

ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش فسفات‌ه روی بر زیرلایه فولاد کربنی با افزودن نیکل و کبالت در محیط ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید

فائزه شمس^{۱*}، محمد واعظی‌راد^۱، میلاد رضائی^۲

^۱ کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: Faezehshams@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۱/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۳۰

چکیده

در این پژوهش، پوشش فسفات‌ه روی به روش غوطه‌وری، بر زیرلایه فولاد ساده کربنی به منظور حفاظت در برابر خوردگی زیرلایه اعمال شد. مورفولوژی سطحی، آنالیز عنصری و تعیین فاز کریستالی به ترتیب با آزمون‌های FESEM، EDS و XRD مورد ارزیابی قرار گرفت. برای بررسی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش نیز ارزیابی‌های الکتروشیمیایی با آزمون‌های پتانسیومتری، پلاریزاسیون، غوطه‌وری و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. افزودن نیکل و کبالت در ساختار پوشش باعث افزایش تراکم و بهبود مورفولوژی سطحی شده و نیکل اثر بیشتری بر کاهش اندازه کریستالیت و جوانه‌های سطح داشته است. براساس نتایج بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون و غوطه‌وری، اعمال پوشش فسفات‌ه باعث کاهش نرخ خوردگی فولاد بدون پوشش شده بود؛ درحالی‌که با اضافه کردن افزودنی‌های کبالت و نیکل، نرخ خوردگی حدود سه برابر کاهش پیدا کرد. پس از گذشت یک هفته غوطه‌وری در محیط ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید، نمونه‌های پوشش داده شده پایداری خوبی از خود نشان دادند و نرخ خوردگی آن‌ها تغییر چندانی نداشت. با توجه به نتایج آزمون امپدانس، پوشش اپوکسی اعمال شده روی سطح نمونه فسفات‌ه، چسبندگی خوبی داشت به‌طوری‌که پس از گذشت یک هفته غوطه‌وری در الکترولیت ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید، مقاومت پوشش کاهش پیدا نکرد.

کلیدواژه: پوشش فسفات‌ه روی، پوشش مقاوم به خوردگی، ارزیابی‌های الکتروشیمیایی، فولاد ساده کربنی، پوشش اپوکسی

Investigation of the Anticorrosion Behavior of Zinc Phosphate Coating on Carbon Steel Substrate with Nickel and Cobalt Dopants in the Coating Structure in 3.5 wt.% NaCl Solution

F. Shamsi^{1*}, M. Vaezi Rad¹, M. Rezaei²

¹ Graduate M.Sc., Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

² Associate Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

* Corresponding Author: Faezehshams@aut.ac.ir

Submission: 12, 04, 2024 Acceptance: 20, 09, 2024

Abstract

In this research, zinc phosphate coating was applied to carbon steel substrate by an immersion method to decrease the substrate's corrosion rate. Surface morphology, elemental analysis, and microstructure were studied by FESEM, EDS, and XRD, respectively. Electrochemical evaluations were conducted to evaluate the corrosion resistance behavior of the coating, including potentiometry, potentiodynamic polarization (PDP) measurements, immersion corrosion testing, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests. The addition of nickel and cobalt to the coating structure improved the surface morphology to a more uniform structure. Nickel had a more intense effect than that of cobalt on reducing the crystallite size. According to the results of PDP and immersion corrosion tests, the application of the phosphate coating reduced the corrosion rate compared to the uncoated carbon steel. Moreover, with the addition of cobalt and nickel additives, the corrosion rate decreased by approximately three times compared to carbon steel. After one week of immersion in 3.5 wt.% NaCl solution, the coated samples exhibited good stability with minimal changes in the corrosion rate. According to the EIS, the epoxy coating applied on the phosphate-coated sample surface had good adhesion, as the coating resistance did not decrease after one week of immersion in a 3.5 wt.% NaCl solution.

Keywords: Ni-Al₂O₃ composite coating, AISI 430 steel, electroplating, oxidation.

۱ - مقدمه

پوشش‌های تبدیلی برای محافظت در برابر خوردگی و افزایش چسبندگی پوشش‌های اپوکسی به زیرلایه کاربرد بسیاری دارند. این پوشش‌ها به دلیل افزایش زبری سطح، باعث چسبندگی بیشتر پوشش به زیر لایه می‌شوند. پوشش‌های فسفاته، یکی از انواع پوشش‌های تبدیلی بوده که در پرداخت سطحی فلزات آهنی و غیرآهنی قابل استفاده است و به دلیل مقاومت به خوردگی مناسب، نحوه اعمال آسان، ذات غیرهادی، مقاومت به سایش مناسب و هزینه کم، در خودروسازی و تجهیزات صنعتی کاربرد دارد [۱-۳]. در این عملیات سطحی، یک لایه نمک فسفاته غیرقابل انحلال، با هدف افزایش مقاومت به خوردگی، عایق کردن و آماده‌سازی زیرلایه برای رنگ کردن، بر سطح زیرلایه تشکیل می‌شود. این پوشش می‌تواند بر فولاد ساده کربنی، فولاد گالوانیزه، آهن، منیزیم، آلومینیوم و روی اعمال شود [۴،۵]. به دلیل مقادیر کم افزودنی‌ها در ترکیب فولاد ساده کربنی، این آلیاژ نسبت به خوردگی در محیط و محلول‌های خورنده بسیار حساس است. بنابراین می‌توان با اعمال پوشش‌های اپوکسی، مقاومت به خوردگی و پایداری شیمیایی آن را در محیط‌های خورنده افزایش داد.

