

مطالعه خواص ضد خوردگی، ریخت‌شناسی و چسبندگی پوشش فسفات‌دهی در دمای محیط حاوی افزودنی کبالت

الهام متین محمدی^۱، محمدرضا محمدزاده عطار^{۲*}، بهرام رمضانزاده کراتی^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
۳- استادیار، گروه پوشش‌های سطوح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۹۲/۶/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۳/۴/۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۹/۲۰

چکیده

در این مطالعه، تاثیر افزودنی کبالت بر خواص مختلف پوشش فسفات‌دهی تشکیل شده در دمای محیط روی زیرآیند فولادی مورد مطالعه قرار گرفت. پوشش در دمای محیط، $pH=3.1$ و زمان ۳۰ دقیقه تشکیل شد. از آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی (SEM)، EDX و چسبندگی (Pull off) جهت ارزیابی خواص مختلف پوشش فسفات‌دهی استفاده شد. نتایج آزمون الکتروشیمیایی نشان داد که پوشش فسفات‌دهی در حضور افزودنی کبالت می‌تواند خواص ضد خوردگی پوشش فسفات‌دهی را بهبود داده و نرخ خوردگی فولاد را بیشتر از پوشش فسفات‌دهی فاقد این افزودنی کاهش دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی بیانگر پوشش‌دهی مناسب‌تر پوشش فسفات‌دهی تشکیل شده در حضور افزودنی نسبت به پوشش فاقد این افزودنی بود. نتایج آزمون چسبندگی pull off چسبندگی پوشش اپوکسی در پوشش حاوی افزودنی کبالت به کمتر از نصف میزان پوشش فاقد این افزودنی پس از ۳۰ روز غوطه‌وری نمونه‌ها در محیط خورنده را نشان داد. واژه‌های کلیدی: پوشش فسفات‌دهی، کبالت، پلاریزاسیون، میکروسکوپ الکترونی، چسبندگی.

Studying the Anticorrosion, Morphological and Adhesion Properties of an Ambient Temperature Cobalt Induced-Phosphate Coating

E. Matin Mohammadi¹, M. M. Attar^{*1}, B. Ramezanzadeh²

¹Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box:15875-4413, Tehran, Iran

²Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 15-09-2013

Accepted: 28-06-2014

Available online: 11-12-2014

Abstract

Different properties of an ambient temperature phosphate coating containing cobalt ions were studied on a steel substrate. Surface treatment on the phosphate coating bath was conducted at $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=3.1$ and $t=30\text{ min}$. Different analytical techniques including linear polarization, scanning electron microscope (SEM), EDX and Pull off test were employed in order to evaluate the phosphate coating properties. The results obtained from the polarization test revealed that corrosion resistance of the phosphate coating was enhanced in the presence of cobalt ions. SEM micrographs showed a better surface coverage for the cobalt induced phosphate coating. Results obtained from the pull off test also showed that the surface treatment of the steel substrate by phosphate coating reduced adhesion loss of the epoxy coating after 30 days immersion in 3.5 wt% NaCl solution. The decrease in the adhesion loss was more pronounced in the case of using cobalt ions in phosphate coating. *J. Color Sci. Tech.* 8(2014), 221-228©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Phosphate coating, Cobalt, Polarization, SEM, Pull off.

۱- مقدمه

پوشش در دو حالت قبل از غوطه‌وری در محیط خورنده (چسبندگی خشک) و بعد غوطه‌وری (چسبندگی تر) اندازه‌گیری شده است.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد

نمونه‌های فلزی از جنس فولاد ساده کربنی (St-37) با ابعاد $2 \times 3 \text{ cm}^2$ و ضخامت ۲ میلی‌متر از شرکت فولاد مبارکه اصفهان تهیه شدند. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: ترکیب درصد عناصر موجود در فولاد ساده کربنی (St-37) [۱۱].

Al	S	P	Mn	Si	C	Fe
۰.۰۴	۰.۰۵	۰.۰۵	۰.۳۲	۰.۳۴	۰.۱۹	۹۹.۰۱

به منظور تهیه محلول پوشش فسفات، ترکیبات مختلفی نظیر اکسید روی (تهیه شده از شرکت گوهر فام) و اسید فسفریک، نیتريت سدیم، کلرید کبالت از شرکت مرک (Merck Co) آلمان تهیه شدند. هیدروکسید سدیم جهت تنظیم pH محلول فسفات از شرکت مجللی تهیه شد. رزین اپوکسی (بر پایه بیس فنل A) کد تجاری Araldite G27 7071x75 و عامل پخت پلی‌امیدی از شرکت شیمیایی سمن تهیه شدند. برای تهیه پوشش از نسبت ۳۰/۷۰ رزین اپوکسی به عامل پخت بهره گرفته شد.

۲-۲- روش کار

۱-۲-۲- روش تهیه و اعمال پوشش تبدیلی

فرمولاسیون محلول فسفات مورد استفاده برای تشکیل پوشش تبدیلی و مقدار استفاده از هر جزء در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: فرمولاسیون محلول فسفات و مقدار هر جزء.

