰۱ و ۱) مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۲: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پوشش شده در محلول ۰/۱ مولار هگزافلوروزیرکونیک اسید با  $\text{pH}=4$  بدون حضور منگنز سولفات و با حضور آن در سه غلظت مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

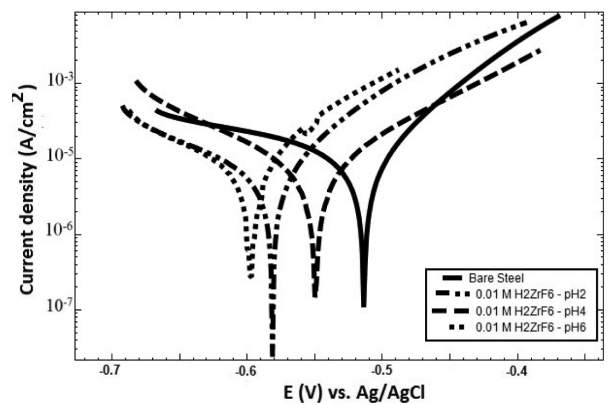
با توجه به نمودار شکل ۲ و مقادیر نشان داده شده در جدول ۲، کمترین چگالی جریان خوردگی ( $2/5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) مربوط به نمونه پوشش شده در محلول حاوی ۰/۱ مولار هگزافلوروزیرکونیک اسید و ۰/۱ گرم بر لیتر منگنز سولفات با  $\text{pH}=4$  می‌باشد. پتانسیل خوردگی این نمونه نیز در مقایسه با دیگر نمونه‌های پوشش شده به سمت مقادیر مثبت‌تر رفته است. چگونگی اثر افزودن نمک به محلول تبدیلی در بخش میکروسکوپ الکترونی روبشی بیشتر شرح داده می‌شود.

$\text{pH}$  های اسیدی‌تر، باعث اکسیداسیون سطح شود. در نتیجه الکترون‌های آزاد شده برای بالا بردن  $\text{pH}$  و رسوب محصولات خوردگی کافی نمی‌باشند. پتانسیل خوردگی در  $\text{pH}=4$  نسبت به ۲ و ۶ مثبت‌تر است که نشان می‌دهد فعالیت سطح و تمایل زیرآیند به از دست دادن الکترون کم شده است.

واکنش‌های کاتدی:



واکنش آندی:



شکل ۱: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی پوشش شده و نشده در محلول ۰/۱ مولار هگزافلوروزیرکونیک اسید با  $\text{pH}$  های مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون آندی و کاتدی نمونه‌های فولادی پوشش شده در محلول‌های زیرکونیوم با و بدون حضور منگنز سولفات

جدول ۲: داده‌های حاصل از برون‌یابی تافل برای نمونه‌های فولادی پوشش شده در محلول‌های زیرکونیوم با و بدون حضور منگنز سولفات به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

پتانسیل خوردگی (mV)	چگالی جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	نمونه / متغیر
-۵۱۰	۶/۵	فولاد شاهد
-۵۸۲	۵/۴	۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - $\text{pH}=2$
-۵۴۹	۵/۲	۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - $\text{pH}=4$
-۵۹۸	۵/۸	۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - $\text{pH}=6$
-۵۷۴	۴/۶	۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - $\text{pH}=4 + 1 \text{ g/lit MnSO}_4$
-۶۱۲	۴/۲	۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - $\text{pH}=4 + 0.1 \text{ g/lit MnSO}_4$
-۵۳۶	۲/۵	۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - $\text{pH}=4 + 0.01 \text{ g/lit MnSO}_4$

## ۳-۲- آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش غیر مخرب برای ارزیابی خوردگی بسیاری از مواد از جمله پوشش‌ها، فیلم‌های آندایز و بازدارنده‌های خوردگی است [۲۶]. رفتار امپدانس فولاد پوشش شده را می‌توان توسط نمودارهای نایکویست یا بود نشان داد. نمودارهای نایکویست نمونه‌های فولادی و پوشش شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

نمونه‌ها به مدت ۹۰ ثانیه در سه محلول غوطه‌ور شدند، محلول‌های حاوی ۰/۱ مولار هگزا فلئوئورو زیرکونیک اسید با pHهای ۲، ۴ و ۶. یک نیم دایره نشان دهنده مدار تک ثابتی برای نمونه‌های فولادی مشاهده می‌شود. داده‌های این آزمون را بایستی با استفاده از مدار معادل شامل مقاومت، خازن و عناصر دیگر تحلیل کرد. شکل ۴ مداری را نشان می‌دهد که در آن یک مقاومت به حالت سری با مدار دیگری که مقاومت و خازن در آن موازیند، قرار دارد. این مدار، شامل مقاومت محلول،  $R_s$ ، عنصر فاز ثابت،  $C_{PE}$ ، و مقاومت انتقال بار،  $R_{ct}$  می‌باشد. مقادیر  $R_s$ ،  $R_{ct}$ ،  $n$  (توان CPE) و  $Y_0$  (بزرگی ادمیتانس CPE) برای هر نمونه در جدول ۳ آورده شده است.

