



## بررسی اثر افزودن نانو اکسید آلومینیم بر میزان خوردگی پوشش‌های فسفات‌ه روی

محمد جواد رحیمیان<sup>۱</sup>، بهروز شایق بروجنی<sup>۱،۲</sup> و احسان صائب‌نوری<sup>۱\*</sup>

۱- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد دانشگاه شهرکرد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۰۲/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۴/۰۶، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۶/۱۵

### چکیده

فسفات‌ه کاری یکی از مهمترین فرآیندهای تبدیل شیمیایی به منظور حفاظت در برابر خوردگی و آستر رنگ است. در این مقاله جهت دستیابی به مقاومت خوردگی بهتر، اثر اضافه کردن پودر نانو اکسید آلومینیم به حمام فسفات روی بررسی شده است. پوشش فسفات‌ه به روش غوطه‌وری در شرایط حضور نانو ذره و عدم حضور آن روی فولاد کربنی اعمال شده است. پوشش فسفات‌ه در حضور مقادیر ۰، ۱، ۲ و ۳ g/lit Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در دمای ثابت ۶۵ °C و زمان ۱۵ دقیقه بر سطح فولاد کربنی ایجاد گردید. جهت بررسی و مقایسه مورفولوژی پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. با آنالیز ترکیب شیمیایی نمونه‌ها مشاهده شد که بیشترین درصد آلومینیم در پوششی از حمام حاوی ۲ g/lit Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تشکیل شده است. آزمون‌های الکتروشیمیایی تافل و امپدانس جهت بررسی خوردگی در محیط ۳/۵ wt.% NaCl و در دمای محیط انجام گردید. پس از بررسی و مقایسه نتایج آزمون‌های خوردگی مشاهده شد که بالاترین مقاومت خوردگی در شرایط دمایی ۶۵ °C، زمان ۱۵ دقیقه و مقدار ۲ g/lit Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> حاصل شده است. با اندازه‌گیری وزن پوشش نمونه‌های فسفات‌ه شده ثابت شد که بالاترین میزان پوشش‌دهی مربوط به حمام حاوی ۲ g/lit Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** پوشش فسفات روی، مقاومت خوردگی، نانو اکسید آلومینیم، فولاد ساده کربنی.

### ۱- مقدمه

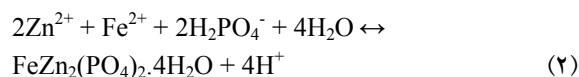
تحقیق در حوزه‌های مربوط به فناوری‌های کنترل خوردگی، بخش عظیمی از پژوهش‌ها و تحقیقات کشورهای پیشرفته را به خود اختصاص داده است [۱]. فرآیند فسفات‌ه کاری را می‌توان به عنوان یک عملیات سطحی بر فلز برای رسیدن به پوششی از فسفات‌های غیرقابل حل که سختی قابل قبولی دارند معرفی

یکی از مهمترین عوامل تخریب تجهیزات صنعتی، پدیده خوردگی است که به عنوان یکی از زیان‌بارترین آفت‌های صنایع مطرح می‌گردد. این زیان‌ها به حدی اهمیت دارد که

\* عهده‌دار مکاتبات: احسان صائب‌نوری

نشانی: نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد، گروه مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته

تلفن: ۰۳۱-۴۲۲۹۳۰۲۴، پست الکترونیکی: saebnoori@pmt.iau.ac.ir



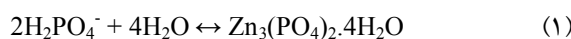
پوشش فسفات با ایجاد سطحی مناسب بر سطح فلز باعث چسبندگی بهتر رنگ می شود و سدی مقاوم در برابر خوردگی در زیر لایه رنگ ایجاد می کند [۲]. تلاش های اخیر جهت بالا بردن مقاومت به خوردگی پوشش های فسفات بر روی آماده سازی سطح قبل از عملیات فسفات کاری و ارتقا تکنولوژی فسفات کاری متمرکز بوده است [۶،۷]. اضافه کردن نمک های فلزی به حمام فسفات می تواند تاثیر زیادی بر روی میکروساختار پوشش های فسفات روی داشته باشد و باعث ایجاد پوششی متراکم شود [۲]. اضافه کردن یون  $\text{Mn}^{2+}$  به حمام فسفات روی باعث بهبود مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی پوشش فسفات روی بر فولاد و فولاد گالوانیزه می شود [۸،۹]. همچنین گزارش شده است که اضافه کردن یون  $\text{Ni}^{2+}$  به حمام فسفات باعث بهبود مقاومت به خوردگی پوشش فسفات روی بر آلیاژ آلومینیم ۲۰۲۴ می شود [۱۰].