میزان استفاده	مواد اولیه
۵ گرم بر لیتر	اکسید روی
۱۱.۳ میلی‌لیتر بر لیتر	اسید فسفریک
۱ گرم بر لیتر	نیتريت سدیم
۶،۴،۲،۰ گرم بر لیتر	کلرید کبالت

از محلول ۱۰ درصد وزنی سدیم هیدروکسید جهت تنظیم pH محلول فسفات استفاده شد (خلوص تمامی مواد بالای ۹۸٪ می‌باشد). به دلیل وجود لایه اکسیدی روی فولاد^۱ با ضخامت تقریبی ۲ تا ۵ میکرون بر روی نمونه‌های فولادی، آماده سازی نمونه‌ها قبل از اعمال

استفاده از پوشش‌های تبدیلی به همراه پوشش‌های آلی با هدف کاهش سرعت خوردگی زیرآیند فلزی و بهبود چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز در سال‌های اخیر گسترش فراوانی یافته است. یکی از پرکاربردترین این پوشش‌ها، پوشش تبدیلی پایه فسفات می‌باشد. پوشش‌های پایه فسفات به دلیل برخورداری از خلل و فرج و زبری بالا در کنار انرژی سطحی بالا می‌توانند خواص ترشوندگی سطوح فلزی توسط پوشش‌های آلی را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشند. این مساله بهبود قابل توجه چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز و جلوگیری از گسترش خوردگی در زیر لایه پوشش آلی و کاهش نرخ خوردگی زیرآیند فلزی را باعث می‌گردد [۱]. انواع مختلفی از پوشش‌های فسفات در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله می‌توان به فسفات روی، فسفات منیزیم، فسفات آهن و فسفات منگنز اشاره نمود [۵-۲]. فرآیندهای تشکیل پوشش‌های فسفات عمدتاً دما بالا بوده و نیازمند صرف انرژی بالا می‌باشند. امروزه با گران شدن هزینه انرژی تلاش به منظور تولید پوشش‌های فسفات با قابلیت تشکیل در دمای محیط و کاهش هزینه‌های ناشی از این فرآیند به روش‌های مختلف در حال انجام می‌باشد [۶]. فرآیندهای دمای محیط اگرچه کاهش هزینه‌ها را دربر خواهد داشت اما می‌تواند خواص پوشش‌های فسفات را نیز تحت تاثیر قرار داده و فرآیند تشکیل پوشش فسفات را به تاخیر بیندازد. روش‌هایی جهت بهبود خواص پوشش تبدیلی دمای محیط در حال انجام می‌باشد. یکی از این روش‌های پرکاربرد استفاده از افزودنی‌های مناسب می‌باشد [۸، ۷].

بانزک^۱ و همکارانش [۹] عملکرد دو افزودنی نیکل و نیوبیم بر خواص ریخت‌سطحی و ضد خوردگی پوشش فسفات روی را مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که پوشش حاوی افزودنی نیوبیم ساختاری فشرده‌تر، وزن بیشتر، مدت زمان تشکیل کوتاه‌تر و همچنین مقاومت به خوردگی بالاتری در مقایسه با پوشش فاقد این افزودنی‌ها و نیز پوشش حاوی افزودنی نیکل برخوردار می‌باشد. شنگ^۲ و همکارانش [۱۰] به بررسی اثر نانوسیلیکا به عنوان افزودنی بر خواص مختلف پوشش فسفات روی پرداختند. نتایج حاصله از این تحقیق نشان داد که حضور نانوسیلیکا باعث تغییر چشمگیر در ساختار پوشش فسفات شده و باعث افزایش وزن پوشش شده و خواص ضد خوردگی آن را بهبود داده است. بطور کلی نتایج تحقیقات اخیر نقش قابل توجه افزودنی‌ها بر بهبود خواص مختلف پوشش فسفات را نشان می‌دهد.

در این مطالعه تلاش شده است تا تاثیر استفاده از افزودنی کبالت بر خواص ساختاری، ضد خوردگی و ساختاری پوشش فسفات دمای محیط بر روی زیرآیندهای فولادی مورد مطالعه قرار گیرد. پوشش اپوکسی بر روی نمونه‌های فسفات شده اعمال شده و چسبندگی

1- Banczek

2- Sheng

روی نمونه‌های مختلف با مساحت سطح یک سانتی‌متر مربع در محیط نمکی کلرید سدیم انجام پذیرفت. آزمون بر روی سه نمونه مختلف جهت بررسی تکرارپذیری آزمایشات انجام پذیرفت. در نهایت توسط نرم‌افزار GPES مقادیر جریان و پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به روش برون‌یابی تافل^۲ محاسبه گردیدند با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل AIS2100 ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور نمونه‌هایی با اندازه یک سانتی‌متر مربع تهیه و قبل از انجام آزمون یک روکش طلا بر روی نمونه‌ها ایجاد گردید. ترکیبات پوشش رسوب داده شده بر روی سطح فلز در هنگام حضور و عدم حضور افزودنی توسط آزمون EDX بررسی گردید. چسبندگی پوشش آلی به نمونه‌های آماده‌سازی شده مختلف توسط آزمون Pull off اندازه‌گیری شد. برای انجام آزمون دالی‌های آلومینیمی توسط چسب دوجزئی اپوکسی بر روی سطح پوشش چسبانده شده و در سه نقطه از هر نمونه مقادیر نیروی چسبندگی اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص الکتروشیمیایی پوشش تبدیلی

پوشش فسفات حاوی غلظت‌های مختلف کبالت بر روی نمونه‌های فولادی اعمال شد و خواص ضد خوردگی نمونه‌ها توسط آزمون پتانسیواستات مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مربوط به نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است.