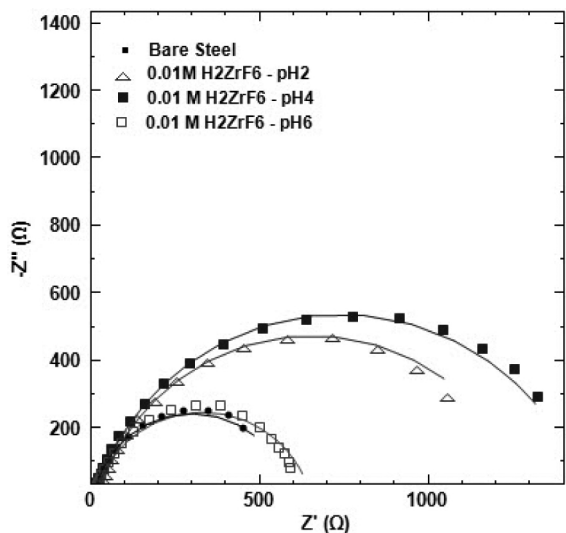
برای یک فلز بدون پوشش، مقدار  $R_p$  از تقاطع داده امپدانس تجربی و محور حقیقی نمودار نایکویست در جایی که فرکانس به صفر نزدیک می‌شود ( $R_p = Z_{1f}$  که  $Z_{1f} = \lim_{f \rightarrow 0} |Z(f)|$ ) به دست می‌آید. برای یک مدار ساده، بزرگی  $R_{ct}$  همان قطر نیم دایره نایکویست بر محور حقیقی است. در ساده‌ترین حالت، این دو مقدار برابر هستند.

لورنز (Lorenz) و منسفلد (Mansfeld) توانستند این امر را در برخی موارد نشان دهند و بیان کردند این اختلاف می‌تواند باعث برآورد نادرست سرعت خوردگی شود. جالب توجه است که در صورت وجود لوپ القایی مقادیر  $R_p$  با سرعت خوردگی ارتباط دارند ولی  $R_{ct}$  ندارند.

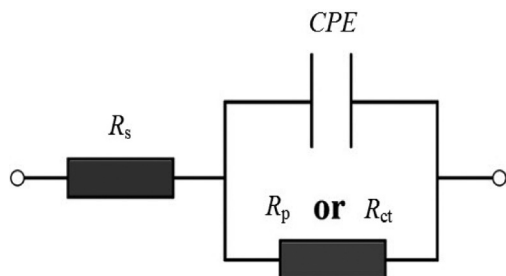
همانطور که در شکل ۳ و جدول ۳ مشخص است،  $R_p$  نمونه‌های پوشش شده به مقادیر  $1270$ ،  $1460$  و  $640$   $\Omega \text{cm}^2$  به ترتیب برای pHهای ۲، ۴ و ۶ افزایش یافته است.

این بهبود مقاومت پولاریزاسیون با چگالی جریان خوردگی

کتر به دست آمده از منحنی‌های پولاریزاسیون در شکل ۱ انطباق دارد.



شکل ۳: منحنی‌های نایکویست نمونه‌های فولادی و پوشش شده در در محلول‌های ۰/۱ مولار هگزا فلئوئورو زیرکونیک اسید با pHهای مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)



شکل ۴: مدار معادل جهت فیت کردن نتایج EIS

مقدار  $n$  به معنای شیفت فازی است و پدیده‌های سطحی مختلف مثل نایکنواختی سطح ناشی از زیری سطح، انحلال فلز، ناخالصی‌ها، توزیع مناطق فعال، جذب سطحی بازدارنده‌ها یا تشکیل لایه متخلخل را نشان می‌دهد [۲۷ و ۲۸]. مطابق جدول ۳، مقدار  $n$  پوشش از ۰/۸۲ برای غلظت‌های  $1 \text{ g/lit}$  و  $0.1 \text{ g/lit}$  منگنز سولفات به ۰/۸۴ برای  $0.1 \text{ g/lit}$  افزایش یافته که می‌تواند ناشی از نایکنواختی بیشتر سطح باشد.

