

# تاثیر افزودنی منگنز بر خواص ضدخوردگی، مورفولوژیکی و چسبندگی پوشش فسفات‌ها در دمای محیط بر روی زیرآیند فولادی

نفیسه رضائی<sup>۱</sup>، محمدرضا محمد زاده عطار\*<sup>۲</sup>، بهرام رمضانزاده کراتی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، تهران، خیابان حافظ، روبروی خیابان سمیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

<sup>۲</sup> دانشیار، تهران، خیابان حافظ، روبروی خیابان سمیه، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ

<sup>۳</sup> استادیار، تهران، لویزان، موسسه علوم و فناوری رنگ، گروه پوشش‌های سطوح و خوردگی

\*نویسنده مسئول: attar@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۰۳

## چکیده:

در این تحقیق تاثیر افزودن یون منگنز (Mn) بر خواص ضدخوردگی، مورفولوژی و چسبندگی یک پوشش فسفات‌ها (pH) دمای محیط مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور غلظت‌های مختلف از افزودنی منگنز به محلول فسفات‌ها اضافه گردید. نمونه‌های فولاد آماده‌سازی شده، در دمای محیط، pH = ۳/۱ و زمان ۳۰ دقیقه فسفات‌ها گردیدند. در ادامه، پوشش آلی بر پایه‌ی اپوکسی/ پلی آمید بر روی نمونه‌های فسفات‌ها شده اعمال گردید. خواص ضد خوردگی نمونه فسفات‌ها شده (در محیط نمکی NaCl با درصد وزنی ۳/۵) توسط آزمون پتانسیو استات و اندازه گیری پتانسیل مدار باز و مورفولوژی و ریزساختار پوشش توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. چسبندگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی نمونه‌های فولاد فسفات‌ها شده نیز توسط آزمون pull-off مورد ارزیابی قرار گرفت. بطور کلی نتایج نشان داد که استفاده از افزودنی منگنز (به خصوص در غلظت ۷ gr/lit) در ساختار پوشش فسفات‌ها می‌تواند باعث بهبود خواص ضدخوردگی و کاهش جریان خوردگی نمونه فولادی در مقایسه با نمونه‌ی فاقد افزودنی شود. هم‌چنین ساختار پوشش فسفات‌های ایجاد شده در حضور افزودنی منگنز، فشرده‌تر و با تخلخل کمتر نسبت به نمونه‌ی بدون افزودنی شده بود. افت چسبندگی پوشش اپوکسی برای نمونه‌ی حاوی افزودنی کم‌تر از نمونه‌ی فاقد افزودنی بود. بطور کلی افزودنی منگنز باعث بهبود خواص ضدخوردگی و کاهش افت چسبندگی پوشش فسفات‌های دمای محیط گردید.

**کلمات کلیدی:** پوشش فسفات‌ها، پوشش اپوکسی، افزودنی منگنز، خوردگی، SEM، XRD

# The effects of manganese (Mn) cations on the anticorrosive, morphological and adhesion properties of a room temperature phosphate coating on steel substrate

N. Rezaee<sup>1</sup>, M. r. Mohammadzade Attar<sup>2\*</sup>, B. Ramezanzadeh<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Sc, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Iran

<sup>2</sup> Associate professor, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Iran

<sup>3</sup> Assistant professor, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Iran

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

Submission: 2013 ,08 ,01      Acceptance: 2013 ,11,24

## Abstract:

The corrosion protection, morphological and adhesion properties of a room temperature phosphate coating containing manganese ions (Mn) were studied on a steel substrate. For this purpose, phosphate coating solutions containing different concentrations of Mn were prepared. The steel samples were treated by the phosphate coatings at room temperature, pH of 3.1 and immersion time of 30 min. Then, an epoxy / polyamide coating was applied on the phosphated samples. The corrosion protection properties of the samples (in 3.5% NaCl solution) were studied by a potentiostatic polarization technique. The microstructure and morphology of the surface treated sample were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Adhesion strength values of the epoxy coatings were measured by a pull-off test before and after exposure to 3.5 wt% NaCl solution. Results showed that addition of Mn (especially at 7 gr/lit) to the phosphate coating caused an improvement of its corrosion protection properties compared to the sample without additive. A less porous and more compact phosphate coating formed in the presence of Mn than the sample without additive. The lowest adhesion loss of the epoxy coating was observed on the sample treated by a phosphate coating containing Mn. Generally, results showed that Mn as an additive reduced adhesion loss and improved corrosion protection properties of a room temperature phosphate coating on steel.

**Keywords:** Phosphate coating, epoxy coating, Mn additive, corrosion, SEM, XRD.

## ۱- مقدمه:

فولاد St-37 به عنوان یک زیرآیند با خواص مکانیکی مناسب به طور گسترده در صنعت کاربرد دارد اما مقاومت پایین آن در برابر خوردگی استفاده از آن را در بعضی شرایط محدود می کند. در سال های اخیر، از پوشش های تبدیلی جهت بهبود کاهش نرخ خوردگی سطوح فولادی و نیز بهبود چسبندگی پوشش های آلی در صنایع مختلف استفاده شده است. یکی از این پوشش های پر کاربرد کرومات ها می باشند که خواص ضدخوردگی مناسبی بر روی سطوح فولادی ایجاد می نمایند. امروزه استفاده از این پوشش ها برخلاف خواص منحصر به فردشان به دلیل مشکلات زیست محیطی کاهش یافته است. در این میان پوشش تبدیلی فسفات به دلیل سازگاری با محیط زیست، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است که علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی، چسبندگی بین زیرآیند و رنگ را بهبود می دهد [۵-۱].