تاکنون برای افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های فسفاته، تحقیقات زیادی انجام شده است. فسفاته روی، یکی از روش‌های مناسب افزایش مقاومت به خوردگی فولاد ساده کربنی است که در صنایع مختلف استفاده می‌شود. تحقیقات پیشین، اثر عواملی همچون دمای حمام پوشش‌دهی، زمان غوطه‌وری، pH و افزودنی‌های مختلف را روی خواص خوردگی بررسی کرده‌اند [۶-۸]. فرآیند پوشش شامل رسوب لایه‌ای از کریستال‌های فسفات بر سطح فولاد است تا یک لایه محافظ بر سطح ایجاد شود و از زنگ‌زدگی و خوردگی زیرلایه جلوگیری کند. با وجود استفاده گسترده از پوشش فسفاته، هنوز نیاز به بهبود دوام پوشش و افزایش مقاومت در برابر خوردگی وجود دارد. این امر به ویژه در محیط‌های خورنده که در آن فولاد در معرض مواد شیمیایی،

رطوبت یا سایر عوامل خورنده قرار می‌گیرد، بسیار اهمیت دارد [۹].

محدودیت‌های ذاتی پوشش‌های فسفاته از نظر مورفولوژی سطح و پایداری در محیط‌های بسیار خورنده، محققان را بر آن داشته است تا اثر افزودن عناصر مختلف برای بهبود مقاومت به خوردگی را بررسی کنند. ساختار پوشش فسفاته دارای حفراتی است که در محیط‌های خورنده، الکترولیت از طریق این حفرات می‌تواند به زیرلایه نفوذ کند. تاکنون پژوهش‌های مختلفی برای تشکیل ساختاری متراکم و یکنواخت از جمله فعال سازی قبل از پوشش انجام شده است [۱۰،۱۱]؛ یکی دیگر از روش‌های افزایش مقاومت به خوردگی، اضافه کردن افزودنی‌هایی همچون Ca^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، MoO_4^{2-} ، Cu^{2+} و فلئور است که سطح را یکنواخت‌تر کرده و حفرات سطحی را کاهش می‌دهد [۱۲-۱۷].

Cho و همکاران گزارش کرده‌اند که افزودن کبالت در پوشش تبدیلی کروماته باعث افزایش مقاومت به خوردگی شده است. Rosalbino بیان کرده است که افزودنی‌هایی همچون نیکل و کبالت روی مقاومت به خوردگی پوشش تبدیلی کروماته اثر مثبت داشته است [۱۷-۱۹]. Abdalla و همکاران نیز گزارش کرده‌اند که پیش فعال سازی سطح با استات نیکل باعث تسریع در رسوب‌گذاری کریستال‌های فسفاته شده است؛ مکانیزم این اثر به دلیل ایجاد یک سل گالوانیک بین نیکل و آهن روی سطح است که این اختلاف پتانسیل باعث می‌شود کریستال‌های فسفاته با سرعت بیشتری روی سطح رسوب کنند [۲۰،۲۱].

اهمیت این مطالعه برای بهبود عملکرد پوشش فسفاته بر فولاد کربنی است که به دلیل خواص مکانیکی مطلوب، کاربردهای متعددی در صنایعی مانند خودروسازی، هوافضا و ساختمان دارد [۲۲-۲۴]. با درک عواملی که بر خواص پوشش تأثیر می‌گذارند، می‌توان فرآیندهای بهینه‌ای را برای پوشش‌دهی توسعه داد که راه‌حل مقرون به صرفه‌ای برای محافظت از فولاد ساده کربنی در برابر خوردگی ارائه کند. لذا به علت توجه کمتر به اثر افزودن یون‌هایی مانند نیکل و

کبالت در پوشش‌های فسفات‌ه روی و بررسی دوام خوردگی این منوع پوشش‌ها، در این مطالعه، هدف بررسی تاثیر افزودن کبالت و نیکل بر عملکرد ضد خوردگی پوشش فسفات‌ه روی بر فولاد ساده کربنی است.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش، ابتدا چند قطعه از جنس فولاد ساده کربنی در ابعاد $2 \times 5 \text{ cm}$ برش داده شد. سپس از کاغذهای سمباده کاربید سیلیسیم با شماره ۸۰-۲۰۰۰ برای آماده سازی نمونه‌ها استفاده شد. برای چربی زدایی زیرلایه، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول ۲ مولار NaOH در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت. پس از آن نمونه‌ها با آب مقطر شسته و با سشوار خشک شد. در آخرین مرحله از آماده سازی زیرلایه، قطعات در محلول اسیدشویی حاوی ۱۰٪ حجمی HCl به مدت ۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند. در این پژوهش، پوشش فسفات‌ه روی به روش غوطه‌وری زیرلایه در محلولی تهیه شد که ترکیب مربوط به محلول هر نمونه در جدول ۱ آورده شده است. pH محلول‌ها با افزودن HCl و NaOH روی ۲/۱ تنظیم شد. پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول‌های فسفات‌ه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه، نمونه‌ها با آب مقطر شسته و با سشوار خشک شد. همانطور که در جدول ۱ مشخص است، حمام اولیه شامل اکسید روی، فسفریک اسید و سدیم نیترات است که برای بررسی اثر عناصر نیکل و کبالت بر رفتار خوردگی پوشش، نیترات نیکل و نیترات کبالت به این حمام افزوده شدند.

