

بررسی تاثیر عملیات حرارتی بر مقاومت به خوردگی پوشش فسفات Zn اعمالی بر فولاد

ساده‌کربنی و تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی

لیلا فتح یونس*^۱ و مازیار آزادبه^۲

چکیده

پوشش‌های فسفات‌ه‌ی چون در محیط‌های آبی تشکیل می‌شوند، به حالت هیدراته هستند و بنابراین، زمانی‌که در معرض دماهای بالا قرار می‌گیرند، ممکن است نوساناتی نشان دهند و در چنین شرایطی رفتار دی‌هیدراته شدن آن‌ها از نگرانی‌های عمده است. در نتیجه، لایه‌های فسفات‌ه اعمالی روی سطح باید پیش از کاربرد با پوشش‌های آلی غیر آبی و پوشش‌های پودری خشک شوند، تا زمانی‌که نمونه پس از اعمال لایه رنگ در داخل کوره قرار می‌گیرد، ناپایداری حرارتی پوشش‌های فسفات‌ه و خروج آب ساختاری آن‌ها منجر به کاهش کیفیت سطح رنگ نشود. بنابراین، در این مقاله به تاثیر دماهای گوناگون عملیات حرارتی ۸۰-۱۲۰-۱۸۰-۲۵۰-۲۸۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، بر روی تغییرات وزن و رفتار خوردگی پوشش فسفات‌ه Zn پرداخته شد. نتایج نشان داد که عملیات حرارتی پوشش فسفات‌ه تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مفید بوده و به دلیل از دست رفتن آب ساختاری موجود در پوشش، رفتار حفاظتی بهبود یافت، ولی با افزایش دما به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و دماهای بالاتر، مقاومت به خوردگی کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: پوشش فسفات‌ه Zn، فولاد کربنی، عملیات حرارتی، کاهش وزن، مقاومت به خوردگی.

۱- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی سهند

*- نویسنده مسئول مقاله: l_fathyunes@yahoo.com

پیشگفتار

پوشش‌های فسفات به گونه ای گسترده در صنایع خودروسازی، هوا فضا و نظامی به عنوان یک مرحله عملیات سطحی [۴-۱] روی فولاد کربنی اعمال می‌شوند [۸-۵]. این پوشش‌های متخلخل سبب ایجاد اتصال قوی بین لایه رنگ و سطح فلز پایه می‌شوند [۲، ۱، ۹]. همچنین، پوشش‌های فسفات عایق الکترونی و یونی خوبی هستند که از تبادل الکترون بین محیط و فلز پایه جلوگیری کرده، مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهند [۱۱ و ۱۰]. در واقع، تبدیل شدن سطح فلز به پوشش فسفات انحلال ناپذیر، سدی فیزیکی در مقابل نفوذ عوامل خوردنده و رطوبت ایجاد می‌کند. درجه حفاظت از خوردگی که این پوشش‌ها تامین می‌کنند به یکنواختی، ضخامت و چگالی پوشش، اندازه بلورها و نوع آب‌بندی نهایی بستگی دارد [۱۲].

پوشش‌های فسفات چون در محیط‌های آبی تشکیل می‌شوند، به حالت هیدراته بوده و شامل یون‌های فلزی دو ظرفیتی به همراه یون‌های فسفات چند آبه $(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ هستند. به دلیل وجود آب در ساختار این پوشش‌ها، زمانی که آن‌ها در معرض دماهای بالا قرار می‌گیرند، ممکن است نوساناتی نشان دهند و در چنین شرایطی رفتار دی‌هیدراته شدن آن‌ها از نگرانی‌های عمده است. بنابراین، پوشش‌های فسفات باید پیش از کاربرد پوشش‌های آلی غیر آبی و پوشش‌های پودری یا رنگ‌های کوره‌ای، خشک شوند. در چنین شرایطی، نرخ گرم کردن این پوشش‌ها مهم است. اگر نرخ گرم کردن زیاد باشد و آب فرصت نفوذ به سطح را نداشته باشد، ممکن است سبب آسیب دیدن پوشش شود [۱۳].