- 1- Mill scale
2- Tafel extrapolation

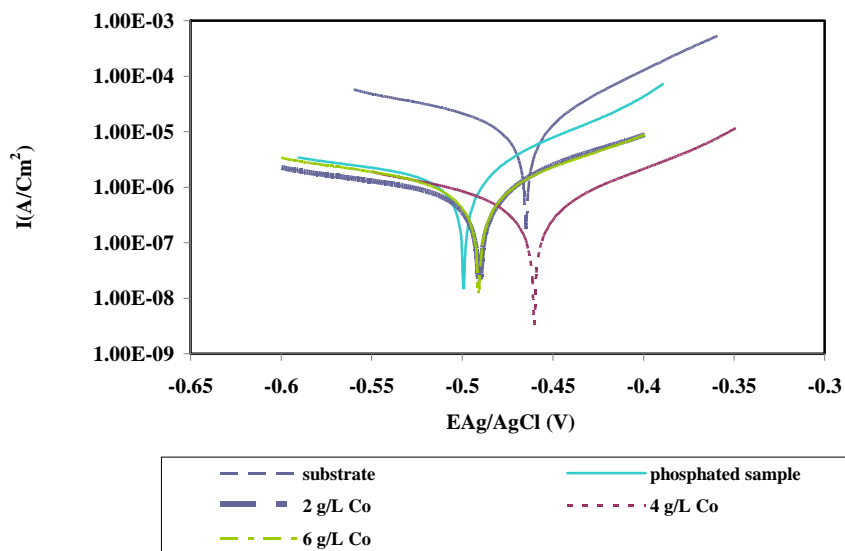
پوشش فسفات انجام شد. برای این منظور لایه اکسیدی در ابتدا توسط سنگ مغناطیس کاملاً برداشته شده و در ادامه نمونه‌ها توسط حلال استون شستشو داده شدند. نمونه‌ها در نهایت با آب دی‌یونیزه شستشو داده شده و در دمای محیط خشک گردیدند. نمونه‌های آماده‌سازی شده در محلول‌های فسفات در $\text{pH} = 3.1$ دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه تشکیل پوشش دادند. نمونه‌ها در ادامه توسط آب دی‌یونیزه شستشو داده شده و سپس در دمای محیط خشک شدند.

۲-۲- روش تهیه و اعمال پوشش آلی

پوشش بر پایه اپوکسی/پلی‌آمید ۵۰ درصد وزنی تهیه شد. افزودنی‌های ضدکف و هم‌تراز کننده جهت بهبود خواص سطحی و تشکیل بهتر فیلم پوشش به فرمولاسیون پوشش افزوده گردید. پوشش توسط یک فیلم کش با ضخامت ۱۲۰ میکرون بر روی نمونه‌های مختلف اعمال گردید. نمونه‌ها برای مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط نگهداری شده سپس نمونه‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۳۰ دقیقه در داخل آون پخت شدند. ضخامت فیلم خشک پوشش پس از پخت شدن ۳۰ تا ۴۰ میکرون بر روی نمونه‌های مختلف توسط ضخامت‌سنج اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۳ روش‌های ارزیابی خواص پوشش‌های تبدیلی و آلی

تنظیم pH محلول‌های فسفات توسط دستگاه اندازه‌گیری pH مدل AZ-8686 انجام شد. سرعت خوردگی نمونه‌های فسفات شده جهت ارزیابی کیفیت پوشش ایجاد شده توسط آزمون الکتروشیمیایی پتانسیواستات اندازه‌گیری شد. آزمون توسط AUTOLAB PGSTAT12 با سرعت اسکن ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه بر

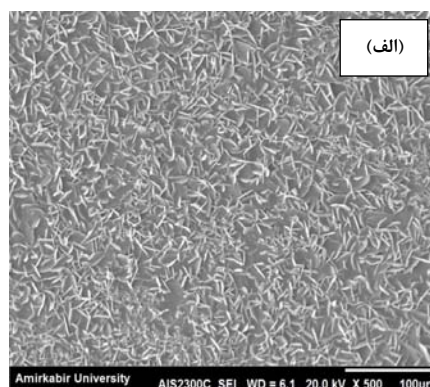
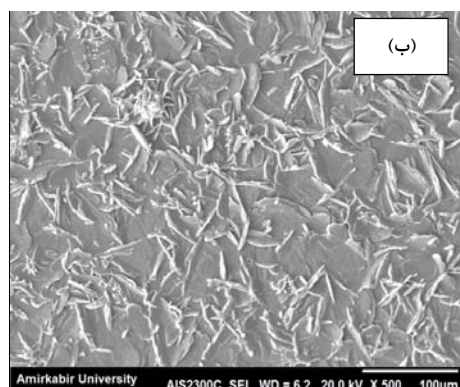