برای بررسی و ارزیابی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس از دستگاه مدل TESCAN, MIRA3^۱; FESEM^۱ مجهز به EDS^۲ استفاده شد. شناسایی فاز کریستالی پوشش نیز با

پراش اشعه ایکس دستگاه با مدل EQUINOX3000 با منبع $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ انجام شد. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات ZIVE SP100 و سل سه الکترودی در دمای اتاق استفاده شد که در آن الکترو پلاتین، الکترود نقره|نقره کلرید و نمونه‌های پوشش داده شده به ترتیب به عنوان الکترود کمکی، الکترود مرجع و الکترود کار قرار گرفتند. سطح الکترود کار در تمامی آزمون‌ها 1 cm^2 بود. برای ارزیابی نرخ خوردگی از آزمون پلاریزاسیون با نرخ روبش 1 mV/s و $\pm 100 \text{ mV}$ حول پتانسیل مدار باز استفاده شد و با نرم افزار Origin Pro داده‌ها انطباق داده شدند. آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS^۳) نیز در بازه 10 mHz تا 100 kHz در پتانسیل مدار باز انجام شد. الکترولیت مورد استفاده در تمامی آزمون‌ها محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl است. برای ارزیابی پایداری پوشش، نمونه‌ها به مدت یک هفته در دمای اتاق در این الکترولیت قرار گرفتند و پس از آن، آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام شد تا نتایج قبل و پس از غوطه‌وری مقایسه شود. برای اطمینان از صحت نتایج، آزمون‌ها سه مرتبه تکرار شدند و میانگین آن‌ها به عنوان عدد نهایی در این پژوهش گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی سطحی

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۴) پوشش فسفات‌ه روی را نشان می‌دهد که آنالیز عنصری آن به همراه تصویر سطح نمونه پوشش داده شده نیز در این تصویر مشخص است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، پوشش فسفات‌ه روی، خاکستری رنگ است و جوانه‌هایی روی سطح قابل مشاهده است. با افزودن نیکل و کبالت که

¹ Field emission scanning electron microscopy

² Energy-dispersive X-ray spectroscopy

³ Electrochemical impedance spectroscopy

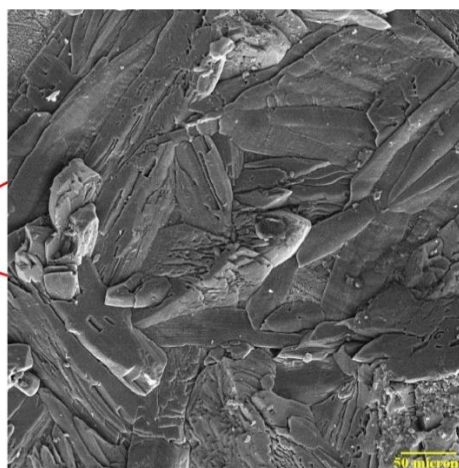
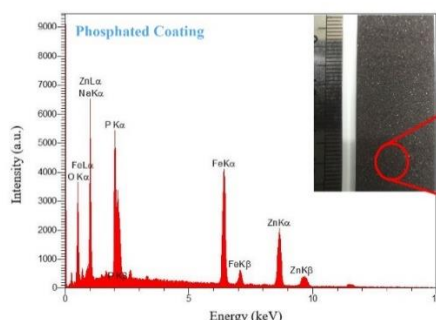
⁴ Scanning Electron Microscope

فسفاته اثر مثبتی در یکنواختی پوشش دارند [۹]. با توجه به تصاویر SEM، می توان نتیجه گرفت ساختار فسفاته روی که حاوی کریستال های سوزنی و پر شکل فسفاته است، با افزودن کبالت ریزتر و سوزنی شکل تر شده است. افزودن نیکل نیز تاثیری مشابه داشته است اما این اثر شدیدتر از کبالت بوده و مشخص است در ریزدانه تر شدن پوشش نیز نقش داشته است.

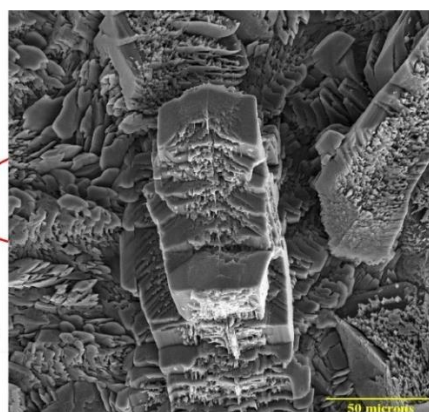
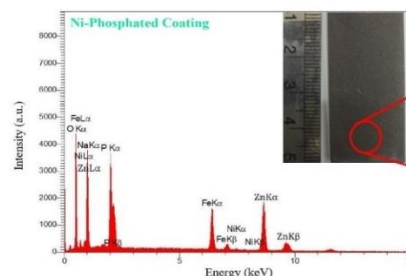
تصاویر SEM و سطح پوشش آن ها به ترتیب در شکل ۲ و شکل ۳ نشان داده است، جوانه های سطحی ریزتر شده و با افزودن نیکل این اثر بیشتر مشخص است. به طور کلی، با افزودن نیکل و کبالت سطح ظاهری پوشش بسیار یکنواخت تر و متراکم تر شده است. اضافه کردن افزودنی هایی مانند نیکل، کبالت، کلسیم، منگنز، فلوئورید، و مولیبدن در پوشش