پوشش تبدیلی فسفات دارای خلل و فرج هایی است که می تواند منافذی برای نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز باشند و باعث کاهش مقاومت به خوردگی آن شوند. استفاده از افزودنی هایی نظیر Ni(II)، Co(II) و Mo(VI) به همراه محلول فسفات، می تواند راهکاری اساسی جهت کاهش تخلخل ها، بهبود خواص ضدخوردگی پوشش و نیز خواص چسبندگی پوشش های آلی به شمار آید [۸-۶]. Li و همکارانش [۹] خواص خوردگی پوشش فسفاتهی حاوی سدیم مولیبدات را بررسی کردند. با توجه به نتایج SEM و XRD مشاهده شد اندازهی کریستال های پوشش فسفات کاهش یافته است که به دلیل حضور  $FeMoO_4$  و افزایش هسته برای پوشش فسفات است. هم چنین این پوشش مقاومت به خوردگی بالایی نسبت به پوشش فسفاتهی بدون افزودنی نشان داد که به دلیل ضخامت بالا و اندازهی کوچک کریستال های پوشش حاوی افزودنی است. Ramezanzade و همکارانش [۶] گزارش کردند که افزودن Co(II) و Ni(II) به پوشش تبدیلی Cr(III) خواص ضدخوردگی آن را افزایش می دهد. Sun و همکارانش [۱۰] نیز ویژگی های پوشش فسفات را در حضور افزودنی Cu(II) بر روی زیرآیند آلومینیومی مطالعه کردند. آن ها به این نتیجه رسیدند که این افزودنی، ویژگی های پوشش را بهبود می دهد. Sandu و همکارانش [۱۴-۱۱] تاثیر افزودنی های مختلف فلزی بر خواص پوشش فسفات روی

را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصله توسط آن ها نشان داد که افزودنی ها باعث تغییر محسوسی در ریزساختار، ضخامت و خواص ضدخوردگی پوشش فسفات می شوند. یکی دیگر از مشکلات پوشش فسفات، دمای بالای تشکیل این پوشش می باشد که نیازمند صرف هزینه زیادی است. بنابراین در سال های اخیر تلاش ها برای ساخت پوشش های فسفات دمای محیط با خواص مناسب توسط محققین مورد توجه قرار گرفته است [۱۷-۱۵]. راه های مختلفی برای کاهش دمای تشکیل پوشش فسفات وجود دارد که از آن جمله می توان به استفاده از شتاب دهنده ها و افزودنی های مختلف اشاره نمود.

در این تحقیق به بررسی تاثیر افزودنی Mn در محلول فسفات دمای محیط بر خواص ضدخوردگی و مورفولوژیکی پوشش پرداخته خواهد شد. در نهایت پوشش پایه اپوکسی بر روی نمونه های فسفات شده اعمال می شود و افت چسبندگی پوشش آلی بر روی فلز آماده سازی شده با پوشش تبدیلی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

## ۲- روش تحقیق

## ۲-۱- مواد و آماده سازی نمونه

خواص پوشش های تبدیلی پایه فسفات بر روی نمونه های فولادی St-37 در ابعاد  $2 \times 3 \text{ cm}^2$  و ضخامت ۲ میلی متر (تهیه شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان) مورد مطالعه قرار گرفت. ترکیب درصد عناصر موجود در فولاد مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- ترکیب درصد عناصر موجود در فولاد St-37

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al
۹۹	۰/۱۹	۰/۳۴	۰/۳۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴

به دلیل وجود لایه اکسیدی از جنس mill scale بر روی نمونه ها، آماده سازی نمونه ها قبل از اعمال پوشش فسفات بر روی نمونه ها انجام شد. برای این منظور ابتدا لایه mill scale توسط سنگ مغناطیس از روی سطح برداشته شد و در ادامه نمونه ها توسط حلال استون چربی گیری شدند. نمونه ها پس از چربی گیری با آب دی یونیزه شسته شده و در دمای محیط خشک و در داخل دسیکاتور تا زمان اعمال پوشش فسفات نگهداری شدند.