یکی از فازهای موجود در ساختار بلوری پوشش‌های فسفات α -Zn-هوپیت^۱ است. البته، با توجه به درجه حرارت، هوپیت $(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ، ممکن است به سه حالت بلوری α ، β و γ با دماهای تبدیل به ترتیب ۱۰۵، ۱۴۰ و ۱۶۳ درجه سانتی‌گراد ظاهر شود [۱۴]. به هنگام عملیات حرارتی پوشش فسفات، هوپیت دو مولکول آب خود را در دمای ۷۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و دو مولکول دیگر را در دمای ۱۹۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد از دست

داده و در نتیجه، وزن پوشش کاهش می‌یابد. بین دماهای ۲۴۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز کاهش وزن بیش‌تری مشاهده می‌شود و در بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، عناصر پوشش نظیر روی و فسفر تصعید می‌گردند که این امر باعث تخریب کامل پوشش می‌شود [۱۵ و ۱۴]. همچنین، تجزیه حرارتی پوشش فسفات در دماهای بالاتر، سبب تولید تنش می‌شود. وانگ^۲ و همکارانش ترک‌هایی را که ناشی از القای چنین تنش‌هایی در دماهای بالاتر عملیات حرارتی پوشش فسفات منگنز (۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) نسبت به دماهای پایین (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) بود، به وضوح مشاهده کردند [۱۳].

ساختار بلوری پوشش فسفات Zn افزون بر فاز هوپیت، دارای فاز فسفوفیلیت^۳ نیز می‌باشد که این فاز نیز هیدراته است. بنابراین، انتظار وقوع واکنش‌های دی‌هیدراسیون برای این فاز نیز وجود دارد. دی‌هیدراته شدن فسفوفیلیت از دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود [۱۵].

همچنین، مشاهده شده که در شرایط هیدراته شدن دوباره، نظیر غوطه‌وری نمونه پوشش‌دهی شده در یک محلول آبی یا در معرض یک اتمسفر بسیار مرطوب، بلورهای دی‌هیدراته هوپیت بار دیگر هیدراته شده و سبب القای تنش و در نتیجه، کاهش قدرت پیوند در فصل مشترک رنگ/ پوشش فسفات می‌شوند که این پدیده می‌تواند بر چسبندگی اثر بگذارد، اما بلورهای فسفوفیلیت در برابر هیدراته شدن دوباره کاملاً مقاوم هستند. بنابراین، پوشش‌های فسفات غنی‌تر از فاز فسفوفیلیت، مقاومت حرارتی بالاتری دارند. آنالیز حرارتی DTA روی پوشش‌های فسفات نیز نشان‌دهنده اختلاف مشخصی در فرایند دی‌هیدراته شدن این دو فاز است. به گونه ای که در پیک‌های گرماگیر فازهای هوپیت و فسفوفیلیت، ۵۰ درجه سانتی‌گراد اختلاف وجود دارد. در پوشش‌های فسفات اصلاح شده با کلسیم و نیکل نیز دمای پیک‌های گرماگیر با افزودن کلسیم و نیکل در ترکیب پوشش، به دماهای بالاتری انتقال می‌یابد تا مساوی با پیک گرماگیر فاز فسفوفیلیت شود. بنابراین، کلسیم و نیکل با ورود به

² -Vang

³-Phosphophyllite

¹ -Hopeite

بلور هوپیت باعث اصلاح آن و افزایش مقاومت حرارتی می‌شوند [۱۵].

مقدار آب موجود در پوشش‌های فسفات گوناگون نیز متفاوت است و برای پوشش‌های فسفات روی بیش‌تر از پوشش‌های فسفات منگنز و آهن است. میانگین رطوبت موجود در پوشش‌های فسفات روی، آهن و منگنز وارد شده بر فولاد به ترتیب ۵/۴، ۰/۶ و ۰/۴ درصد است. گفتنی است که مقدار رطوبت موجود در پوشش، به وسیله درصد کاهش وزن در دماهای ۱۰۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گزارش می‌شود [۱۶ و ۱۴].