مقدار  $n$  برای فولاد بدون پوشش نیز ۰/۸۹ است. یعنی برای پوشش‌ها کاهش یافته که این امر از اغلب پوشش‌های تبدیلی انتظار می‌رود.

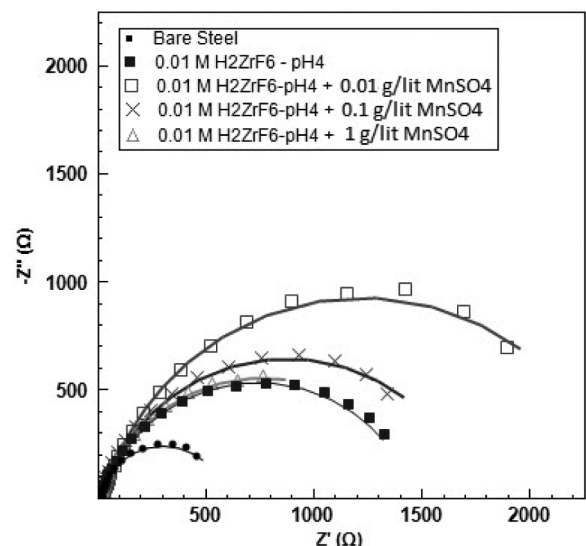


جدول ۳: داده های حاصل از آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه های فولادی شاهد و پوشش شده در محلول های هگزا فلئورو زیرکونیک اسید با و بدون حضور منگنز سولفات به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

نمونه / متغیر	$R_p$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$Y_0$ ( $\mu\text{Mho}$ )	$n$
فولاد شاهد	۵۸۰	۸/۵	۱۸۵	۰/۸۹
۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - pH=۲	۱۲۷۰	۱۰	۵۷۷	۰/۸۲
۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - pH=۴	۱۴۶۰	۹/۶	۳۹۹	۰/۸۱
۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - pH=۶	۶۴۰	۱۰/۵	۲۵۶	۰/۸۳
۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - pH=۴ + ۱g/lit $\text{MnSO}_4$	۱۵۰۰	۱۰/۸	۳۶۳	۰/۸۲
۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - pH=۴ + ۰/۱g/lit $\text{MnSO}_4$	۱۷۳۰	۱۰	۴۲۸	۰/۸۲
۰/۰۱ M $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ - pH=۴ + ۰/۰۱g/lit $\text{MnSO}_4$	۲۴۰۰	۱۱	۲۹۵	۰/۸۴

شکل ۶ آورده شده است. سطح فولاد بدون پوشش (شکل ۶-الف) حاوی خطوطی است که ناشی از سنباده زدن می باشد، اما پس از غوطه وری در محلول هگزا فلئورو زیرکونیک اسید (شکل ۶-ب)، مورفولوژی تغییر می کند و ساختار کرمی شکل به همراه تجمعات ذرات زیرکونیوم اکساید دیده می شود، در حالی که در شکل ۶-ج که مربوط به فولاد پوشش شده در محلول حاوی هگزا فلئورو زیرکونیک اسید و منگنز سولفات است، این تجمعات مشاهده نمی شود. پوشش های زیرکونیوم به طور کلی شامل نقص هایی هستند که بازدهی پوشش را به خصوص در فصل مشترک پوشش و ذرات تجمع کرده کاهش می دهند. در حالی که ترک ها در تحقیق گذشته [۲۵] با بهینه سازی پارامترهای فرایندی مثل pH، دما و زمان آماده سازی بسیار کاهش پیدا کرده، اما تجمعات با انجام پوشش دهی فولاد توسط محلول تبدیلی  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  هنوز هم بر سطح پوشش وجود دارند (شکل ۶-ب). حضور یون های منگنز در حمام (شکل ۶-ج)، باعث تجمعات کمتر می شوند. می توان نتیجه گرفت افزودن یون منگنز باعث ایجاد یک پوشش یکنواخت با پوشش دهی بیشتر سطح می شود. به نظر می رسد منگنز نقش کمی در رسوب کردن پوشش داشته، اما در فصل مشترک با زیرکونیوم رقابت داشته و منجر به رسوب کنترل شده زیرکونیوم شده است. بنابراین ذرات تجمع کرده در مورد پوشش به دست آمده از محلول حاوی منگنز بسیار کم و کوچک هستند. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح فولاد بعد از غوطه وری در محلول ۰/۰۱ مولار هگزا فلئورو زیرکونیک اسید در pH=۴ بدون حضور منگنز سولفات و با حضور آن در شکل ۷ نشان داده شده اند. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود ذرات تجمع کرده در پوشش به دست آمده از محلول حاوی منگنز (شکل های ۷-الف و ۷-ب) بسیار کم و کوچک هستند. از سوی دیگر در پوشش دهی سطح با