**۲-۲- روش تهیه و اعمال پوشش تبدیلی**

محلول‌های پوشش تبدیلی فسفاته مطابق جدول ۲ تهیه گردیدند. برای این منظور اسید فسفریک، نیتريت سدیم و نترات منگنز از شرکت مرک (Merck Co) آلمان و اکسیدروی از شرکت گوهرفام ایران تهیه شدند. از هیدروکسیدسدیم تهیه شده از کمپانی مرک آلمان جهت تنظیم PH محلول‌های فسفاته استفاده گردید. نمونه‌های فولاد آماده‌سازی شده در شرایط ذکر شده در جدول ۲ فسفاته شدند. نمونه‌ها پس از اعمال پوشش فسفاته با استفاده از آب دی‌یونیزه شستشو داده شده و در دمای محیط خشک گردیدند.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی و شرایط عملکرد محلول فسفاته

محلول فسفاته
اسید فسفریک (۸۵ wt%) : ۱۱/۳ ml/lit
اکسید روی : ۵ gr/lit
نیتريت سدیم : ۱ gr/lit
منگنز نترات : ۳-۸ gr/lit
دما = ۲۵ °C
PH = ۳/۱
زمان = ۳۰ min

**۲-۳- روش تهیه و اعمال پوشش آلی**

پوشش آلی بر پایه‌ی اپوکسی/پلی‌آمید تهیه شد. برای این منظور از رزین اپوکسی Araldite G27 7071X75 (بر پایه‌ی بیس فنل A) با دانسیته، درصد جامد و عدد اپوکسی به ترتیب  $1.08 \text{ g/cm}^3$ ، ۷۴-۷۶٪ و ۰.۱۴-۰.۱۶ اکی والان به ازای ۱۰۰ گرم رزین استفاده شد. رزین اپوکسی از رنگ‌سازی سمن تهیه گردید. به منظور بهبود خواص سطحی و تشکیل بهتر فیلم، افزودنی‌های ضدکف (Efk-2025) و هم‌ترازکننده (BYK-306) به فرمولاسیون پوشش افزوده گردید. در نهایت عامل پخت (بر پایه رزین پلی‌آمید) با رزین اپوکسی به نسبت ۱ به ۷۵/۱ مخلوط و سپس پوشش توسط یک فیلم کش با ضخامت ۱۲۰ میکرون بر روی نمونه‌های فلزی با و بدون پوشش فسفاته اعمال گردید. در ادامه نمونه‌ها برای مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط نگهداری شده و در دمای ۱۲۰ درجه

سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه در داخل آون پخت شدند. با استفاده از ضخامت سنج، ضخامت فیلم خشک پوشش پس از پخت ۳۰ تا ۴۰ میکرون اندازه‌گیری شد.

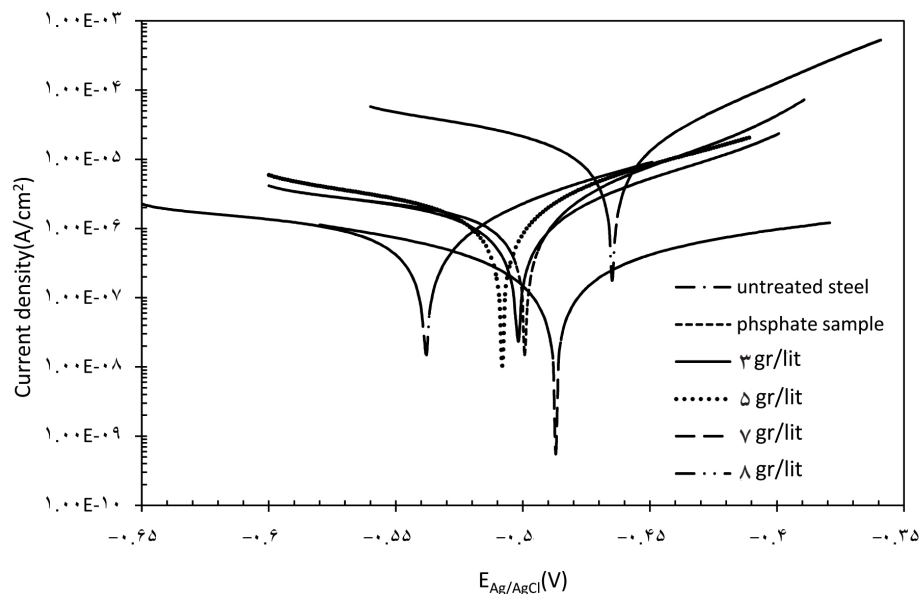
**۲-۴- تکنیک‌های ارزیابی خواص پوشش‌های آلی و تبدیلی**

با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری pH مدل pH, Az-8686 محلول‌های فسفاته تنظیم شد.

از آزمون الکتروشیمیایی پتانسیواستات جهت اندازه‌گیری سرعت خوردگی نمونه‌های فسفاته شده استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه AUTOLAB PGSTAT12 با سرعت اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد. مقادیر جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی با نرم‌افزار GPES و به روش برون‌یابی تافل محاسبه گردیدند. ساختار کریستالی و ریزساختار پوشش‌های فسفاته توسط آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور از دستگاه SEM مدل AIS2100 و XRD مدل EQuinox 3000 محصول شرکت INEL استفاده گردید. قبل از انجام آزمون SEM بر روی نمونه‌ها با ابعاد  $1 \text{ cm}^2$ ، روکشی از طلا ایجاد شد. افت چسبندگی پوشش آلی اعمال شده بر روی زمینه‌های فسفاته شده، توسط آزمون Pull off مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور دالی‌هایی از جنس آلومینیوم توسط چسب دو جزئی اپوکسی بر روی سطح پوشش چسبانده شد و نیروی لازم جهت جدایش پوشش از سطح فلز ثبت گردید. تمامی آزمون‌ها جهت ارزیابی تکرارپذیری بر روی سه نمونه انجام گردید.