چنانچه اشاره شد، تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی پوشش فسفات جهت آب زدایی و افزایش قدرت جذب آن پیش از اعمال رنگ و نیز جلوگیری از نوسان‌های حرارتی لایه فسفات به هنگام قرارگیری آن در معرض دماهای بالای کوره پخت رنگ، ضروری است. بنابراین، در این مطالعه به بررسی تاثیر دماهای گوناگون عملیات حرارتی پوشش فسفات Zn بر درصد کاهش وزن و مقاومت به خوردگی آن پرداخته شد و با توجه به نتایج، دمای بهینه عملیات حرارتی به عنوان دمایی که منجر به حصول بالاترین خواص حفاظتی برای پوشش می‌شود، تعیین شد.

روش آزمایش

مراحل اعمال پوشش

در این مطالعه زیرلایه‌هایی از جنس فولاد ساده کربنی St ۳۷ با ابعاد $۵۰ \times ۴۰ \times ۲$ میلی‌متر انتخاب شدند. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ آمده است.

سپس این نمونه‌ها به منظور حذف مواد خارجی و محصولات خوردگی از روی سطح، به وسیله کاغذ سنباده شماره ۱۸۰ پرداخت سطحی شدند و با غوطه‌وری در داخل محلول NaOH ۱۰٪ با دمای ۷۰ درجه سانتی‌راد، به مدت زمان ۱۰ دقیقه چربی‌زدایی شده و سپس به منظور حذف کلیه اکسیدهای سطحی، اسیدشویی نمونه‌ها در محلول HCl ۲۰٪ به مدت زمان ۲ دقیقه انجام گرفت. پس از هر مرحله، نمونه‌ها دو مرتبه آبکشی شده و در انتها در هوای گرم خشک شدند تا سطحی تمیز و عاری از هر گونه آلودگی و ذرات اکسیدی بدست آید.

در مرحله بعد، نمونه‌ها درون یک محلول فسفات با ترکیب ۱۰ گرم بر لیتر ZnO؛ ۲ گرم بر لیتر NaNO_3 ؛ ۱۵ میلی‌لیتر H_3PO_4 و ۴/۲ میلی‌لیتر HNO_3 با اسیدیته کل و آزاد به ترتیب ۲۱ و ۸/۴، به مدت زمان ۱۵ دقیقه غوطه‌ور شدند. اندازه‌گیری عدد اسیدیته کل و آزاد به روش تیتراسیون که در مراجع [۲۰-۱۷] به آن اشاره شده، انجام گرفت. بدین صورت که برای اندازه‌گیری اسیدیته آزاد از بورت ۵۰ میلی‌لیتری که ابتدا با آب مقطر و سپس با محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال شسته شده بود، استفاده شد. برای تهیه شناساگر نیز ۰/۵ گرم از پودر متیل اورانژ^۱ را در داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر الکل طبی حل کرده و از این محلول به عنوان معرف جهت تیتراژ کردن استفاده شد. سپس مقدار دقیق ۱۰ میلی‌لیتر از محلول فسفات، به داخل یک ارلن مایر ریخته و با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق شد. در ادامه، این محلول در حضور شناساگر متیل اورانژ با سود ۰/۱ نرمال تا تغییر رنگ از صورتی به زرد تیتراژ شد. برای اندازه‌گیری اسیدیته کل نیز به همین روش عمل شد. با این تفاوت که برای تهیه شناساگر مناسب به منظور تیتراژ کردن، مقدار ۱ گرم از پودر فنل فتالئین^۲ را در ۱۰۰ میلی‌لیتر الکل طبی حل نموده، از این محلول به عنوان معرف استفاده شد و پس از رقیق کردن مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول فسفات با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر، در حضور شناساگر فنل فتالئین تا رسیدن به رنگ صورتی به وسیله سود مرک ۰/۱ نرمال تیتراژ شد. دمای حمام فسفات‌کاری نیز حدود ۶۰ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد بود.