جدول ۱ - ترکیب و غلظت حمام پوشش فسفاته روی

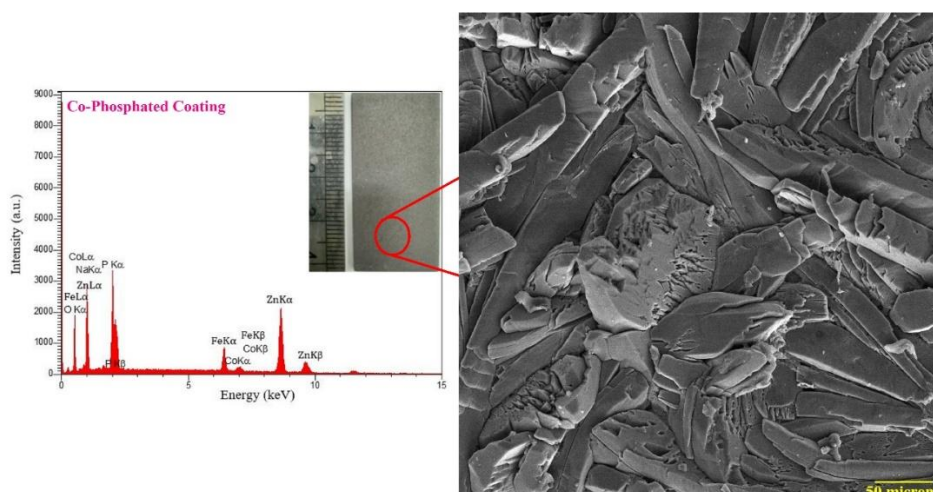
نمونه ها / مواد شیمیایی	اکسید روی	فسفریک اسید (۸۵٪)	سدیم نیترات	نیترات نیکل	نیترات کبالت
فسفاته روی	۰/۱ M	۲۰ mL/L	۱ g/L	-	-
فسفاته روی - نیکل	۰/۱ M	۲۰ mL/L	۱ g/L	۵۰۰ ppm	-
فسفاته روی - کبالت	۰/۱ M	۲۰ mL/L	۱ g/L	-	۵۰۰ ppm



شکل ۱ - (a) تصویر SEM نمونه فسفاته روی و (b) آنالیز عنصری پوشش به همراه تصویر سطح نمونه پوشش داده شده.



شکل ۲ - (a) تصویر SEM نمونه فسفاته روی - نیکل و (b) آنالیز عنصری پوشش به همراه تصویر سطح نمونه پوشش داده شده.



شکل ۳ - (a) تصویر SEM نمونه فسفات روی-کبالت و (b) آنالیز عنصری پوشش به همراه تصویر سطح نمونه پوشش داده شده.

۳-۲- ساختار بلوری

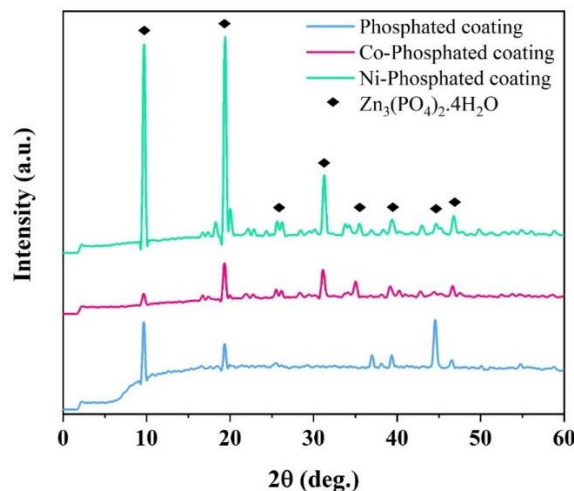
نمودارهای XRD^۱ پوشش‌های فسفات روی در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به فازبندی انجام شده با استفاده از نرم افزار Xpert HighScore می‌توان نتیجه گرفت بلورهای فسفات روی به طور کامل بر سطح فولاد ساده کربنی تشکیل شده است. فاز بلوری تشکیل شده فاز هوپیت $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ است که در پوشش‌های فسفات روی، فسفات روی-نیکل و فسفات روی-کبالت تشخیص داده شده است. با افزودن نیکل و کبالت، این فاز تغییری نکرد، زیرا مقداری که این عناصر در ساختار افزوده شده بودند، مقادیر ناچیزی بود که باعث تشکیل فاز جدیدی از نیکل و کبالت نشده است. با این وجود شدت پیک‌ها کمی تغییر کرده است که می‌تواند روی اندازه بلورک اثر داشته باشد. به همین دلیل،

اندازه بلورک‌های پوشش با توجه به رابطه دبی-شرر طبق رابطه ۱ محاسبه شده است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در رابطه فوق D اندازه بلورک، K ثابت شرر (۰/۸۹)، λ طول موج اشعه ایکس (۰/۱۵۴۰۶ nm)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و θ اندازه زاویه براگ هستند. با توجه به نتایج افزودن کبالت و نیکل باعث ریزتر شدن بلورک‌ها از ۵۳/۷ nm به ترتیب به ۵۱/۵ nm و ۳۹/۹ nm شده است. بنابراین نیکل تاثیر بیشتری در ریز شدن بلورک‌های پوشش نسبت به کبالت داشته است. لذا این عناصر با کاهش اندازه بلورک، مکان‌های جوانه زنی پوشش را افزایش دادند، پس می‌توان انتظار داشت که پوششی با ساختار متراکم‌تر و چگالی بیشتر ایجاد شده باشد.

^۱ X-ray diffraction



شکل ۴ - نمودارهای پراش پرتوی ایکس از پوشش فسفات روی، پوشش فسفات روی حاوی نیکل و پوشش فسفات روی حاوی کبالت.

استفاده در این پژوهش غوطه‌وری است، واکنش‌های آندی و کاتدی هر دو روی سطح فولاد ساده کربنی انجام می‌شود. واکنش‌های کاتدی و آندی که در مکان‌های کاتدی و آندی سطحی تشکیل می‌شود شامل احیای هیدروژن و انحلال فلز زیرلایه مطابق واکنش رابطه‌های ۴ و ۵ است:

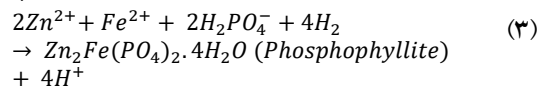
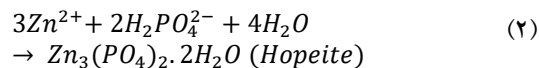


همانطور که در نمودار شکل ۵ مشخص است، پوشش حاوی نیکل دارای پتانسیل ثابتی است در حالی که نمودار دو نمونه دیگر شامل افت و خیز بیشتری است. این تفاوت در ثابت بودن پتانسیل می‌تواند مربوط به آزاد شدن حباب‌های هیدروژن از سطح زیرلایه باشد. در نمونه فسفات و فسفات-کبالت، حین رسوب‌دهی حباب‌هایی با اندازه بزرگتری از سطح جدا شدند؛ درحالی که در نمونه فسفات-نیکل، این حباب‌ها ابعاد بسیار کوچکتری داشتند. علاوه بر آن، افزودن نیکل و کبالت باعث کاهش پتانسیل شد.