**۳- نتایج و بحث****۳-۱- تاثیر غلظت افزودنی Mn بر عملکرد ضد خوردگی****پوشش فسفاته**

محلول پوشش فسفاته (pH) حاوی غلظت‌های مختلف از افزودنی منگنز (Mn) تهیه شد. نمونه‌های فولادی در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه فسفاته شدند. توسط آزمون پتانسیواستاتیک، رفتار خوردگی نمونه‌ها در محلول نمکی NaCl با درصد وزنی ۳/۵ مورد مطالعه قرار گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون به دست آمده از آزمون در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های اصلاح سطحی شده توسط پوشش فسفات (pH=۳,۱، T=۲۵° و t=۳۰min) در حضور غلظت‌های مختلف از افزودنی Mn.

اما پوشش فسفات دارای خلل و فرج فراوانی بوده که می‌تواند منافذ نفوذ الکترولیت خورنده به سطح فلز محسوب گردند. در این تحقیق، استفاده از Mn جهت بهبود رفتار ضد خوردگی پوشش فسفات مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده از شکل ۱ حاکی از این مطلب می‌باشد که افزودنی Mn توانسته است عملکرد ضد خوردگی پوشش فسفات را بهبود بخشد. به منظور تحلیل دقیق‌تر نتایج به دست آمده از شکل ۱، پارامترهای الکتروشیمیایی مختلف نظیر پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، دانسیته جریان خوردگی ( $I_{corr}$ )، شیب تافل آندی ( $\beta_a$ )، شیب تافل کاتدی ( $\beta_c$ ) و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) از روش برون‌یابی تافل محاسبه و نتایج به دست آمده در جدول ۳ نشان داده شده است. مطابق جدول ۳، با افزایش Mn در غلظت‌های ۷

مطابق شکل ۱، کاهش دانسیته جریان‌های آندی و کاتدی یک نمونه فولادی پس از فسفات کاری مشاهده می‌شود. کاهش شدت جریان خوردگی و منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی نمونه فولادی آماده‌سازی شده توسط پوشش فسفات در مقایسه با نمونه بدون پوشش تبدیلی نتیجه‌گیری دیگری می‌باشد که از شکل ۱ می‌توان به دست آورد. منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی می‌تواند بیانگر این مسئله باشد که پوشش فسفات نرخ واکنش‌های کاتدی را بیشتر از واکنش‌های آندی کاهش داده است. پوشش فسفات به دلیل خواص سدکنندگی مناسب و نیز سخت‌تر نمودن انجام واکنش‌های کاتدی در سطح فلز باعث کاهش سرعت خوردگی در محیط خورنده می‌گردد.

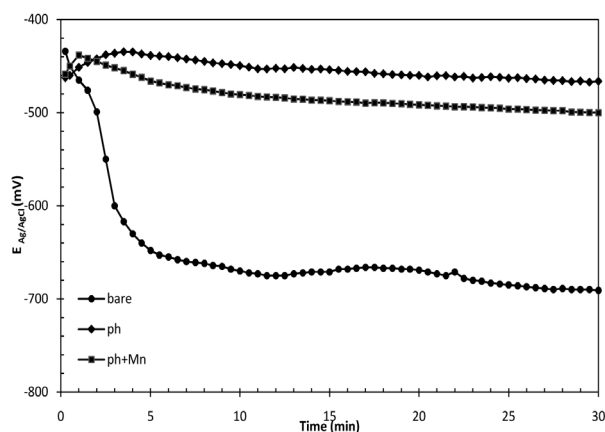
جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای نمونه‌های استیل اصلاح سطحی شده توسط پوشش فسفات حاوی غلظت‌های مختلف از افزودنی Mn.

نمونه	$I_{corr}(\mu A/Cm^2)$	$E_{corr}(V)$	$R_p(Kohm)$	$\beta_a(V/dec)$	$\beta_c(V/dec)$
blank	۱۰/۱	-۰/۴۶۵	۰/۲۸	۰/۰۵۸	۰/۱۱۹
Ph	۱/۱	-۰/۴۹۹	۴/۷۵	۰/۰۶۸	۰/۲۱۸
ph+۳ gr/lit Mn	۱/۰۸	-۰/۵۰۲	۴/۹	۰/۰۷۷	۰/۱۶۱
ph+۵ gr/lit Mn	۱/۴۴	-۰/۵۰۸	۳/۴	۰/۰۷۵	۰/۱۵۱
ph+۷ gr/lit Mn	۰/۱۹	-۰/۴۸۷	۲۶	۰/۱۱۲	۰/۱۰۶
ph+۸ gr/lit Mn	۰/۶۴	-۰/۵۳۸	۸/۷	۰/۰۶۷	۰/۱۹۶

مطابق شکل ۲، نتایج نشان می‌دهد که پتانسیل مدار باز نمونه بدون پوشش فسفاته در طی زمان کاهش می‌یابد که بیانگر خوردگی در سطح این نمونه می‌باشد. در مقابل در نمونه‌ها با پوشش فسفاته در هر دو حالت با و بدون افزودنی تغییرات پتانسیل در طی زمان غوطه‌وری ناچیز بوده است که بیانگر پایداری مناسب این پوشش‌ها در برابر محیط خورنده و نیز حفاظت در برابر خوردگی نمونه‌های فولادی می‌باشد.