شکل ۱: نمودارهای پلاریزاسیون برای نمونه‌های (۱) فولاد بدون پوشش فسفات (۲) فسفات فاقد افزودنی (۳) فسفات حاوی ۲ گرم بر لیتر افزودنی کبالت (۴) فسفات حاوی ۴ گرم بر لیتر افزودنی کبالت (۵) فسفات حاوی ۶ گرم بر لیتر افزودنی کبالت پس از غوطه‌وری در محلول نمکی کلرید سدیم ۰.۳٪ وزنی.

با افزایش غلظت افزودنی کبالت تا مقدار ۴ گرم بر لیتر کاهش جریان خوردگی نمونه فولاد فسفات شده مشاهده گردید. افزایش جریان خوردگی در غلظت بالاتر افزودنی کبالت مشاهده شد. پتانسیل خوردگی نمونه پوشش داده شده در حضور ۴ گرم بر لیتر افزودنی کبالت مثبت تر از نمونه فولاد پوشش داده شده توسط فسفات فاقد این افزودنی بود. این مشاهدات نشان می‌دهد که افزودنی کبالت توانسته با تشکیل پوشش در مناطق آندیک سطح فلز که با پوشش فسفات پوشش داده نشده است سطح نمونه را دارای پوشش بیشتر نماید. پوشش فسفات مانند یک عایق بر روی سطح فلز عمل کرده و انجام واکنش‌های کاتدیک را سخت می‌کند و از این طریق کاهش سرعت خوردگی فلز را باعث می‌گردد [۱۳]. به دلیل وجود تخلخل در سطح نمونه پوشش داده شده توسط پوشش فسفات، مناطقی از سطح فلز که پوشش داده نشده است مستعد خوردگی می‌باشند. افزودنی کبالت با تشکیل نمک‌های نامحلول در مناطقی از سطح که توسط پوشش فسفات پوشش داده نشده است کاهش تخلخل و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی پوشش فسفات را باعث می‌گردد [۱۴]. در غلظت‌های بالاتر کبالت (۶ گرم بر لیتر) به دلیل رقابت مابین تشکیل پوشش فسفات بر پایه یون‌های آهن، روی و کبالت، کاهش ضخامت پوشش فسفات دور از انتظار نبوده و این مساله می‌تواند کاهش خواص سدکنندگی پوشش و مقاومت به خوردگی آن را باعث گردد. بنابراین از کاهش سرعت خوردگی در حضور افزودنی کبالت می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش افزودنی به پوشش فسفات، پوشانندگی سطح افزایش می‌یابد و در نتیجه کاهش تخلخل‌ها و افزایش خواص سدکنندگی پوشش رخ خواهد داد.

۳-۲- بررسی ریخت سطح نمونه‌های بدون افزودنی و دارای غلظت بهینه افزودنی توسط آزمون SEM

ریخت پوشش فسفات تشکیل شده بر روی سطح فلز و تاثیر افزودنی کبالت بر آن توسط آزمون SEM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲: تصاویر SEM مربوط به نمونه (الف) فسفات شده فاقد افزودنی کبالت (ب) فسفات شده حاوی افزودنی کبالت با غلظت ۴ گرم بر لیتر.

مطابق شکل ۱، پوشش فسفات کاهش قابل توجه چگالی جریان‌های آندیک و کاتدیک نمونه فولاد را در مقایسه با حالت بدون پوشش باعث گردید. کاهش چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی در حضور پوشش فسفات مشاهده گردید. منفی‌تر شدن پتانسیل خوردگی در عین کاهش جریان خوردگی دلیل بر تاثیر بیشتر پوشش فسفات بر کاهش بیشتر نرخ واکنش‌های کاتدیک در مقایسه با واکنش‌های آندیک می‌باشد [۱۲]. کاهش چگالی جریان‌های خوردگی آندی و کاتدی در حضور افزودنی کبالت در محلول فسفات مشاهده گردید. نتایج، کاهش قابل ملاحظه چگالی جریان خوردگی شاخه آندیک در مقایسه با چگالی جریان شاخه کاتدی را در حضور افزودنی کبالت نشان داد. به نظر می‌رسد که نرخ واکنش‌های آندی کاهش بیشتری در حضور افزودنی کبالت در مقایسه با واکنش‌های کاتدی نشان داده است. عوامل الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، جریان خوردگی (i_{corr}) از روش برون‌یابی تافل از نمودارهای پلاریزاسیون محاسبه شدند. نتایج مربوط به عوامل مختلف در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: نتایج بدست آمده از روش برون‌یابی تافل بر روی نمودارهای پلاریزاسیون شکل ۱.