عملیات حرارتی پوشش فسفات روی

به منظور انجام عملیات حرارتی، نمونه‌های پوشش داده شده با ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر پس از انجام عمل توزین، به طور جداگانه در داخل لوله مسی با قدرت انتقال حرارت بالا قرار گرفتند و به منظور جلوگیری از اکسیداسیون نمونه‌ها، لوله‌های مسی از براده‌های تیتانیوم پر شده، به وسیله گاز آرگون هوای داخل لوله تخلیه شدند. سپس عملیات حرارتی نمونه‌ها به مدت زمان ۴۵ دقیقه در ۵

^۱- Methyl orange

^۲- Phenol phthalein

برحسب اهم، ΔE_{corr} اختلاف بین پتانسیل خوردگی فلز پایه پیش و پس از اعمال پوشش برحسب ولت و β_a شیب خط تافل آندی نمودار پلاریزاسیون مربوط به فولاد کربنی بر حسب $V/decade$ است [۲۲].

همچنین، به کمک قانون فارادی، می‌توان نرخ نفوذ خوردگی را نیز به وسیله رابطه ۳ محاسبه کرد. در این رابطه m ظرفیت الکترونی^۳، M جرم اتمی و ρ چگالی ماده است.

$$CPR(mpy) = 0.0129 \frac{Mi_{corr}}{m\rho} \quad (۳)$$

از سوی دیگر، با توجه به این‌که پوشش فسفات عایق الکتریکی است و خوردگی نمونه فسفات‌کاری شده از راه تبادل الکتریکی بین فلز پایه (فولاد) و محیط خورنده در طول تخلخل‌های پوشش انجام می‌شود، بنابراین، در مقاله کنونی با فرض خوردگی فولاد^۴، نرخ خوردگی بر حسب mpy از رابطه ۴ محاسبه شد [۲۱].

$$mpy = 0.0457 i_{corr} (mA/m^2) \quad (۴)$$

همچنین، برای اندازه‌گیری بازده حفاظت از خوردگی رابطه ۵ بکار برده شد [۲۳].

$$(\eta\%) = 1 - \left(\frac{i_{corr}}{i_{corr_0}}\right) \times 100 \quad (۵)$$

بحث و نتایج

مطالعه‌ی ساختار پوشش فسفات

شکل ۱ تصاویر SEM پوشش اعمالی بر سطح فولاد ساده‌کربنی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌ود، لایه فسفات شامل بلورهای درشت هئوپیت و زمینه متشکل از بلورهای ریزدانه فسفوفیلیت است که ساختار معمول پوشش فسفات Zn می‌باشد.

دمای گوناگون ۸۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۵۰ و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. پس از عملیات حرارتی، نمونه‌ها در داخل لوله مسی تا دمای محیط سرد و از آن خارج شدند. در مرحله بعد، وزن نمونه‌ها دوباره با دقت چهار رقم اعشار اندازه‌گیری و برای انجام آزمون‌های پلاریزاسیون آماده شدند. درصد کاهش وزن پوشش نیز بر اساس مقدار کاهش وزن نمونه‌ها نسبت به وزن اولیه، اندازه‌گیری شد.

پلاریزاسیون

آزمون پلاریزاسیون برای نمونه‌هایی با سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع در تماس با محلول NaCl ۳/۵٪، در شرایط گالوانواستات با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات BEHPAJOOH انجام گرفت. به منظور انجام این آزمون، نمونه‌ها پس از پایدارسازی پتانسیل به مدت زمان ۲۰ دقیقه در محلول یاد شده با دمای محیط، از پتانسیل مدار باز (OCP)^۱ در جهت کاتدی - آندی با نرخ روبش ۰/۵ میلی‌ولت بر ثانیه در محدوده ولتاژ ± ۲۵۰ میلی‌ولت پلاریزه شدند. برای تمامی آزمون‌های خوردگی از یک سل سه الکترودی شامل ورق پلاتین به عنوان الکترود کمکی با مساحت یک سانتی‌متر مربع، الکترود KCl اشباع ۴/۷ نرمال (SCE) به عنوان الکترود مرجع و نمونه با مساحت سطحی یک سانتی‌متر مربع به عنوان الکترود کاری استفاده شد. حجم الکترولیت نیز برابر ۲۵۰ میلی‌لیتر انتخاب شد. سپس چگالی جریان خوردگی از رابطه اشترن-گری^۲ (رابطه ۱) محاسبه گردید [۲۱].