### ۳-۳- مطالعه ریزساختار پوشش‌های فسفات آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

از آزمون پراش اشعه ایکس جهت مطالعه فازهای مختلف ایجاد شده بر روی سطح فلز در حمام فسفاته در حضور و عدم حضور افزودنی Mn استفاده گردید (شکل ۲).

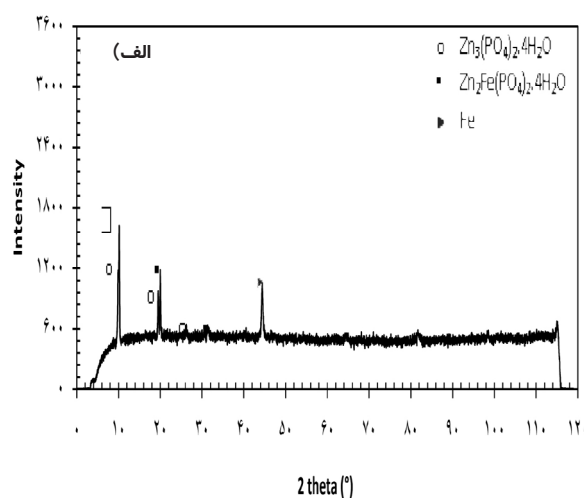
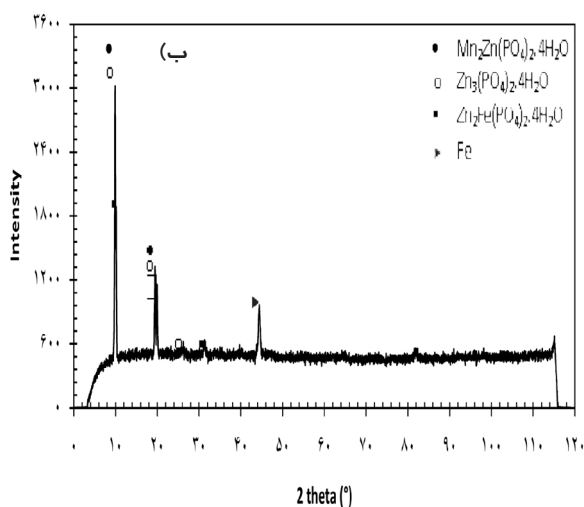


شکل ۲- تغییرات پتانسیل مدار باز در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محیط نمک 3.5 wt % NaCl برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش فسفاته و با پوشش فسفاته در دو حالت بدون افزودنی و حاوی ۷ gr/lit از Mn.

و ۸ گرم بر لیتر به محلول فسفاته، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. کم‌ترین دانسیته جریان خوردگی و به تبع آن بالاترین مقاومت پلاریزاسیون مربوط به غلظت ۷ gr/lit از افزودنی Mn می‌باشد. این نتایج نشان‌دهنده تاثیر Mn بر روی افزایش خواص ضد خوردگی پوشش فسفاته می‌باشد. پوشش نایکنواخت فسفاته دارای خلل و فرجی است که کریستال‌های Mn می‌توانند باعث کاهش تخلخل و بهبود خواص سدکنندگی آن شوند. نتایج نشان می‌دهد که Mn در غلظت‌های بالاتر از ۷ gr/lit باعث کاهش بیشتر دانسیته جریان خوردگی نمی‌شود. به این ترتیب، غلظت ۷ gr/lit به عنوان غلظت بهینه Mn محسوب می‌شود. علت این امر نیز نقش رقابتی کاتیون‌های روی ( $Zn^{2+}$ )، آهن ( $Fe^{2+}$ ) و منگنز ( $Mn^{2+}$ ) در واکنش با آنیون فسفات جهت تشکیل کمپلکس‌های فلزی نامحلول در سطح فلز می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر کاهش نرخ واکنش کاتیون‌های روی و آهن با آنیون فسفات و در نتیجه آن کاهش ضخامت پوشش فسفاته رخ می‌دهد. این مسئله کاهش عملکرد ضد خوردگی پوشش در غلظت ۸ gr/lit در مقایسه با غلظت ۷ gr/lit از افزودنی Mn را توجیه می‌کند.

### ۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز (OCP)

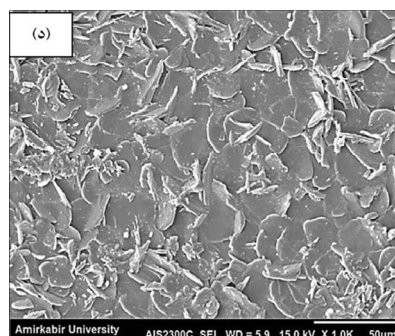
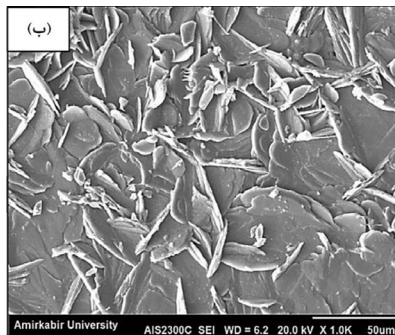
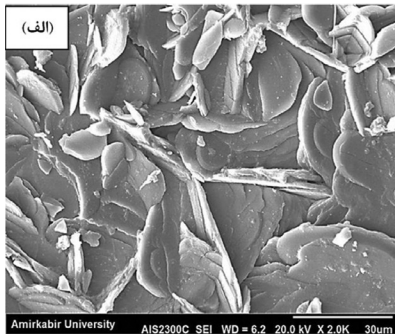
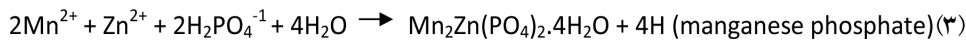
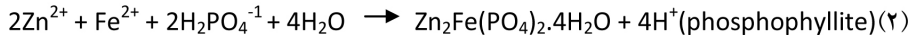
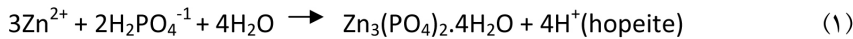
به منظور بررسی پایداری پوشش فسفاته در محیط خورنده، پتانسیل مدار باز نمونه‌های فولادی با و بدون پوشش فسفاته در محیط نمکی 3.5 wt% NaCl برای زمان‌های مختلف غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۳- نتایج XRD (الف) نمونه‌ی فسفاته فاقد افزودنی و (ب) نمونه‌ی فسفاته‌ی حاوی ۷ gr/lit از افزودنی Mn



همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، نمونه بدون افزودنی (شکل ۳-الف) شامل دو فاز به نام های هوپیت و فسفوفیلیت و نمونه حاوی Mn (شکل ۳-ب) علاوه بر دو فاز قبلی شامل فاز منگنز فسفات نیز است. واکنش های شیمیایی که منجر به تشکیل این فازها شده اند در معادله های ۱، ۲ و ۳ نشان داده می شوند [۹].



شکل ۳- عکس های SEM نمونه های اصلاح سطحی شده در حمام فسفات شده بدون افزودنی (الف و ب) و حاوی ۷ gr/lit از افزودنی Mn (ج و د).

مطابق شکل ۳ شدت پیک مربوط به فسفوفیلیت تغییر قابل توجهی نکرده است اما شدت پیک هوپیت افزایش یافته است که این افزایش به دلیل هم پوشانی پیک مربوط به منگنز فسفات و هوپیت می باشد. اندازه کریستال های فسفات نیز مطابق معادله ۴ اندازه گیری شد.

$$\text{Scherrer equation: } \tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

$\tau$  = اندازه کریستال، nm،  $K$  = فاکتور شکل، بدون بعد (حدود ۰/۹)،  
 $\lambda$  = طول موج اشعه ایکس، nm،  $\beta$  = FWHM رادیان،  
 $\theta$  = زاویه برگ (Bragg angle)

جدول ۴- اندازه کریستال های فسفات بدست آمده از معادله ۴

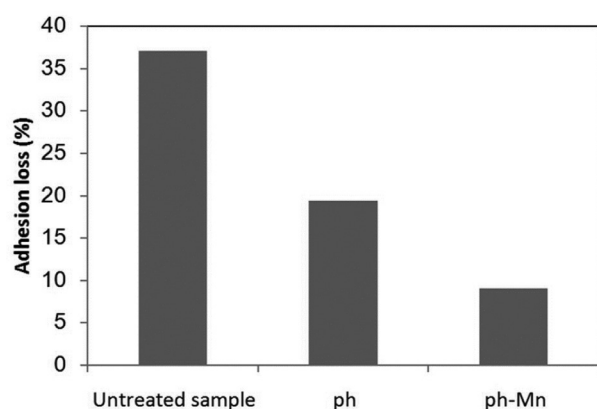
نمونه	اندازه کریستال (nm)
فسفات فاقد افزودنی	۳۰/۶۴
فسفات + درصد وزنی ۷ از Mn	۳۵/۸

مطابق جدول ۴ با افزودن Mn، اندازه کریستال های فسفات افزایش یافته است.

### بررسی مورفولوژی سطح نمونه های فسفات شده توسط آزمون SEM

تصاویر SEM از سطح نمونه های فسفات شده در دو حالت بدون افزودنی و حاوی Mn در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴ دیده می شود، پوشش فسفات بدون افزودنی دارای کریستال های سوزنی شکل و پوشش فسفات حاوی Mn دارای کریستال های صفحه ای می باشد. نتایج نشان می دهد که کریستال های فسفات صفحه ای ایجاد شده در حضور افزودنی Mn پوشاندگی بهتری روی سطح ایجاد کرده و باعث کاهش تخلخل گردیده است. بزرگ شدن اندازه ذرات فسفات پس از افزودن Mn به حمام فسفات به وضوح در شکل ۴-ج و د مشاهده می گردد. این نتایج به خوبی نشان می دهد که افزودنی Mn باعث بهبود خواص پوشاندگی، کاهش تخلخل پوشش فسفات و کاهش جریان خوردگی زمینه فلزی در مقایسه با پوشش فسفات فاقد افزودنی می شود.