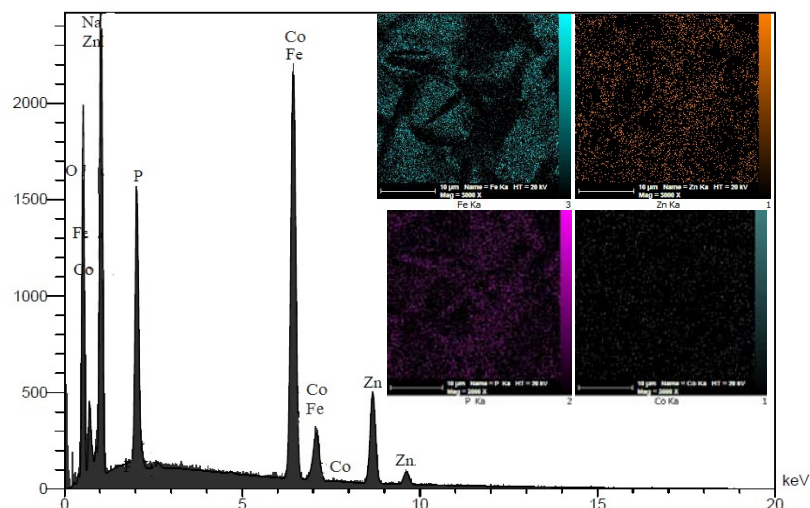
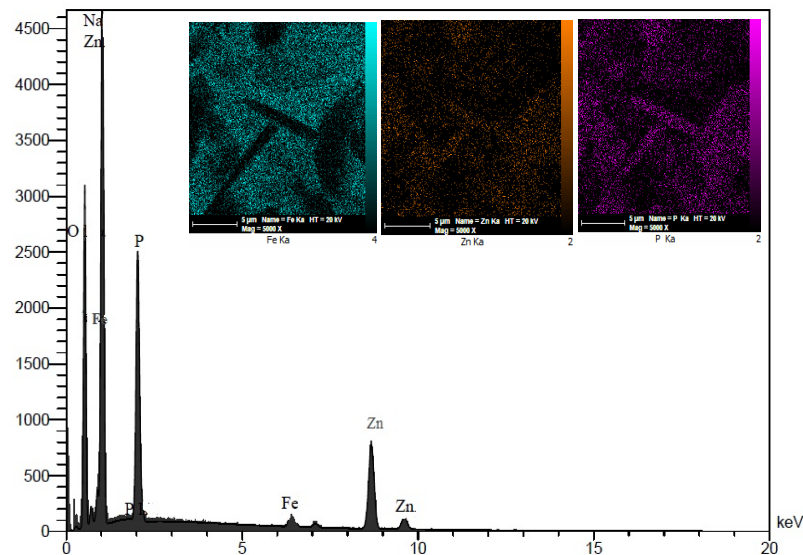
متغیرها	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	نمونه
۱	-۰.۴۶	۱۰.۱	۱
۲	-۰.۴۹	۱.۱	۲
۳	-۰.۴۹	۰.۷۲	۳
۴	-۰.۴۶	۰.۴۲	۴
۵	-۰.۴۹	۰.۸۳	۵

به دست آمده از نمودارهای پلاریزاسیون را توجیه نماید.

۳-۳- آنالیز عنصری پوشش فسفات‌ه توسط آزمون EDX

به منظور بررسی عناصر تشکیل دهنده پوشش فسفات‌ه از آزمون EDX استفاده گردید که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. عناصر تشکیل دهنده پوشش فسفات‌ه توسط آزمون EDX مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این آزمون در جدول ۴ ارائه شده است.

مطابق شکل ۲، تفاوت در ریخت نمونه فاقد افزودنی کبالت و حاوی افزودنی کبالت به خوبی قابل مشاهده است. اندازه ذرات در نمونه فاقد افزودنی کبالت کوچک‌تر و تعداد آنها بیشتر از نمونه حاوی افزودنی می‌باشد. مطابق شکل ۲ افزودنی کبالت افزایش اندازه ذرات و در نتیجه آن پوشش‌دهی بالاتر پوشش فسفات‌ه را باعث گردیده است [۱۵]. افزایش اندازه ذرات فسفات‌ه در حضور افزودنی کبالت می‌تواند به دلیل رقابت ایجاد شده بین یون‌های آهن و کبالت برای مصرف یون‌های فسفات و تشکیل بلورهای فسفات‌ه باشند. این نتایج می‌تواند افزایش خواص ضدخوردگی پوشش فسفات‌ه در حضور افزودنی کبالت



شکل ۳: آنالیز عنصری به دست آمده از آزمون EDX مربوط به نمونه‌های (الف) فسفات‌ه فاقد افزودنی (ب) فسفات‌ه حاوی افزودنی کبالت با غلظت ۴ گرم بر لیتر. عکس رنگی در سایت به آدرس www.jest.icrc.ac.ir قابل رویت می‌باشد.