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (۱)$$

مقدار تخلخل پوشش نیز از رابطه ۲ محاسبه شد.

$$\phi(\%) = \left(\frac{R_{p,m}}{R_p}\right) \times 10^{-|\Delta E_{corr}| / \beta_a} \times 100 \quad (۲)$$

در معادله یاد شده، ϕ مقدار تخلخل برحسب درصد، $R_{p,m}$ مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه فولادکربنی بر حسب اهم، R_p مقاومت پلاریزاسیون نمونه پس از فسفات‌کاری

^۳ $M \rightarrow M^{m+} + me$

^۴ $m = 2, M = 55.85 \text{ g}, \rho = 7.88 \text{ gcm}^{-3}$

^۱-Open Circuit Potential

^۲- Stern-Geary

می‌شوند [۱۳]. بنابراین، در کل می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که میکرو حفرات تشکیل شده در اثر آبدزایی پوشش فسفات‌ها در دماهای پایین عملیات حرارتی، نه تنها تاثیر چندانی بر کاهش مقاومت به خوردگی نداشتند بلکه در این حالت به دلیل آبدزایی پوشش، مقاومت به خوردگی افزایش یافت، ولی در دماهای بالاتر عملیات حرارتی، به دلیل تغییر پارامترهای شبکه بلورهای فسفات‌ها، این میکرو حفرات به ترک‌های ماکرو تبدیل شده، منجر به کاهش مقاومت به خوردگی شدند. بنابراین، با توجه به نتایج آزمون، دمای بهینه عملیات حرارتی برای پوشش فسفات Zn اعمالی بر سطح فولاد ساده‌کربنی، دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. گفتنی است که انجام عملیات حرارتی نمونه فسفات‌ها شده تا دماهای بالاتر (۳۵۰ درجه سانتی‌گراد) و بررسی تغییرات ایجاد شده در مقاومت به خوردگی به وسیله آزمون پلاریزاسیون، صرفاً جهت اطمینان از نتایج بدست آمده مبنی بر کاهش قدرت حفاظت پوشش فسفات‌ها به هنگام عملیات حرارتی در دماهای بالاتر از ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، انجام گرفت.

نتیجه‌گیری

در این مقاله به مطالعه تاثیر دماهای گوناگون عملیات حرارتی پوشش فسفات Zn اعمالی روی سطح فولاد ساده‌کربنی، بر درصد کاهش وزن و خواص حفاظتی آن پرداخته شد. تصاویر SEM از پوشش اعمالی، بلورهای درشت هوپیت را به همراه زمینه غنی از فاز فسفوفلیت نشان داد که ساختار معمول این پوشش است. همچنین، نتایج نشان دادند، از دست رفتن آب ساختاری فازهای هوپیت و فسفوفلیت موجود در پوشش در حین عملیات حرارتی منجر به کاهش وزن آن شد. با افزایش دما نیز وزن پوشش کاهش بیشتری پیدا کرد. از سوی دیگر، ارزیابی خواص حفاظتی پوشش‌ها به وسیله آزمون پلاریزاسیون پس از انجام عملیات حرارتی در دماهای گوناگون، نشان داد که حرارت‌دهی لایه فسفات تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مفید بوده و سبب افزایش مقاومت به خوردگی آن می‌شود که دلیل آن تبخیر آب ساختاری موجود در فاز هوپیت است، اما با افزایش دما به ۱۸۰

مطالعه تغییرات درصد کاهش وزن پوشش برای نمونه فسفات‌ها شده در دماهای گوناگون عملیات حرارتی

شکل ۲، درصد کاهش وزن پوشش فسفات Zn را پس از عملیات حرارتی تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. در واقع، تبخیر آب ساختاری فازهای موجود در لایه فسفات‌ها به هنگام عملیات حرارتی آن، سبب کاهش در وزن پوشش می‌شود [۱۴ و ۱۳].

تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی پوشش فسفات‌ها با توجه به ارزیابی مقاومت به خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فسفات‌کاری شده که در دماهای گوناگون مورد عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند، به همراه نمونه‌ای که عملیات حرارتی نشده، جهت مقایسه در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این منحنی‌ها مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی و نرخ خوردگی محاسبه شد و نتایج در جدول ۲ آمده‌اند.