نتایج آفت چسبندگی نمونه‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده‌اند.



شکل ۵- مقادیر آفت چسبندگی نمونه‌های مختلف بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری در آب نمک

چسبندگی از نوع جذب شیمیایی (Chemical adsorption) پوشش بر روی سطح و درگیری فیزیکی / مکانیکی (Mechanical interlocking) پوشش با سطح فلز دو مکانیزم مهم چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی سطح فولاد می‌باشند. برای دستیابی به چسبندگی مناسب بین پوشش اپوکسی و سطح فلز فولاد، نیاز است تا پوشش به طور کامل به درون شکاف‌ها و حفرات سطح زمینه فلزی نفوذ کند. دو پارامتر زبری سطح و نیز انرژی سطحی زمینه می‌توانند عوامل تاثیر گذار بر خواص چسبندگی باشند [۱۸-۱۹]. زبری بالای پوشش فسفاته منجر به بهبود درگیری فیزیکی/مکانیکی پوشش اپوکسی به سطح فلز شده که نتیجه آن بهبود چسبندگی می‌باشد. هم‌چنین پوشش فسفاته ماهیت قطبی و آبدوست داشته و قطبیت سطح فلز را افزایش داده و به چسبندگی از نوع جذب شیمیایی پوشش اپوکسی به سطح فلز کمک می‌نماید. در حقیقت اتصالات هیدروژنی ایجاد شده مابین پوشش اپوکسی و سطح پوشش فسفاته چسبندگی را افزایش می‌دهد. نفوذ الکترولیت خورنده به فصل مشترک پوشش/فلز باعث تخریب اتصالات چسبندگی می‌گردد. در اثر واکنش‌های اکسایش و کاهش، یون‌های OH<sup>-</sup> در فصل مشترک پوشش/فلز ایجاد شده و افزایش موضعی pH را در پی خواهد داشت. افزایش pH نیز منجر به تخریب اتصالات و آفت چسبندگی می‌شود. مطابق نتایج به دست آمده از شکل ۵، استفاده از پوشش فسفاته باعث کاهش آفت چسبندگی می‌شود. کم‌ترین میزان آفت چسبندگی نیز مربوط به پوشش فسفاته حاوی Mn است. کاهش آفت چسبندگی

#### ۳-۴- ارزیابی چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی زمینه فولادی توسط آزمون Pull-off

یکی از خواص مورد انتظار از پوشش فسفاته بهبود چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز می‌باشد. برای این منظور چسبندگی پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی زمینه‌های فولادی با و بدون پوشش فسفاته در دو حالت قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول نمک ۳.۵ wt% NaCl اندازه‌گیری شد. نتایج حاصله در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵- مقادیر چسبندگی خشک و تر پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی زیرآیند فولادی برای نمونه‌های مختلف

نمونه	چسبندگی خشک (MPa)	چسبندگی تر (MPa)
نمونه‌ی بدون پوشش فسفاته	۳/۱۳±۰/۱	۱/۹۷±۰/۰۶
پوشش فسفاته بدون افزودنی	۱/۷۶±۰/۰۵	۱/۴۱±۰/۰۲
پوشش فسفاته حاوی Mn	۱/۸۸±۰/۰۴	۱/۷۱±۰/۰۳

بر اساس یافته‌های قبلی انتظار می‌رفت که استفاده از پوشش فسفاته بتواند باعث بهبود قابل توجه چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز شود. در حقیقت پوشش‌های فسفاته با افزایش زبری سطح فلز و نیز افزایش انرژی سطحی آن باعث بهبود خواص ترشوندگی پوشش اپوکسی به سطح فلز می‌گردند. مطابق جدول ۵ نتایج نشان داد که چسبندگی خشک پوشش اپوکسی بر روی زمینه‌ی فولادی اصلاح سطحی شده توسط پوشش فسفاته کاهش یافت. این نتیجه‌گیری نشان می‌دهد که برخلاف پوشش‌های فسفاته دما بالا، پوشش‌های فسفاته دما پایین نتوانستند چسبندگی پوشش آلی به زمینه‌ی فلزی را بهبود بخشند. این مسئله می‌تواند به دلیل ضعف در چسبندگی خود پوشش فسفاته تشکیل شده در دمای پایین به سطح فلز باشد. لذا این نقطه ضعف برای پوشش فسفاته دمای محیط می‌بایست در تحقیقات دیگر بررسی و اصلاح گردد. اما تاثیر پوشش تبدیلی بر روی آفت چسبندگی بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در آب نمک با استفاده از آزمون pull off طبق معادله‌ی ۵ ارزیابی می‌شود.

$$(5) \quad \text{چسبندگی تر} - \text{چسبندگی خشک} \times 100 = \frac{\text{چسبندگی تر}}{\text{چسبندگی خشک}} \times 100$$