شکل ۵ نمودارهای نایکویست فولاد بدون پوشش و پوشش شده در محلول های زیرکونیوم با و بدون حضور  $\text{Mn}^{2+}$  را نشان می دهد. مطابق جدول ۳، وقتی منگنز سولفات با غلظت ۰/۰۱ گرم بر لیتر به محلول زیرکونیوم با pH=۴ افزوده می شود، مقاومت پولاریزاسیون (از ۱۴۶۰ به ۲۴۰۰ اهم) افزایش می یابد، یعنی یون های  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Zr}^{4+}$  اثر سینرژیک داشته اند و این بهبود مقاومت با داده های پولاریزاسیون جدول ۲ هم خوانی دارد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که کمترین غلظت منگنز سولفات یعنی ۰/۰۱ گرم بر لیتر بر بهبود مقاومت به خوردگی اثر قابل توجهی داشته است.

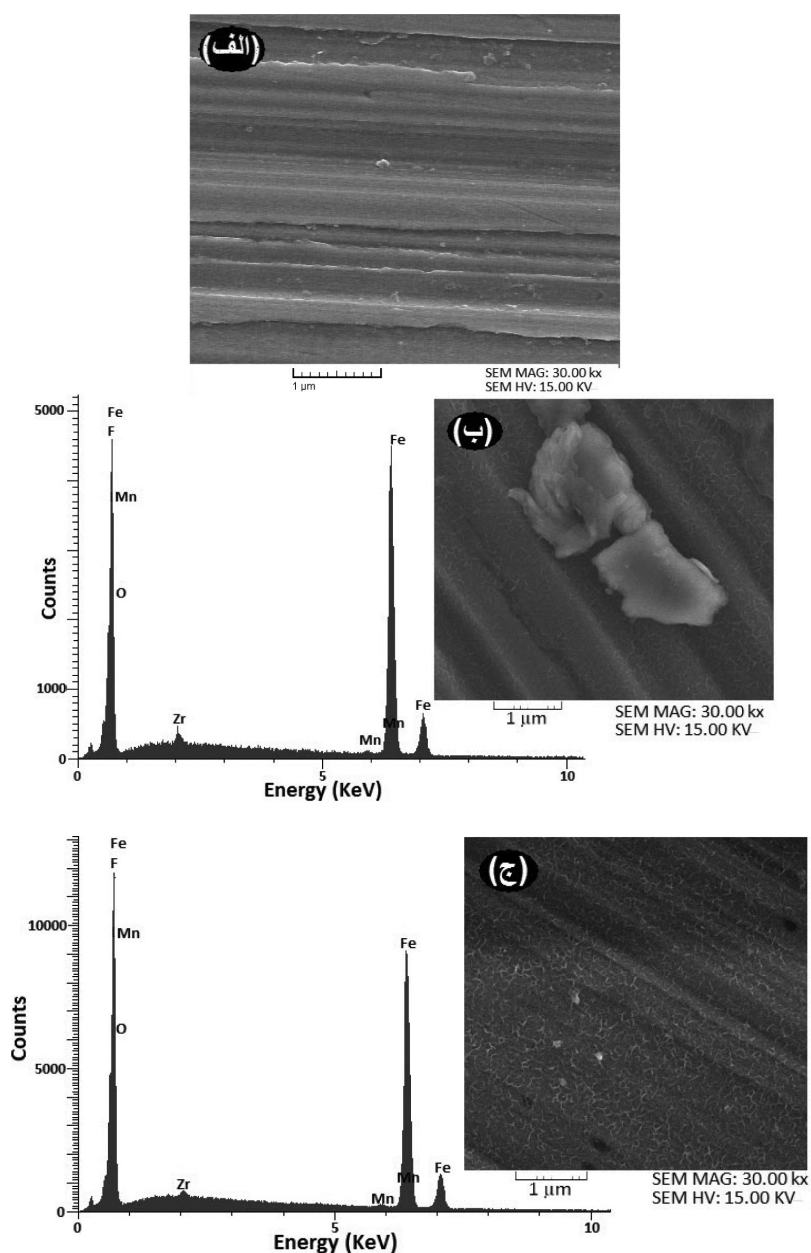
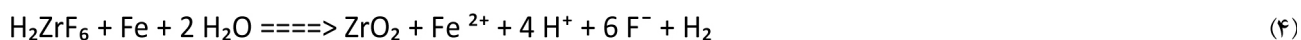