امروزه مواد نانو ساختار توجه زیادی را به کاربردهای گسترده خود جلب کرده اند و پایه بسیاری از تحقیقات قرار گرفته اند. در تحقیقاتی که در سال های اخیر انجام گرفته، کیفیت پوشش ها به کمک نانوذرات افزایش یافته است [۱۱-۱۳]. در تحقیقی از نانوذرات  $\text{CeO}_2$  جهت بهبود پوشش گالوانیزه استفاده شده است [۱۴]. همچنین در تحقیق دیگری با اضافه کردن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به حمام فسفات، مقاومت خوردگی و رنگ پذیری پوشش فسفات روی تشکیل شده بر فولاد گالوانیزه افزایش یافته است [۱۵]. در پژوهش دیگری از مواد نانوکامپوزیت جهت بهبود کارایی پوشش های فسفات استفاده شده است [۱۶].

در مطالعات انجام شده روی شتاب دهنده های فرآیند فسفات کاری، نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به عنوان شتاب دهنده محیط زیست دوست معرفی شدند [۱۷]. در ادامه محققین با جایگزینی نانوذرات  $\text{ZnO}$  در حمام فسفات و استفاده از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  به عنوان شتاب دهنده سعی بر افزایش مقاومت

کرد. این لایه محافظ که مبنای تولید آن بر اساس غوطه وری قطعات فولادی در محلول رقیق اسید فسفریک است، در ابتدا رساناست ولی در ادامه از طریق تبدیل الکتروشیمیایی سطح در محلول حاوی فسفات فلزات سنگین به صورت یک پوشش فسفات عایق در می آید. وقتی یک نمونه فولادی در محلول اسید فسفریک قرار می گیرد، یک واکنش توپوشیمیایی رخ می دهد که در آن انحلال آهن توسط اسید فسفریک آزاد در میکرو آندهای سطح نمونه آغاز می شود و در سایت های میکرو کاتدی، هیدروژن آزاد می شود [۲]. فسفات کاری عملیاتی است که برای اعمال پوشش تبدیلی فسفات بر سطوح فلزاتی مانند آهن، فولاد گالوانیزه، آلومینیم، پوشش های الکترولیزی روی، کادمیم، فولاد زنگ نزن و آلیاژهای آلومینیم به دو روش غوطه وری و اسپری به کار می رود [۳]. تبدیل شدن سطح فلزی به پوشش های فسفات غیر قابل حل، یک سد فیزیکی در مقابل رطوبت ایجاد می کند. درجه محافظت خوردگی که پوشش های فسفات تامین می کنند به یکنواختی پوشش، ضخامت پوشش، دانسیته و اندازه کریستال ها و نوع آب بندی مورد استفاده بستگی دارد. تشکیل پوشش های فسفات در درجه اول به تماس محلول فسفات با سطح فلز و درجه حرارت محلول بستگی دارد. در نتیجه روی قطعاتی با شکل نامنظم، در سطوح شیاردار و رزوه دار، پوشش یکنواختی ایجاد می گردد [۴].

ترکیب شیمیایی پوشش های فسفات وابسته به ترکیب شیمیایی سطح فلزی است که در حمام وارد شده است. پوشش حاصل از فسفات روی بر فولاد شامل هوییت (Hopeite)  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و فسفوفیلیت (Phosphophylite)  $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  می باشد. فاز فسفوفیلیت الزاما در سطح تماس پوشش با فلز تشکیل می شود. فازهای تشکیل شده در پوشش های فسفات تابعی از زیر لایه و کاتیون دو ظرفیتی موجود در حمام است. واکنش های فسفات کاری روی به صورت زیر می باشند [۵]:



جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی مورد استفاده برای فسفات کاری.