نتایج کلی را به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- با توجه به نتایج پلاریزاسیون DC، پوشش فسفات در دمای محیط باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی شد. هم‌چنین افزودن Mn در غلظت ۷ gr/lit به محلول فسفات، بیشترین کاهش را در دانسیته جریان خوردگی نشان داد.
- ۲- مطابق نتایج XRD، هوپیت و فسفوفیلیت به عنوان فازهای اصلی کریستال‌های فسفات شناخته شدند. بعد از افزودن Mn، فاز منگنز فسفات نیز اضافه شد و اندازه کریستال‌های فسفات ۵ نانومتر افزایش یافت.
- ۳- پوشش فسفات بدون افزودنی دارای کریستال‌های سوزنی شکل و پوشش فسفات حاوی Mn دارای کریستال‌های صفحه‌ای بودند که در تصاویر SEM مشخص است.
- ۴- پوشش تبدیلی فسفات باعث کاهش افت چسبندگی بین پوشش اپوکسی و سطح فلز فولاد شد. کم‌ترین میزان افت چسبندگی نیز مربوط به پوشش فسفات حاوی Mn بود.

پوشش به سطح فلز فسفات شده می‌تواند به دو دلیل عمده باشد. در درجه اول پوشش فسفات حاوی افزودنی Mn قادر است پیوندها و اتصالات قوی‌تری با پوشش آلی ایجاد نماید. این مسئله به دلیل تاثیر منگنز بر بهبود خواص ترکندگی سطح فلز و افزایش انرژی سطحی آن می‌باشد. هم‌چنین پوشش تبدیلی فسفات قادر است نرخ واکنش‌های کاتدی در سطح فلز را کاهش داده و بدینوسیله افزایش pH کمتری در فصل مشترک پوشش/فلز را در پی داشته باشد. در نتیجه‌ی این دو عامل، افت چسبندگی نمونه فسفات حاوی Mn کمتر از دو نمونه دیگر می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق به منظور کاهش هزینه‌های مربوط به انرژی، پوشش فسفات در دمای محیط تهیه گردید. سپس اثر افزودنی Mn در محلول فسفات بر خواص ضدخوردگی و چسبندگی پوشش اپوکسی به سطح فولادی بررسی شد. با افزودن Mn به محلول فسفات، سائز کریستال‌ها و ریزساختار پوشش تغییر کرد. می‌توان

### مراجع

- [1] M. Fouladi, A. Amadeh, Comparative study between novel magnesium phosphate and traditional zinc phosphate coatings, *Materials Letters*, Vol. 98, 2013, Pp. 1–4.
- [2] N. Phuong, S. Moon, Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91, *Applied Surface Science*, Vol. 264, 2013, Pp. 70–78.
- [3] G. Asachi, A Comparative Study on Surface Structure of Thin Zinc Phosphates Layers Obtained Using Different Deposition Procedures on Steel, *RevistadeChimie*, Vol. 63, 2012.
- [4] L. Fang, L. Xie, Study on the growth and corrosion resistance of manganese phosphate coatings on 30CrMnMoTi alloy steel, *Physics Procedia*, Vol. 18, 2011, Pp. 227–233
- [5] V. Karpakam, K. Kamaraj, S. Sathiyarayanan, Electrosynthesis of polyaniline–molybdate coating on steel and its corrosion protection performance, *ElectrochimicaActa*, Vol. 56, 2011, Pp. 2165–2173.
- [6] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, 2010, Pp. 874–884.
- [7] E.P. Benczek, P.R.P. Rodrigues, The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layer, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, Pp. 2008–2014.
- [8] J. Eun Oh, Y. Kim, The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn and Zn phosphate in automotive body panel coatings, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 18, 2012, Pp. 1082–1087.
- [9] G. Lia, L. Niu, A black phosphate coating for C1008 steel, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 176, 2004, Pp. 215–221.

- [10] X. Sun, D. Susac, R. Li, K.C. Wong, T. Foster, K.A.R. Mitchell, Some observations for effects of copper on zinc phosphate conversion coatings on aluminum surfaces *Surface & Coatings Technology*, Vol. 155, 2002, Pp. 46–50.
- [11] A.V. Sandu, A. Ciomaga, G. Nemtoi, C. Bejinariu, I. Sandu, *Microscopy Research and Technique*, Vol. 75, 2012, Pp. 1711-1716.
- [12] A.V. Sandu, A. Ciomaga, G. Nemtoi, C. Bejinariu, I. Sandu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 14, 2012, Pp. 704-708.
- [13] A.V. Sandu, C. Coddet, C. Bejinariu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 14, 2012, Pp. 699-703.
- [14] A.V. Sandu, C. Bejinariu, G. Nemtoi, I.G. Sandu, P. Vizureanu, I. Ionita, C. Baci, *Revista de Chimie (Bucharest)*, Vol. 64, 2013, Pp. 825-827.
- [15] F. Fang, J. Jiang, Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 2381–2385.
- [16] S. Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings, *Reviews on Advanced Materials Science*, Vol.9, 2005, Pp. 130-177.
- [17] F. Fang, J. Jiang, Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 204, 2010, Pp. 2381–2385.
- [18] S.K. Dhoke, A.S. Khanna, *Materials Chemistry Physics*. Vol. 117, 2009
- [19] G. Saravanan, S. Mohan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques, *Corrosion Science*. Vol. 51, 2009, Pp. 197-202.