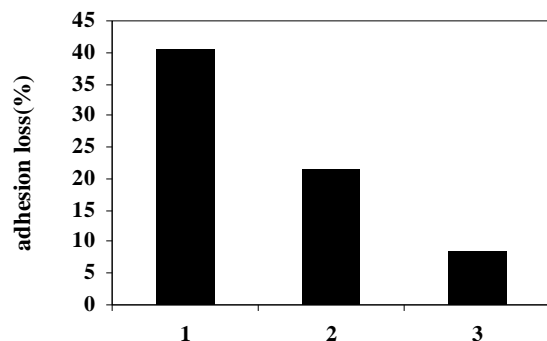
جدول ۴: ترکیب درصد عناصر تشکیل دهنده پوشش‌های فسفات به دست آمده از آزمون EDX.

عنصر (%)	N	O	Na	P	Fe	Co	Zn
پوشش فسفات فاقد افزودنی	۲۰.۵	۲۷.۵۰	۱۱.۲۱	۵.۹۵	۴۰.۹۴	-	۱۲.۳۵
پوشش فسفات حاوی ۴ گرم بر لیتر کبالت	۲.۹	۳۰.۴۷	۱۲.۱۴	۷.۰۱	۳۰.۸۵	۰.۸۲	۱۵.۸۱

بهبود چسبندگی پوشش‌های آلی به سطح فلز می‌باشد [۱۹، ۲۰]. پوشش‌های فسفات با کاهش انرژی سطحی و افزایش زبری سطح افزایش چسبندگی پوشش آلی به سطح زیرآیند فلزی را باعث می‌گردند [۲۱]. اهمیت بهبود چسبندگی پوشش آلی به سطح فلز در محیط‌های خورنده بیشتر از محیط‌های خشک می‌باشد. لذا در این مطالعه، نمونه‌های پوشش اپوکسی اعمال شده بر روی زمینه‌های فلزی فسفات شده و فسفات نشده در معرض محیط نمکی کلرید سدیم ۳.۵ درصد وزنی قرار گرفته و چسبندگی قبل از غوطه‌وری (چسبندگی خشک) و بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری (چسبندگی تر) توسط آزمون Pull off اندازه‌گیری شدند. مقادیر افت چسبندگی توسط رابطه ۴ اندازه‌گیری شد و نتایج حاصله در شکل ۴ نشان داده شده است.

$$\text{چسبندگی تر} - \text{چسبندگی خشک} = \frac{\text{افت چسبندگی}}{\text{چسبندگی خشک}} \times 100 \quad (۴)$$

بهبود چسبندگی یک پوشش آلی به سطح فلز در حضور پوشش تبدیلی پایه فسفات می‌تواند به دو سازوکار کلی صورت پذیرد. پوشش فسفات با افزایش زبری و انرژی سطحی فلز افزایش خواص ترشوندگی سطح توسط پوشش اپوکسی را باعث شده و درگیری‌های فیزیکی مکانیکی را افزایش داده در نتیجه طبق تئوری درگیری مکانیکی^۳ باعث بهبود چسبندگی پوشش شود [۲۲].



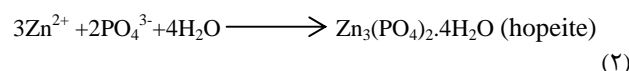
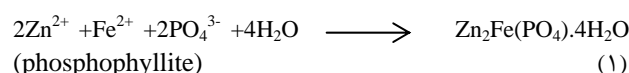
شکل ۴: نمودار افت چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی نمونه‌های (۱) فولاد فاقد پوشش فسفات (۲) فسفات فاقد افزودنی (۳) فسفات حاوی ۴ گرم بر لیتر افزودنی کبالت.

3- Mechanical interlocking

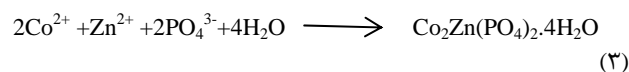
جدول ۴ نشان می‌دهد که عمده عناصر تشکیل دهنده پوشش فسفات فاقد افزودنی Fe, Zn, P, O و Na می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که پوشش فسفات حاوی افزودنی علاوه بر عناصر نام برده شامل ۰.۸۲٪ عنصر کبالت نیز می‌باشد. این مسئله به خوبی نشان می‌دهد که کبالت توانسته است در تشکیل ساختار پوشش فسفات وارد گردد. همچنین مشاهده می‌گردد که در حضور افزودنی کبالت شدت عنصر Zn افزایش و عنصر Fe کاهش یافته است. این نتیجه‌گیری به خوبی نشان می‌دهد که کبالت نه تنها توانسته است خود در تشکیل پوشش شرکت نماید بلکه تشکیل پوشش فسفات را نیز بهبود دهد. همچنین پوشاندگی پوشش فسفات در حضور افزودنی کبالت بهبود یافته است که گواه این امر کاهش شدت آهن می‌باشد.

۳-۴ واکنش‌های تشکیل پوشش فسفات

واکنش‌های تشکیل پوشش فسفات بر روی سطح فولاد و فازهای مختلف توسط واکنش‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است [۱۶، ۱۷].