شکل ۵: منحنی های نایکویست نمونه های فولادی بدون پوشش و پوشش شده در محلول های ۰/۰۱ مولار هگزا فلئورو زیرکونیک اسید با pH=۴ بدون حضور منگنز سولفات و با حضور آن در غلظت های مختلف به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط (غوطه ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلراید)

۳-۳- ریخت شناسی سطح و طیف سنجی پراکنش اشعه ایکس  
مورفولوژی سطح نمونه های فولادی و پوشش شده با زیرکونیوم با افزودن منگنز سولفات و بدون افزودن آن به حمام تبدیلی، در

درصد وزنی زیرکونیوم برای نمونه‌های پوشش شده در محلول‌های زیرکونیوم با و بدون افزودن منگنز، به ترتیب  $1/78$  و  $2/14$  می‌باشد. منگنز موجود در نمونه اول ناشی از زیرآیند می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت در محلول حاوی منگنز و همچنین بدون منگنز، ترکیبات زیرکونیوم بر سطح زیرآیند فولاد رسوب می‌کنند که زیرکونیوم اکساید مطابق واکنش ۴ تولید می‌شود.

استفاده از محلول حاوی زیرکونیوم بدون منگنز (شکل‌های ۷-ج و ۸-د)، تجمعات ذرات زیرکونیوم ایجاد شده که در مورد پوشش دهی با محلول حاوی زیرکونیوم و منگنز دیده نمی‌شوند. این تصاویر در تطابق کامل با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل ۶ است و همدیگر را تایید می‌کنند. تحلیل طیف‌سنجی انرژی پراکنش (شکل ۶-ب و ج) نشان داد

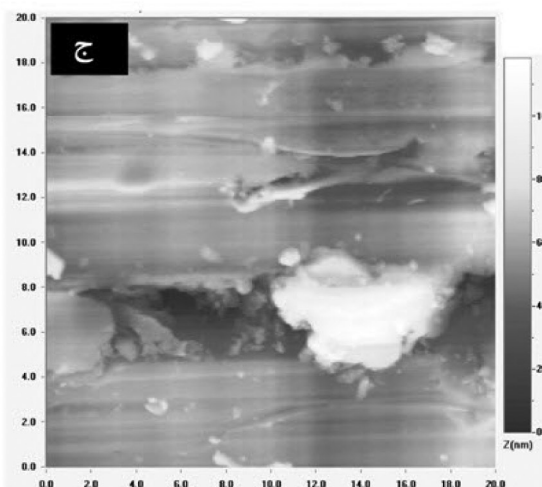
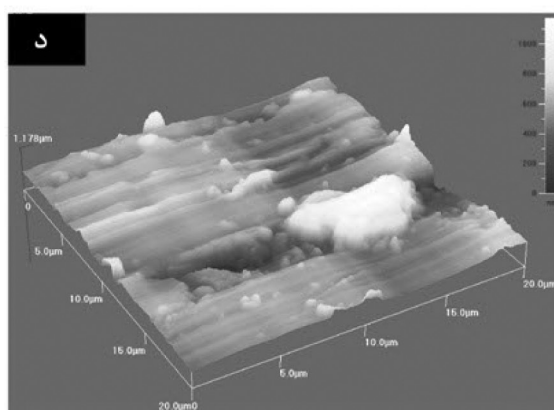
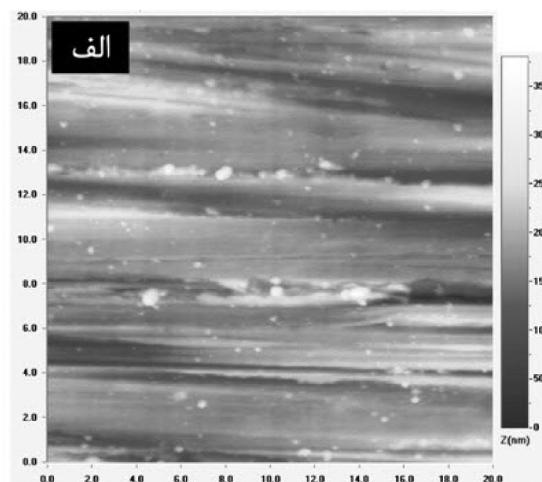
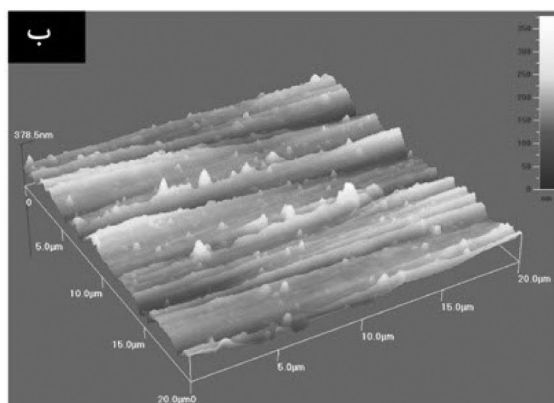