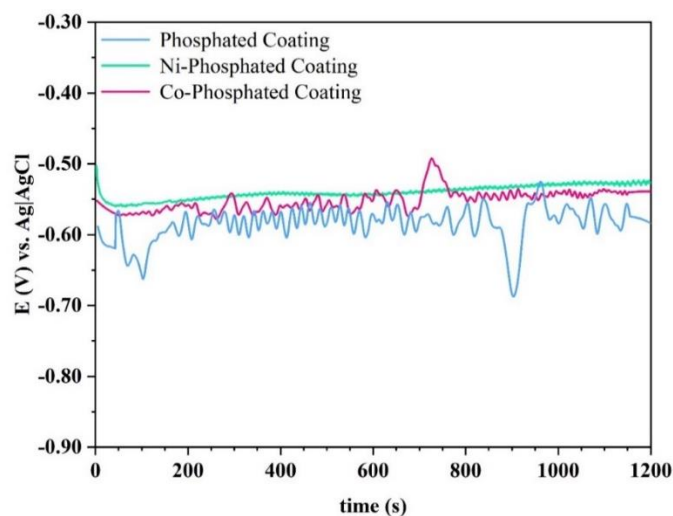
۳-۳- ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

۳-۳-۱- آزمون پتانسیومتری

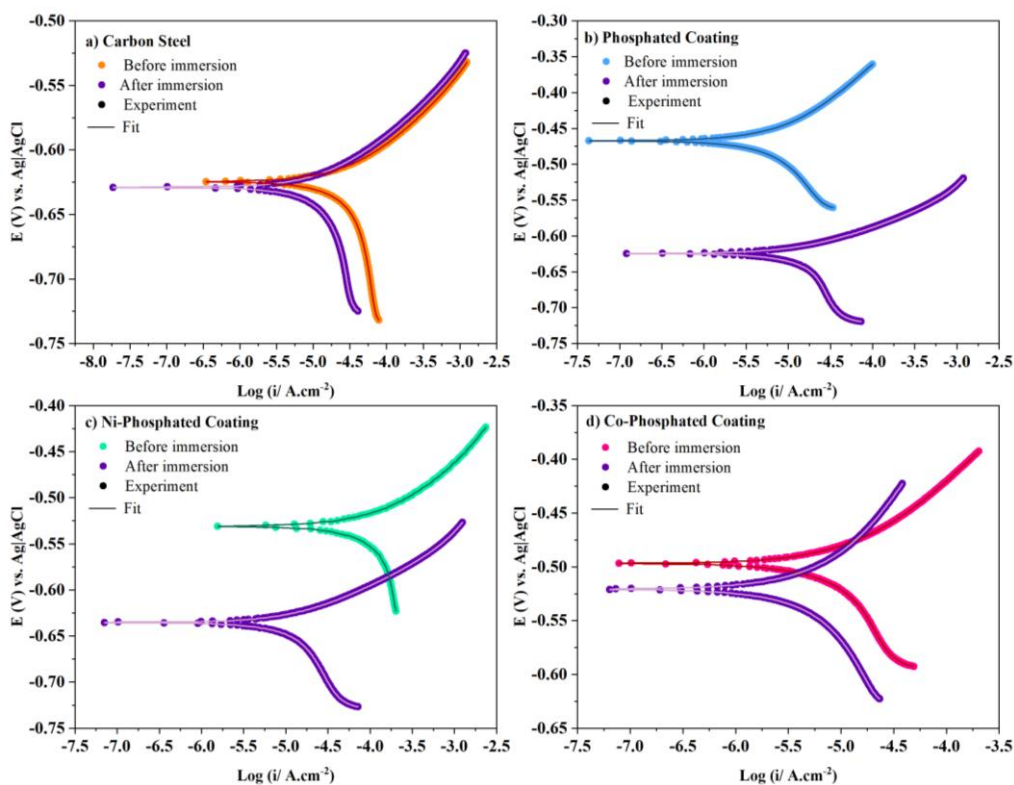
شکل ۵ نمودار پتانسیومتری نمونه‌های فولاد ساده کربنی حین پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودارها مشخص است، در ثانیه‌های ابتدایی، یک افت پتانسیل وجود دارد که این افت پتانسیل مربوط به مرحله تشکیل جوانه روی سطح زیرلایه است. در ادامه، این جوانه‌ها رشد کرده و این امر باعث تثبیت پتانسیل می‌شود. بنابراین، مرحله دوم، رشد پوشش غیرفلزی فسفات و تبدیل فسفات اولیه به فسفات نامحلول است که طبق واکنش‌های ۲ و ۳ قابل انجام است [۲].



طی این واکنش‌ها، رسوب‌دهی پیوسته کریستال‌های فسفات روی، بر زیرلایه فلزی اتفاق می‌افتد که دو فاز هوپیت و فسفوفیلیت قابل تشکیل است. از آنجایی که روش مورد



شکل ۵ - نمودار پتانسیل بر حسب زمان در حین تشکیل پوشش فسفات‌ها روی.



شکل ۶ - نمودارهای آزمون پلاریزاسیون (a) نمونه فولاد ساده کربنی، (b) پوشش فسفات‌ها، (c) پوشش فسفات‌ها - نیکل و (d) پوشش فسفات‌ها - کبالت در محیط ۳/۵٪ وزنی NaCl.