دو فاز فسفوفیلیت^۱ و هوپیت^۲ توسط آزمون XRD بر روی نمونه‌ها مشاهده گردید. نتایج نشان می‌دهد که در پوشش دارای افزودنی علاوه بر وجود بلورهای فوق، بلور دیگری هم توسط افزودنی کبالت ایجاد می‌شود (مطابق واکنش ۳) [۱۸].



۳-۵ ارزیابی چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی فولاد فسفات شده و فاقد فسفات

یکی از اهداف اصلی استفاده از پوشش فسفات بر روی سطوح فلزی

1- phosphophyllite

2- hopeite

چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی زمینه فلزی را باعث گردد. (۱) این پوشش با ایجاد اتصالات قوی‌تر مابین پوشش/فلز مقاومت آن در برابر آبکافت و جدایش پوشش از سطح فلز را باعث می‌گردد. (۲) پوشش فسفات کاتد سختی بوده که کاهش نرخ واکنش‌های کاتدیک در سطح فلز و کاهش pH در فصل مشترک پوشش/فلز و در نتیجه کاهش هیدرولیز اتصالات را باعث می‌گردد. افزودنی کبالت کمترین افت چسبندگی پوشش اپوکسی را دارا می‌باشد. نقش قابل توجه افزودنی کبالت در کاهش افت چسبندگی می‌تواند به دلیل افزایش چسبندگی و کاهش فعالیت کاتدی سطح به دلیل پوشش‌دهی بیشتر آن در مقایسه با پوشش بدون افزودنی باشد.

۴- نتیجه‌گیری

خواص مختلف ضد خوردگی، ریخت‌شناسی و ساختاری یک پوشش فسفات دمای محیط در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف افزودنی کبالت بر روی زیرآیند فولاد مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده بیانگر بهبود خواص ضد خوردگی پوشش فسفات در حضور افزودنی کبالت می‌باشد. کاهش جریان خوردگی در غلظت ۴ گرم بر لیتر از افزودنی بالاترین مقدار بود. همچنین مشاهده شد که استفاده از افزودنی کبالت در ساختار پوشش فسفات منجر به پوشش‌دهی بیشتر سطح توسط پوشش و ایجاد ساختار یکنواخت‌تر شده است. نتایج حاصل از آزمون چسبندگی کاهش شدید افت چسبندگی پوشش اپوکسی بر روی نمونه حاوی افزودنی نسبت به پوشش فاقد این افزودنی را نشان داد. بطور کلی افزودنی کبالت باعث بهبود خواص سدکنندگی پوشش فسفات و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی آن شده است. با استفاده از افزودنی کبالت می‌توان پوشش فسفات دمای محیط با خواص مناسب را ایجاد نمود.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت‌های شرکت ملی گاز ایران، جهت انجام این پروژه تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌شود.

1- Weak boundary layer theory

جدول ۵: مقادیر چسبندگی خشک و تر و درصد افت چسبندگی نمونه‌های مختلف.

نمونه	چسبندگی خشک (MPa)	چسبندگی تر (MPa)	افت چسبندگی (%)
فولاد فاقد پوشش فسفات	۳.۲	۱.۹	۴۰
فسفات فاقد افزودنی	۴.۲	۳.۳	۲۱
فسفات حاوی ۴ گرم بر لیتر افزودنی کبالت	۴.۷	۴.۳	۸

پوشش فسفات متشکل از کمپلکس‌های اکسید فلزی می‌باشد که ماهیت آبدوست داشته و می‌تواند پیوند هیدروژنی با پوشش اپوکسی تشکیل دهد. در نتیجه اتصالات قوی‌تری مابین پوشش اپوکسی و پوشش فسفات در مقایسه با پوشش به سطح فلز بدون فسفات ایجاد می‌گردد. از طرف دیگر، وقتی پوشش در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد الکترولیت درون آن نفوذ کرده و به فصل مشترک پوشش/فلز خواهد رسید. در اثر فعل و انفعالات الکتروشیمیایی در فصل مشترک پوشش/فلز تشکیل یونهای OH⁻ در مناطق کاتدیک افزایش pH را در فصل مشترک پوشش/فلز باعث می‌گردد. افزایش pH می‌تواند به آبکافت و شکسته شدن اتصالات مابین پوشش اپوکسی و فلز منجر گردد. افت چسبندگی و جدایش پوشش از سطح فلز و پیشرفت محصولات خوردگی در فصل مشترک پوشش/فلز در این حالت رخ خواهد داد [۲۳-۲۵]. تشکیل محصولات خوردگی در فصل مشترک فلز/پوشش مطابق تئوری لایه مرزی ضعیف^۱ کاهش چسبندگی پوشش به سطح فلز را باعث می‌گردد [۲۶]. مطابق شکل ۴، افت چسبندگی در نمونه فولاد بدون پوشش تبدیلی بسیار بالاتر از نمونه‌های حاوی پوشش تبدیلی می‌باشد. کمترین مقدار افت چسبندگی بر روی نمونه پوشش فسفات حاوی افزودنی کبالت مشاهده گردید. پوشش تبدیلی فسفات به دو روش می‌تواند کاهش افت