شکل ۶: ریخت شناسی سطح فولاد (الف) ریخت شناسی سطح و تحلیل طیف سنجی انرژی پراکنش نمونه‌های پوشش شده در محلول  $0.1 \text{ M H}_2\text{ZrF}_6$  به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط بدون  $\text{MnSO}_4$  (ب) و با غلظت  $0.1 \text{ g/l MnSO}_4$  (ج)



جدول ۴: درصد وزنی عناصر مختلف پوشش تبدیلی

Zr	Fe	O	Mn	محلول / عنصر
۲/۱۴	۹۳/۵۲	۳/۷۹	۰/۵۵	بدون $Mn^{2+}$ (درصد وزنی)
۱/۷۸	۹۳/۵۰	۳/۸۴	۰/۸۸	با $Mn^{2+}$ (درصد وزنی)



شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی برای پوشش به دست آمده از محلول حاوی الف و ب) هگزافلورورو زیرکونیک اسید به همراه منگنز سولفات.، ج و د) هگزافلورورو زیرکونیک اسید

۱۸۵/۳) مربوط به  $Zr\ 3d\ 3/2$  است که  $Zr^{4+}$  را در  $ZrO_2$  نشان می‌دهد [۳۱]. طیف  $O\ 1s$  می‌تواند مربوط به پیوند  $O-Zr$  [32]،  $O-Fe$  [33]، و  $O-H$  ناشی از آب جذب شده [۳۴] باشد. همانطور که مشخص است قله های آهن و منگنز نیز دیده می‌شوند ولی مقادیر آن‌ها ناچیز است. کربن نیز ناشی از آلودگی اتمسفر و یا تماس دست با نمونه می‌باشد. سیگنال‌های مناطق  $Fe\ 2p$  مشخص می‌کند که مقادیر کمی از گونه های آهن اکسید/هیدروکسید وجود دارند. از آنجاییکه قله  $O\ 1s$  برای اکسیدهای آهن مختلف

#### ۳-۴- مطالعات طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس

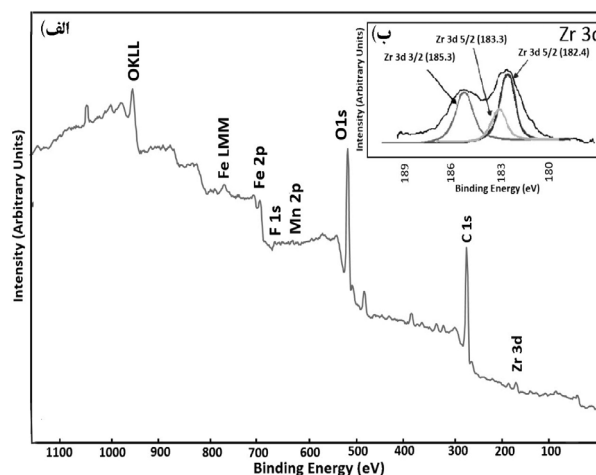
ترکیب شیمیایی پوشش زیرکونیوم از طریق روش طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس ارزیابی شد. شکل ۸-الف، طیف کلی حاوی گونه‌های  $O$ ،  $F$ ،  $Mn$ ،  $Zr$  و  $Fe$  را نشان می‌دهد. تصویر داخلی آن (شکل ۸-ب) مربوط به جزئیات طیف  $Zr\ 3d$  می‌باشد. این طیف شامل سه قله است، قله‌ای که در انرژی پیوند پایین تر ( $182/4\ eV$ ) است، مربوط به  $Zr\ 3d\ 5/2$  است که گونه  $ZrO$  را نشان می‌دهد [۳۰، ۲۹] و دو پیک دیگر در انرژی پیوند بالاتر ( $183/3\ eV$ ) و