۳-۲-۳- آزمون پلاریزاسیون

برای ارزیابی رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی، پوشش‌های فسفاته و همچنین اثر افزودنی‌های نیکل و کبالت بر مقاومت به خوردگی پوشش، آزمون پلاریزاسیون در محیط ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید انجام شد. علاوه بر آن، نمونه‌های مختلف به مدت یک هفته در این محیط قرار گرفتند تا پایداری شیمیایی آن‌ها طی زمان نیز مورد بررسی قرار گیرد.

نمودار آزمون پلاریزاسیون نمونه فولاد ساده کربنی و پوشش‌های فسفاته قبل و بعد از غوطه‌وری در شکل ۶ نشان داده شده است. در جدول ۲، مشخصه‌های به دست آمده از انطباق داده‌های مربوط به قبل و بعد از غوطه‌وری در ناحیه خطی نشان داده شده است و E_{corr} ، i_{corr} و β به ترتیب چگالی جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و ثابت تافل را نشان می‌دهند.

با توجه به داده‌های جدول ۲، نرخ خوردگی فولاد ساده کربنی پس از گذشت یک هفته از ۲۰/۶ mpy به ۸/۵ mpy رسیده است و احتمالاً دلیل این کاهش نرخ خوردگی، تشکیل یک لایه محافظ از جنس اکسیدهای آهن روی سطح بوده است که این لایه پسیو باعث محافظت از خوردگی زیرلایه شده است. در حالی که پوشش‌های فسفاته قبل از غوطه‌وری نرخ خوردگی کمتری از فولاد ساده کربنی داشتند. نرخ خوردگی نمونه فسفاته روی ۹/۲ mpy محاسبه شد و در مقایسه با فولاد ساده کربنی بدون پوشش، نرخ خوردگی در اثر اعمال پوشش فسفاته حدود ۵۰٪ کاهش پیدا کرده است.

پس از غوطه‌وری نیز، به دلیل پایدار نبودن این پوشش، وجود حفرات ریز، عدم تراکم بالای پوشش و عدم وجود افزودنی در ساختار، نرخ خوردگی به ۱۰/۱ mpy رسید. به طور کلی پوشش فسفاته پس از مدتی می‌تواند عملکرد خود برای محافظت از زیرلایه را از دست بدهد و این به دلایل مختلفی از جمله ضخامت پوشش، حفرات سطحی و ناخالصی می‌تواند رخ دهد. اما با افزودن نیکل و کبالت به حمام فسفاته، نرخ خوردگی قبل از غوطه‌وری به ترتیب به ۸/۶ mpy و ۶/۹ mpy محاسبه شد و در مقایسه با پوشش فسفاته بدون افزودنی، اندکی نرخ خوردگی کاهش یافت. قابل ذکر است نرخ خوردگی نمونه‌های دارای افزودنی نیکل و کبالت در ساختار پوشش، نسبت به فولاد ساده کربنی حدود سه برابر کاهش پیدا کرده است. به طور خلاصه تغییر چندان محسوسی در نرخ خوردگی پوشش‌های فسفاته پس از غوطه‌وری ایجاد نشد؛ اما به طور کلی برای بهبود یکنواختی و تراکم پوشش و کاهش حفرات ریز سطحی، افزودن عناصری مثل نیکل و کبالت در غلظت‌های مختلف لازم و ضروری است. زیرا پوشش فسفاته با حضور افزودنی‌ها در ساختار، یک لایه محافظ در برابر خوردگی روی سطح ایجاد می‌کند که نرخ خوردگی متناسب با غلظت آن‌ها در حمام پوشش، کاهش می‌یابد. عموماً پوشش‌های فسفاته یک لایه میانی برای اعمال رنگ روی فولاد ساده کربنی هستند؛ بنابراین یکنواختی در پوشش فسفاته، باعث یکنواختی در لایه‌ی پوشش رنگ و چسبندگی بهتر آن می‌شود.

جدول ۲ - پارامترهای خوردگی به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون قبل و بعد از غوطه‌وری

C.R. (mpy)	E _{corr} vs. Ag/AgCl (V)	i _{corr} × 10 ⁻⁵ (A.cm ⁻²)	aβ (V.dec ⁻¹)	cβ (V.dec ⁻¹)	نمونه‌ها/پارامترها	
۲۰/۶	-۰/۶۲۴	۴/۵۲	۰/۰۵۹	۰/۵۶۶	قبل از غوطه‌وری	فولاد ساده کربنی
۸/۸	-۰/۶۲۹	۱/۸۶	۰/۰۵۱	۰/۳۵۱	پس از غوطه‌وری	
۹/۲	-۰/۴۶۷	۲/۰۱	۰/۱۱۵	۰/۳۰۲	قبل از غوطه‌وری	فسفات‌ه روی
۱۰/۱	-۰/۶۲۴	۲/۲۲	۰/۰۵۰	۰/۴۵۶	پس از غوطه‌وری	
۸/۶	-۰/۵۳۱	۱/۸۸	۰/۰۷۷	۰/۲۰۶	قبل از غوطه‌وری	نیکل - فسفات‌ه روی
۷/۶	-۰/۶۳۵	۱/۶۷	۰/۰۴۹	۰/۲۳۱	پس از غوطه‌وری	
۶/۹	-۰/۴۹۷	۱/۵۱	۰/۰۸۹	۰/۲۷۸	قبل از غوطه‌وری	کبالت - فسفات‌ه روی
۶/۳	-۰/۵۲۱	۱/۳۹	۰/۱۳۰	۰/۲۴۳	پس از غوطه‌وری	

۳-۴ - آزمون غوطه‌وری

برای ارزیابی نرخ خوردگی فولاد ساده کربنی و فولاد دارای پوشش فسفات‌ه، آزمون غوطه‌وری انجام شد. نمونه‌ها در محلول NaCl با غلظت ۳/۵٪ وزنی به مدت یک هفته غوطه‌ور شدند. هدف از آزمون غوطه‌وری ارزیابی مقاومت نمونه‌ها در محیط خورنده بود. نرخ خوردگی با اندازه‌گیری کاهش وزن نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. برای محاسبات مربوط به نرخ خوردگی از رابطه ۶ استفاده شد.