۵- مراجع

1. Kh. Abdalla, A. Rahmat, A. Azizan, The effect of p.H on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance. *Adv. Mater. Res.* 626(2013), 569-578.
2. J. P. Popi, B. V. Jegdi, J. B. Bajat, D. Veljovi, S. I. Stevanovi, V. B. Miskovi -Stankovi, The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. *Appl. Surf. Sci.* 257(2011), 10855-10862.
3. T. S. N. S. Narayanan, S. Jegannathan, K. Ravichandran, Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode-graphite versus steel. *Prog. Org. Coat.* 55(2006), 355-362.
4. M. Fouladi, A. Amadeh, Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behavior of

- magnesium phosphate coating. *Electrochim. Acta.* 106 (2013), 1-12.
5. X. Cui, Ch. Liu, R. Yang, Q. Fu, X. Lin, M. Gong, Duplex-layered manganese phosphate conversion coating on AZ31 Mg alloy and its initial formation mechanism. *Corros. Sci.* 76(2013), 474-485.
 6. Ch. Ze-min, L. Pin, J. Yan, Mechanism of zinc phosphating solution at low temperature. *Adv. Mat. Res.* 503(2012), 437-440.
 7. J. Oh, Y. Kim, The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn, and Zn phosphates in automotive body panel coatings. *J. Ind. Eng. Chem.* 18(2012), 1082-1087.
 8. A. S. Akhtar, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, The effect of pH and role of Ni²⁺ in zinc phosphating of 2024-Al alloy Part I: Macroscopic studies with XPS and SEM. *Appl. Surf. Sci.* 253(2006), 493-501.
 9. E. P. Banczek P. R. P. Rodrigues, I. Costa, Effects of niobium ammonium oxalate and benzotriazole on the corrosion resistance of zinc phosphate layer. *J. Mater. Eng. Perform.* 22(2013), 3572-3583.
 10. 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. Coat. Technol.* 205(2011), 3455-3460.
 11. B. Ramezanzadeh, Conversion coatings performance on the epoxy-ZnO nanocomposites properties applied on galvanized steel substrate, PhD thesis, Amirkabir University of Technology, Iran, 2011.
 12. 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. Coat. Tech.* 236(2013), 361-367.
 13. T. S. N. S. Narayanan, S. Jegannathan, K. Ravichandran, Formation of zinc-zinc phosphate composite coatings by cathodic electrochemical treatment. *Surf. Coat. Technol.* 200(2006), 4117-4126.
 14. A. Sandu, Ch. Codett, C. Bejinariu, A comparative study on surface structure of thin zinc phosphates layers obtained using different deposition procedures on steel. *Rev. Chim. (Bucharest).* 63(2012), 401-406.
 15. F. Morks, A. Corrigan, S. Cole, Mn-Mg based zinc phosphate and vanadate for corrosion inhibition of steel pipelines transport of CO₂ rich fluids. *Int. J. Greenhouse Gas Cont.* 7(2012), 218-224.
 16. Kh. Abdalla, A. Rahmat, A. Azizan, Effect of copper(II)acetate pretreatment on zinc phosphate coating morphology and corrosion resistance. *J. Coat. Technol. Res.* 10(2013), 133-139.
 17. F. Fang, J. Jiang, S. Tan, A. Ma, Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate. *Surf. Coat. Tech.* 204 (2010), 2381-2385.
 18. G. Li, L. Niu, J. Lian, Z. Jiang, A black phosphate coating for C1008 steel. *Surf. Coat. Tech.* 176(2004), 215-221.
 19. A. Kumar, S. K. Bhola, J. Dutta Majumdar, Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel. *Surf. Coat. Tech.* 206(2012), 3693-3699.
 20. D. Zimmermann, A. G. Munoz, J. W. Schultze, Formation of Zn-Ni alloys in the phosphating of Zn layers. *Surf. Coat. Tech.* 197(2005), 260-269.
 21. D. E. Packham, Surface energy, surface topography and adhesion. *Int. J. Adhes. Adhes.* 23(2003), 437-448.
 22. T. Wan, Zh. Liu, M. Bu, P. Wang, Effect of Na₂MoO₄ on bond strength of adhesive-bonded phosphate coated magnesium AZ31 sheets. *Int. J. Adhes. Adhes.* 40(2013), 38-48.
 23. B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings. *Surf. Coat. Tech.* 205(2011), 4649-4657.
 24. C. F. Dong, A. Q. Fu, X. G. Li, Y. F. Cheng, Localized EIS characterization of corrosion of steel at coating defect under cathodic protection. *Electrochim. Acta.* 54(2008), 628-633.
 25. E. Legghe, E. Aragon, L. Bélec, A. Margailan, D. Melot, Correlation between water diffusion and adhesion loss: Study of an epoxy primer on steel. *Prog. Org. Coat.* 66(2009), 276-280.
 26. A. J. Kinloch, Adhesion and adhesives: Science and Technology, Chapman and Hall, 1987.