مختلف (۲، ۴، ۶) و سپس غلظت های مختلف  $Mn^{2+}$  در pH ثابت ۴ اعمال شد. از نمودار های طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی و پولاریزاسیون تافلی نتیجه گرفته شد که پوشش به دست آمده در pH=۴ نسبت به pH ۲ و ۶ مقاومت به خوردگی بهتری دارد و این pH بهینه می باشد. با کاهش مقدار منگنز سولفات از ۱ به ۰/۰۱ گرم بر لیتر (pH=۴)، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش یافت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش به دست آمده از محلول بدون  $Mn^{2+}$  تجمع ذرات زیرکونیوم را نشان داد، در حالی که در مورد محلول حاوی  $Mn^{2+}$  (با غلظت ۰/۰۱ g/l) این تجمعات دیده نشد و سطح یکنواختتری به دست آمد که با نتایج آزمون های خوردگی نیز مطابقت داشت. به نظر می رسد که  $Mn^{2+}$  نقش ضعیفی در رسوب پوشش داشته، ولی رقابتی با Zr در فصل مشترک برقرار کرده که باعث شده رسوب زیرکونیوم به صورت کنترل شده تری رخ دهد. بنابراین ذرات تجمع یافته در مورد پوشش حاوی منگنز بسیار کم و کوچک هستند. طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس نشان داد که پوشش به طور عمده حاوی زیرکونیوم اکساید ها با مقادیر کمی منگنز اکساید/هیدروکساید ها است که می توانند مقاوم در برابر خوردگی باشند.

#### ۵- تشکر و قدرانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو قدرانی عمل آورند.

فرقی نمی کند و قله های Fe بسیار نزدیک هم می باشند، شناسایی و جداسازی گونه های اکسیدی مشکل است. طیف شکل ۸ شامل قله های O KLL است که انرژی الکترون های خارج شده از اتم ها به علت پر شدن حالت O 1s (لایه K) توسط الکترونی از لایه L همراه با خارج شدن یک الکترون از لایه L می باشد.



شکل ۸: طیف کلی طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس نمونه های فولاد St-۱۲ پوشش شده به مدت ۹۰ ثانیه در دمای محیط در محلول حاوی ۰/۰۱ مولار هگزا فلورورو زیرکونیک اسید و ۰/۰۱ گرم بر لیتر منگنز سولفات (الف) و طیف جزئی Zr 3d (ب)

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، پوشش تبدیلی بر پایه هگزا فلورورو زیرکونیک اسید بر نمونه های فولادی از نوع St-۱۲ با استفاده از حمام های آبی حاوی غلظت ثابت هگزا فلورورو زیرکونیک اسید (۰/۰۱ M) با pH های

#### مراجع

- [1] L.S. Van Delinder, Corrosion Basics – An Introduction, NACE International, 1stEd.,1984.
- [2] J.H. Hong, S.H. Lee, J.G. Kim, J.B. Yoon, Corrosion behavior of copper containing low alloy steels in sulfuric acid, Corrosion Science Journal, Vol.54, 2012, Pp. 174-182.
- [3] T.S.N. Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings, Journal of Review on Advanced Material Science, Vol. 9, 2005, Pp. 130-177.
- [4] C.R. Tomachuk, A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, O.B. Ferraz, Morphology and corrosion resistance of Cr(III)- based conversion treatments applied on electrogalvanised steel, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 7, 2010, Pp. 493-502.
- [5] S. Maeda, Surface Chemistry of Galvanized Steel Performance, Journal of Progress in Organic Coatings, Vol. 28, 1996, Pp. 227-238.