شکل ۴ نیز تاثیر دمای گوناگون عملیات حرارتی بر چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) و معکوس مقاومت به خوردگی ($1/R_p$) نمونه فسفات‌کاری شده را نشان می‌دهد. همان گونه که از نتایج مشاهده می‌شود، عملیات حرارتی پوشش فسفات‌ها تا دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مفید بوده و منجر به بهبود خواص حفاظتی نمونه نظیر افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش چگالی جریان خوردگی می‌شود که به دلیل کاهش آب ساختاری فاز هوپیت موجود در پوشش است، ولی با افزایش دما به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و دماهای بالاتر، به احتمال زیاد، به دلیل انجام استحاله فازی ارتورومبیک به مونوکلینیک، مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد زیرا مقاومت به خوردگی فاز مونوکلینیک نسبت به ارتورومبیک پایین‌تر است [۱۴]. از سوی دیگر، تجزیه حرارتی ترکیب فسفات‌ها در دماهای بالاتر، با تغییر پارامترهای شبکه فازهای موجود در پوشش، سبب کاهش حجم و در نتیجه، القای تنش می‌ود. بنابراین، ترک‌ها در نتیجه القای چنین تنش‌هایی، سرتاسر ضخامت پوشش و عمود بر فصل مشترک پوشش/ زیرلایه گسترش می‌یابند و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی

فازی ارتورومبیک به مونوکلینیک و نیز ترک‌دار شدن پوشش است.

درجه‌سانتی‌گراد و دماهای بالاتر، مقاومت به خوردگی کاهش یافت که به احتمال زیاد، به دلیل انجام استتاله

References

- 1- L.Y. Niu, Z.H. Jiang and G.Y. Li, "A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy", *Surface & Coatings Technology*, 200, 3021-30263, 2006.
- 2- N. Li-yuan, "Cathodic phosphate coating containing nano zinc particles on magnesium alloy", *Trans Nonferrous Met Soc China*, 18, 365-368, 2008.
- 3- T.S.N. Sankara Narayanan, S. Jegannathanand and K. Ravichandran "Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode-graphite versus steel", *Progress in Organic Coatings*, 55, 355-362, 2006.
- 4- G.Y. Li, J.S. Lian and L.Y. Niu, "Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy", *Surface & Coatings Technology*, 201, 1814-1820, 2006.
- 5- Y. Totik, "The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments", *Surface & Coatings Technology*, 200, 2711-2717, 2006.
- 6- M. Manna, "Characterisation of phosphate coatings obtained using nitric acid free phosphate solution on three steel substrates: An option to simulate TMT rebars surfaces", *Surface & Coatings Technology*, 203, 1913-1918, 2009.
- 7- G. M. Zhan, and S. G. Kapoor, "The effects of surface roughness on sheet steels after phosphating", *Corrosion Science*, 24, 977-991, 1984.
- 8- P.-E. Tegehall, and N. G. Vannerberg, "Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel", *Corrosion Science*, 32, 635-652, 1991.
- 9- J.B. Bajat a, V.B. Miskovi and C-Stankovi, "Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel", *Progress in Organic Coatings*, 63, 201-208, 2008.
- 10- L. Feng, Sh. Da-Yongand and H. En-Hou, "Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy", *Trans Nonferrous Met Soc China*, 18, 344-348, 2008.
- 11- H. Zhang, G. Yao and Sh. Wang, "A chrome-free conversion coating for magnesium-lithium alloy by a phosphate-permanganate solution", *Surface & Coatings Technology*, 202, 1825-1830, 2008.
- 12- T. S. N.Sankara Narayanan, "Surface pretreatment by phosphate conversion coating-a review", *National Metallurgy Laboratory*, 9, 130-177, 2005.
- 13- C. M. Wang, H. Ch. Liau, and W. T. Tsai, "Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating", *Materials Chemistry and Physics*, 102, 207-213, 2007.
- 14- T. Biestek and j. Weber, "Electrolytic and chemical conversion coatings, A concise survey of their production, properties and testing" *Wgdawnictwa Naukowo Techniczne*, 42, 128-224, 1976.
- 15- P. T. Olesen, "Electrolytic deposition of amorphous and crystalline Zinc calcium phosphates", *Materials Science*, 33, 3059-3063, 1998.
- 16- D. B. Freeman, *phosphating and metal pretreatment: A Guide to modern processes*, Industrial press, Inc., 34, 43-59, 1989.
- 17- *Metals handbook*, 9th Ed, vol. 5, pp: 379-404
- 18- W. J. Wittke, "Phosphate coating", *Metal Finishing*, 37, 576-620, 1980.
- 19- S. Scislowski, "phosphating, part II-Total Acid, free Acid and pH", *Metal Finishing*, 84, 35-40, 1991.
- 20- Din-50942, "Phosphating of metals", 1987
- 21- E. E. Stansbury, R.A. Buchanan, "Fundamentals of electrochemical corrosion", ASM International, 86, 178-180, 2000.
- 22- V. d. Freitas. C. Lins, G. Francisco, "Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels", *Applied Surface Science*, 253, 2875-2884, 2006.