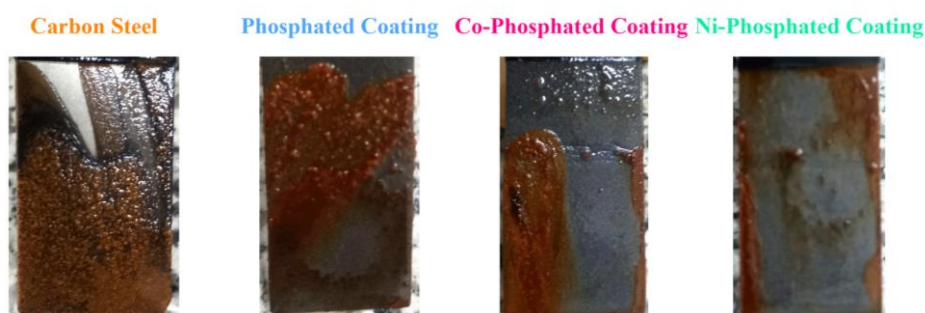
$$C.R (mpy) = \frac{\Delta w (mg) \times 534.6}{A (in^2) \times \rho (g.cm^{-3}) \times t (hr)} \quad (6)$$

در رابطه فوق، Δw مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بر حسب میلی گرم، A مساحت سطح در معرض محیط خورنده، ρ چگالی آهن و t مدت زمان غوطه‌وری بر حسب ساعت است. شکل ۷ نیز ظاهر نمونه‌ها پس از یک هفته غوطه‌وری را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، محصولات خوردگی

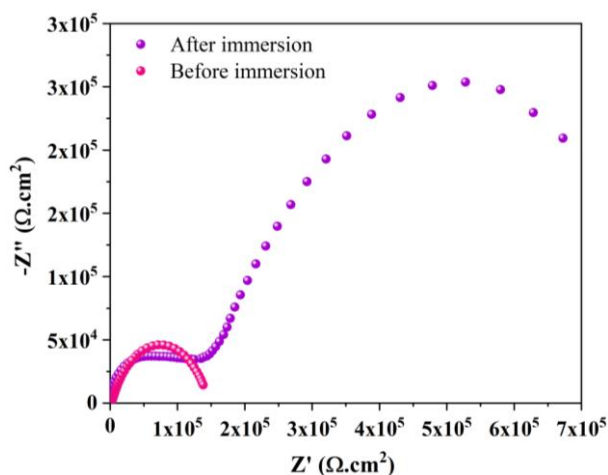
ایجاد شده روی سطح نمونه پوشش داده شده نسبت به فولاد ساده کربنی کمتر بوده و با افزودن نیکل و کبالت در پوشش، محصولات خوردگی سطحی کاهش یافته است. همان‌طور که در جدول ۳ مشخص است، فولاد ساده کربنی بیشترین نرخ خوردگی را داشته است و با اعمال پوشش فسفات‌ه این مقدار از ۱۹/۸ mpy به ۷/۳ mpy رسید. همچنین تاثیر مثبت نیکل و کبالت بر کاهش نرخ خوردگی نیز مشخص است و قابل ذکر است که اثر نیکل برای ممانعت از خوردگی سطح بیشتر بوده است. علاوه بر این، روی سطح نمونه دارای پوشش فسفات‌ه-کبالت، رنگ اپوکسی اعمال شد. سپس برای ارزیابی مقاومت پوشش به مدت یک هفته در محیط خورنده حاوی الکترولیت ۳/۵٪ وزنی سدیم کلرید قرار گرفت. در شکل ۸، نمودار نایکوئیست این نمونه قبل و بعد از غوطه‌وری نشان داده شده است. با توجه به اینکه پس از گذشت یک هفته، نمونه رنگ شده کاهش مقاومت نداشته است، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش در این محیط خورنده، پایداری بسیار خوبی داشته است.

جدول ۳ - تغییرات وزن و نرخ خوردگی نمونه‌ها به روش غوطه‌وری

نمونه‌ها	وزن اولیه (g)	وزن ثانویه (g)	کاهش وزن (g)	نرخ خوردگی (mpy)
فولاد ساده کربنی	۱۲/۴۳۱	۱۲/۳۷۹	۰/۰۵۲	۱۹/۸
فسفات روی	۱۲/۳۶۶	۱۲/۳۱۷	۰/۰۱۹	۷/۳
فسفات روی - نیکل	۱۲/۱۷۵	۱۲/۱۶۴	۰/۰۱۱	۴/۲
فسفات روی - کبالت	۱۲/۰۸۴	۱۲/۰۷۰	۰/۰۱۴	۵/۳



شکل ۷ - تصویر ظاهری نمونه‌ها پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl به مدت یک هفته.