- [6] L. Bamoulid, M.T. Maurette, D. De Caro, A. Guenbour, A. Ben Bachir, L. Aries, S.E. Hajjaji, F. Benoît Marquié, F. Ansart, An efficient protection of stainless steel against corrosion: combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 7, 2010, Pp. 493-502.
- [7] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, G. Lunazzi, Evaluation of the protective effectiveness of Cr(III)-based passivation treatments, on galvanized steel sheets for automotive applications, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, 2010, Pp. 23-27.
- [8] A.M. Pereira, B.D. Dunn, G. Pimenta, K. Fletcher, Assessment of Chemical Conversion Coatings for the Protection of Aluminum Alloys: A Comparison of Alodine 1200 with Chromium-free Conversion Coatings, European Space Agency, 2008.
- [9] J.R. Van Wazer, Phosphorous and its Compounds, Interscience Publishers Inc, Vol. II., 1966.
- [10] S. Jegannathan, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 200, 2006, Pp 6014-6021.
- [11] W.K. Chen, C.Y. Bai, C.M. Liu, C.S. Lin, M.D. Ger, The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys, *Applied Surface Science Journal*, Vol. 256, 2010, Pp. 4924-4929.
- [12] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 176, 2004, Pp. 349-356.
- [13] C. Wang, F. Jiang, F. Wang, Cerium chemical conversion coating for aluminum alloy 2024-T3 and its corrosion resistance, *Corrosion Journal*, Vol. 60, 2004, Pp. 237-243.
- [14] P. Campestrini, H. Terryn, J.H.W. Wit, Investigation of the formation of the cerium-based conversion coating on 2024-T3 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 202, 2008, Pp. 3396-3402.
- [15] K. Brunelli, M. Dabala, I. Calliari, M. Magrini, Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys, *Corrosion Science Journal*, Vol. 47, 2005, Pp. 989-1000.
- [16] H. Ardelean, C. Fiaud, P. Marcus, Enhanced corrosion resistance of magnesium and its alloys through the formation of cerium (and aluminium) oxide surface films, *Journal of Materials and Corrosion*, Vol. 52, 2001, Pp. 889-895.
- [17] N. Mora, E. Cano, J.L. Polo, J.M. Puente, J.M. Bastidas, Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate, *Corrosion Science Journal*, Vol. 46, 2004, Pp. 563-578.
- [18] S. Bôhm, R. Greef, H.N. McMurray, S.M. Powell, D.A. Worsley, Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry articles, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 147, 2000, Pp. 3286-3293.
- [19] K. Aramaki, Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate, *Corrosion Science Journal*, Vol. 46, 2004, Pp. 1565-1579.
- [20] C. Wang, F. Jiang, F. Wang, The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel, *Corrosion Science Journal*, Vol. 46, 2004, Pp. 75-89.

- [21] X. Cui, G. Jin, Y. Yang, E. Liu, L. Lin, J. Zhong, The formation of neodymium conversion coating and the influence of post-treatment, *Applied Surface Science Journal*, Vol.258, 2012, Pp. 3249-3254.
- [22] T. Giles, B. Goodreau, W. Fristad, J. Kroemer, An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry, *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, Vol. 1, 2009, Pp. 575-581.
- [23] S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment, *Journal of Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, Pp. 1912-1924.
- [24] Y. Guan, J. Liu, C. Yan, Novel Ti/Zr based non-chromium chemical conversion coating for the corrosion protection of electrogalvanized steel, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 6, 2011, Pp. 4853-4867.
- [25] H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sarabi, A.A. Sabbagh Alvani, H. Sameie, R. Salimi, Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study, *Surface and Coatings Technology Journal*, Vol. 206, 2012, Pp. 4132-4139.
- [26] A.S. Hamdy, E. El-Shenawy, T. El-Bitar, Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 1, 2006, Pp. 171-180.
- [27] A.A. Hermas, M.S. Morad, A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corrosion Science Journal*, Vol. 50, 2008, Pp. 2710-2717.
- [28] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, G. Lunazzi, EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 15, 2011, Pp. 703-709.
- [29] W. Wang, H.T. Guo, J.P. Gao, X.H. Dong, Q.X. Qin, XPS, UPS and ESR studies on the interfacial interaction in Ni-ZrO<sub>2</sub> composite plating, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, 2000, Pp. 1495-1499.
- [30] R.A. Espinoza-González, D.E. Diaz-Droguett, J. I. Avila, C.A. Gonzalez-Fuentes, V.M. Fuenzalida, Hydrothermal growth of zirconia nanobars on zirconium oxide, *Material Letters Journal*, Vol. 65, 2011, Pp. 2121-2123.
- [31] J. Lin, H. Y. Chen, L. Chen, K.L. Tan, H.C. Zeng, NO<sub>2</sub> decomposition over ZrO<sub>2</sub> – an in-situ DRIFT, TPR, TPD and XPS study, *Applied Surface Science Journal*, Vol. 103, 1996, Pp. 307-314.
- [32] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Journal of Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 2, 2000, Pp. 1319-1324.
- [33] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, 2nd Ed., 2003.
- [34] U. Müller, R. Hauert, XPS investigation of TiO<sub>2</sub> containing diamond-like carbon films, *Journal of Thin Solid Films*, Vol. 290, 1996, Pp. 323-327.