23- E. P. Banczek, P. R. P. Rodrigues, "The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers",

Surface & Coatings Technology, 202, 2008–2014.

پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد St ۳۷ .

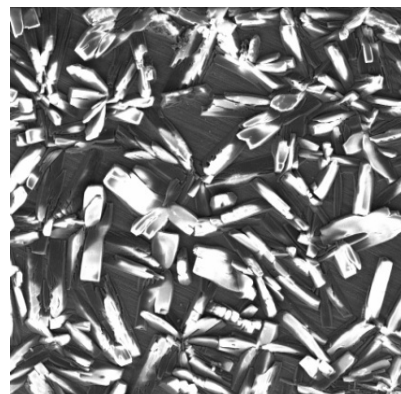
Fe	C	Mn	Si	P	S	عنصر
پایه	≤۰/۱۷	۰/۵	۰/۳	۰/۰۴	۰/۰۴	مقدار (wt.%)

جدول ۲- پارامترهای الکتروشیمیایی محاسبه شده با توجه به نمودار پلاریزاسیون برای پوشش فسفات روی مورد عملیات قرار گرفته در دماهای گوناگون به همراه نمونه بدون عملیات حرارتی

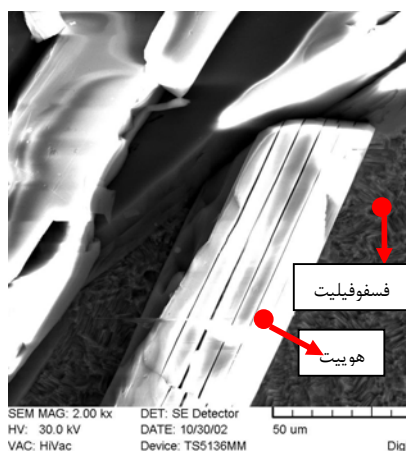
بازده حفاظت (درصد)	نرخ خوردگی (mpy)	E_{corr} (mV. v.s.SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	نمونه
۶۱/۵۱	۱/۰۷۲	-۶۲۶	۲/۳۴۶	۷۵۱۲/۹	بدون عملیات
۶۷/۱۴	۰/۹۲۴	-۶۴۷	۲/۰۲۱	۷۷۱۴/۲	۸۰°C
۷۴/۳۴	۰/۶۰۳	-۵۱۲	۱/۳۲۱	۱۱۹۳۹/۱	۱۲۰°C
۵۸/۷۴	۱/۱۴۹	-۵۳۹	۲/۵۱۵	۶۲۵۶/۳	۱۸۰°C
۴۷/۸۳	۱/۴۵۳	-۵۴۸	۳/۱۸۳	۵۲۵۱/۳	۲۵۰°C
۴۱/۱۰	۱/۶۴۱	-۵۵۲	۳/۵۹۰	۴۰۶۴/۳	۲۸۰°C
۳۲/۹۱	۱/۸۶۹	-۵۷۶	۴/۰۹۴	۳۴۵۵/۶	۳۵۰°C



(ب)