شکل ۸ - نمودار نایکوئیست نمونه رنگ شده روی پوشش فسفات قبل و بعد از غوطه‌وری.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پوشش فسفات روی، با افزودن نیکل و کبالت در ساختار پوشش، بر زیرلایه فولاد ساده کربنی اعمال شد که طبق نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی، نرخ خوردگی زیرلایه با اعمال پوشش کاهش پیدا کرد. افزودن نیکل و کبالت در ساختار پوشش فسفات نیز اثر مثبتی بر کاهش نرخ خوردگی نسبت به پوشش فسفات بدون افزودنی داشت. همچنین این دو عنصر باعث متراکم شدن مورفولوژی سطحی و کاهش اندازه کریستالیت شد که این امر منجر به ایجاد پوششی یکنواخت‌تر و با حفرات کمتر شد. طبق نتایج آزمون غوطه‌وری از نمونه‌های فولاد ساده کربنی، فسفات روی، فسفات روی-نیکل و فسفات روی-کبالت به مدت یک هفته، می‌توان

نتیجه گرفت که پوشش فسفات با افزودن نیکل و کبالت منجر به افزایش مقاومت و پایداری پوشش شد. همچنین اعمال کردن پوشش فسفات قبل از رنگ کردن سطح، باعث پایداری بیشتر رنگ و چسبندگی بیشتر آن به زیرلایه می‌شود.

مراجع

- [1] A.A. Ayoola, B.M. Durodola, R. Babalola, O.D. Adeniyi, C.E. Ilobinso, Corrosion inhibitive effects of calcium-modified zinc phosphate coating on A36 mild steel, *Results Eng.* 17 (2023) 100880. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100880>.
- [2] V.S. Kathavate, D.N. Pawar, N.S. Bagal, P.P. Deshpande, Role of nano ZnO particles in the electrodeposition and growth mechanism of phosphate coatings for enhancing the anti-corrosive performance of low carbon steel in 3.5% NaCl aqueous solution, *J. Alloys Compd.* 823 (2020) 153812. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153812>.
- [3] T.S.N.S. Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 9 (2005) 130–177.
- [4] O.P. Abioye, G.P. Gaiya, O.S.I. Fayomi, C.A. Loto, A.J. Musa, A Review on Some Effects of the Electrolytic Deposited Zinc Oxide Multilayered Composite Coatings on Mild Steel, *J. Phys. Conf. Ser.* 1378 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/4/042052>.
- [5] X. Zhang, G. Xiao, C. Jiang, B. Liu, N. Li, R. Zhu, Y. Lu, Influence of process parameters on microstructure and corrosion properties of hopeite coating on stainless steel, *Corros. Sci.* 94 (2015) 428–437.
- [6] X. Du, Z. Zhang, C. Zhang, D. Fu, Definitive screening design applied to electrochemical degradation of Chromotrope 2R with BDD anodes, *Chemosphere.* 171 (2017) 362–369.
- [7] M. Tamilselvi, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, J.A. Selvi, Development of nano SiO₂ incorporated nano zinc phosphate coatings on mild steel, *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 12–21.
- [8] E.P. Banczek, P.R.P. Rodrigues, I. Costa, Evaluation of porosity and discontinuities in zinc phosphate coating by means of voltametric anodic dissolution (VAD), *Surf. Coatings Technol.* 203 (2009) 1213–1219. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.026>.
- [9] M. Sheng, Y. Wang, Q. Zhong, H. Wu, Q. Zhou, H. Lin, The effects of nano-SiO₂ additive on the zinc phosphating of carbon steel, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2011) 3455–3460. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.011>.
- [10] C. Kavitha, T.S.N.S. Narayanan, K. Ravichandran, M.H. Lee, Deposition of zinc-zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 539–548.
- [11] G.B. Darband, A. Afshar, A. Aliabadi, Zn-Ni Electrophosphating on galvanized steel using cathodic and anodic electrochemical methods, *Surf. Coatings Technol.* 306 (2016) 497–505.
- [12] D. Zimmermann, a. G. munoz, j. W. Schultze, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 3267.
- [13] A. Zarei, A. Afshar, Formation of Zn-Ca-Ni tri cation's phosphate coating on steel and study that properties, *Mater. Process. Prop.* 1 (2009) 615–623.
- [14] C.-Y. Tsai, J.-S. Liu, P.-L. Chen, C.-S. Lin, A two-step roll coating phosphate/molybdate passivation treatment for hot-dip galvanized steel sheet, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3385–3393.
- [15] G. Li, L. Niu, J. Lian, Z. Jiang, A black phosphate coating for C1008 steel, *Surf. Coatings Technol.* 176 (2004) 215–221.
- [16] N. Rezaee, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn²⁺ on mild steel, *Surf. Coatings Technol.* 236 (2013) 361–367. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.014>.
- [17] M. Golabadi, M. Aliofkhazraei, M. Toorani, A. Sabour Rouhaghdam, Corrosion and cathodic disbondment resistance of epoxy coating on zinc phosphate conversion coating containing Ni²⁺ and Co²⁺, *J. Ind. Eng. Chem.* 47 (2017) 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.027>.
- [18] 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, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 703–709.
- [19] K. Cho, V.S. Rao, H. Kwon, Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4449–4456.
- [20] K. Abdalla, H. Zuhailawati, A. Rahmat, A. Azizan, Characteristics of Zinc Phosphate Coating Activated by Different Concentrations of Nickel Acetate Solution, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 48 (2017) 771–779. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3876-x>.
- [21] K. Abdalla, A. Rahmat, A. Azizan, Influence of activation treatment with nickel acetate on the zinc phosphate coating formation and corrosion resistance, *Mater. Corros.* 65 (2014) 977–981.
- [22] R. Amini, H. Vakili, B. Ramezanzadeh, Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 542–551. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.024>.
- [23] B. Ramezanzadeh, M.M. Attar, Cathodic delamination and anticorrosion performance of an epoxy coating containing nano/micro-sized ZnO particles on Cr (III)-Co (II)/Cr (III)-Ni (II) posttreated steel samples, *Corrosion.* 69 (2013) 793–803.
- [24] A.V. Sandu, C. Coddet, C. Bejinariu, A comparative study on surface structure of thin zinc phosphates layers obtained using different deposition procedures on steel, *Rev. Chim.* 63 (2012) 401–406.