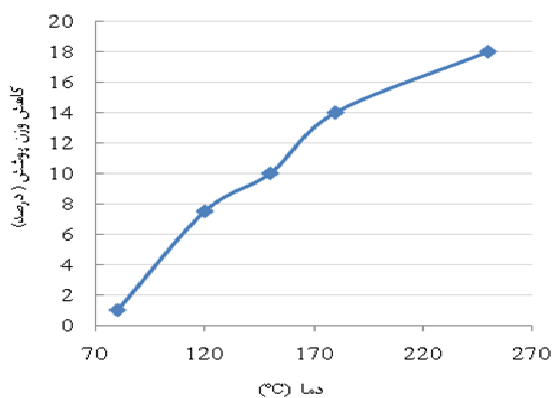


(الف)

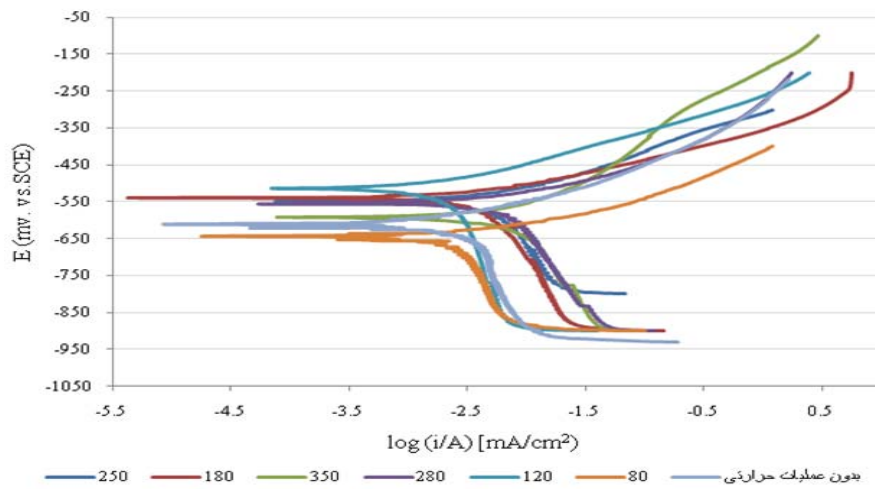


(ج)

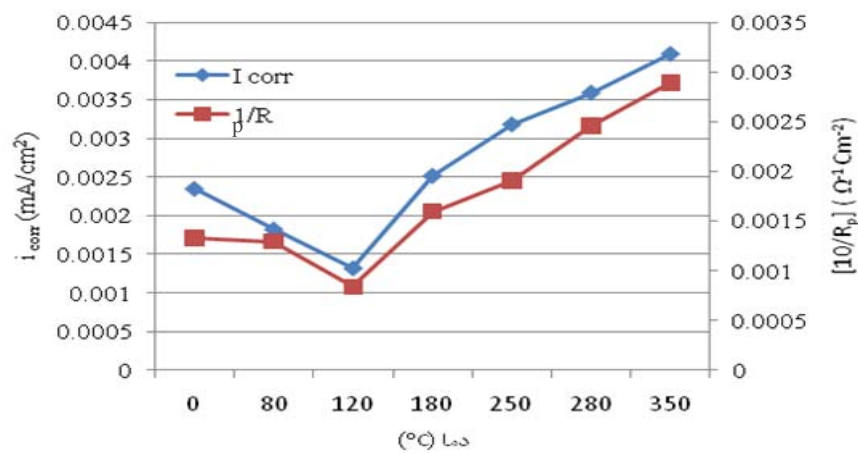
شکل ۱- تصاویر SEM از پوشش فسفاتة اعمالی بر فولاد ساده کربنی. الف) بزرگنمایی ۲۰۰X (ب) بزرگنمایی ۵۰۰X (ج) بزرگنمایی ۲ KX



شکل ۲- نمودار درصد کاهش وزن پوشش فسفاتة در اثر عملیات حرارتی



شکل ۳- نمودارهای پلاریزاسیون نمونه‌های مورد عملیات حرارتی قرار گرفته در دماهای گوناگون، پس از اعمال پوشش - به همراه نمونه عملیات حرارتی نشده



شکل ۴- تاثیر دمای گوناگون عملیات حرارتی بر روی چگالی جریان خوردگی و معکوس مقاومت به خوردگی پوشش فسفات‌ه روی در محلول NaCl ۳/۵٪.