عناصر	کربن	سیلیسیم	منگنز	گوگرد	آلومینیم	مس	سرب
درصد وزنی	۰/۰۵۷	۰/۰۴۷	۰/۱۷۶	۰/۰۱۳	۰/۴۰	۰/۰۱۰	۰/۰۲۵

به خوردگی پوشش‌های فسفات کرده‌اند [۱۸، ۱۹]. دستیابی به مقاومت در برابر خوردگی بالا در کنار قابلیت رنگ‌پذیری خوب پس از فسفات کاری نکته کلیدی این تحقیق است. در این تحقیق تأثیرات اضافه کردن پودر نانو اکسید آلومینیم به حمام فسفات روی مورد مطالعه قرار گرفته و مقاومت به خوردگی پوشش فسفات حاصل از این حمام در محلول ۳/۵ wt.% NaCl بررسی شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

ورق‌های فولاد ساده کربنی ST14 پس از انجام برش توسط وایرکات به ابعاد  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  درآمده و سوراخی با دستگاه میکرودریل در بالای نمونه‌ها جهت آویزان کردن در حمام فسفات ایجاد شده است. سپس با سنباده‌های ۱۰۰، ۲۲۰، ۲۶۰، ۳۲۰ و ۴۰۰ صیقل کاری شدند. در ادامه توسط محلول ۱۰٪ هیدروکسید سدیم به مدت زمان ۱۰ دقیقه و دمای  $70^\circ \text{C}$  و همچنین قرار گرفتن در استون به کمک دستگاه آلتراسونیک، چربی‌زدایی شده و سپس توسط آب مقطر شسته شدند. پیش از پوشش دهی، نمونه‌ها به مدت ۲۰ ثانیه در محلول اسید کلریدریک ۱۵٪ اسیدشویی شده و سپس با آب مقطر شسته شدند. ترکیب شیمیایی فولاد کربنی استفاده شده در این پژوهش توسط دستگاه کوانتومتر دانشگاه آزاد نجف‌آباد مشخص شد که در جدول ۱ آمده است.

ساخت محلول فسفات روی در دو مرحله حاوی پودر نانو اکسید آلومینیم و بدون وجود آن در محلول صورت گرفت. در ساخت محلول فسفات کاری از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی و آب مقطر دو بار تقطیر با هدایت الکتریکی  $1/6 \mu\text{S}$  استفاده شده است. محلول فسفات کاری پایه شامل ۱۰ g/lit اکسید روی، ۱۵ ml/lit اسید فسفریک ۸۵٪، ۵ ml/lit اسید نیتریک ۹۸٪ و ۲ g/lit نترات سدیم به عنوان

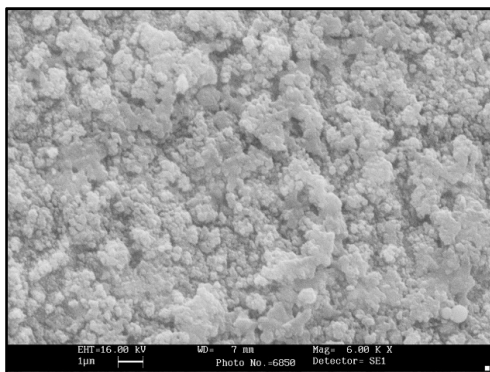
تسریع کننده است که در آخرین مرحله و قبل از انجام فسفات کاری به حمام اضافه می‌گردد. به محلول پایه پودر نانو اکسید آلومینیم با درجه خلوص ۹۹/۷٪ و اندازه دانه ۲۰ nm از غلظت ۱-۳ g/lit افزوده شده و تأثیر آن بررسی شده است. تمام نمونه‌های فسفات به روش غوطه‌وری در دمای  $65^\circ \text{C}$  و به مدت ۱۵ دقیقه تهیه شده‌اند. وزن پوشش‌های فسفات به کمک رابطه ۳ محاسبه شد:

$$W = \frac{w_1 - w_2}{s} \quad (3)$$

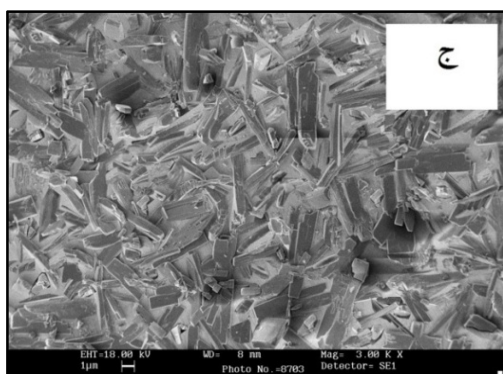
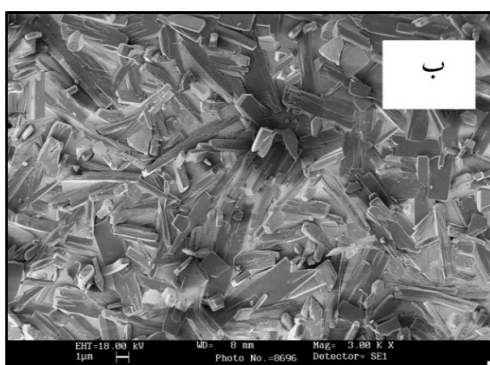
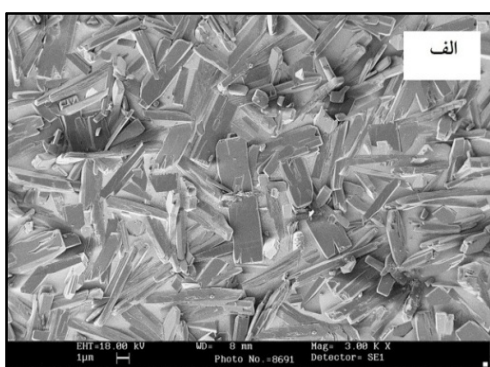
در این رابطه W وزن پوشش در واحد سطح بر حسب  $\text{mg}/\text{cm}^2$  و  $w_1$  وزن نمونه پس از اعمال پوشش،  $w_2$  وزن نمونه پس از زدودن پوشش و s مساحت سطح نمونه می‌باشد. جهت زدودن پوشش فسفات از محلولی با ترکیب، ۱۰۰ g/lit هیدروکسید سدیم، ۴ g/lit تری اتانول آمین و ۹۰ g/lit EDTA مطابق با استاندارد ISO 3893 استفاده شده است [۲۰].

جهت بررسی ترکیب شیمیایی و مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO-VP435 استفاده شده است.

بررسی مقاومت به خوردگی توسط آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مطابق با استاندارد ASTM G5 از دستگاه Princeton Applied Research مدل Parstat 2273 A استفاده شده است. آزمون‌های پلاریزاسیون بر اساس سیستم سه الکترودی صورت گرفت که الکترود مرجع از نوع کالومل اشباع (SCE: Saturated Calomel Electrode)، الکترود کمکی گرفت و الکترود کاری نمونه‌های فولاد ساده کربنی بوده است. نمونه‌ها به منظور رسیدن به تعادل ۳۰ دقیقه قبل از شروع آزمایش در محلول ۳/۵ wt.% NaCl غوطه‌ور شده‌اند.



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده در حمامی بدون حضور نانو اکسید آلومینیم.



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌هایی حاوی مقادیر متفاوت پودر نانو اکسید آلومینیم (الف) ۱ g/lit، (ب) ۲ g/lit و (ج) ۳ g/lit.

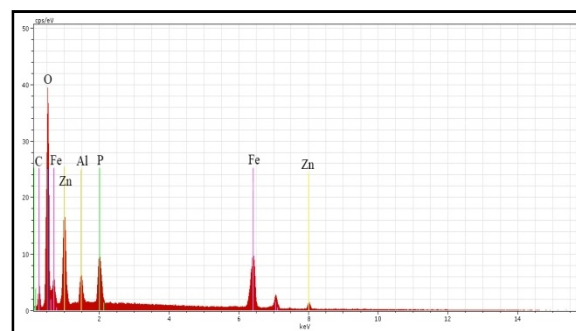
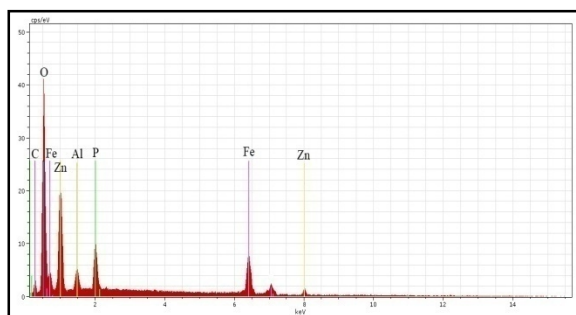
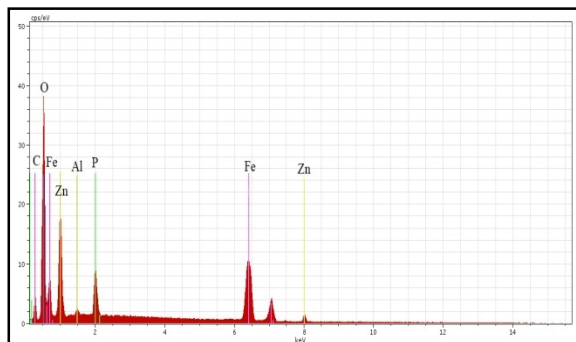
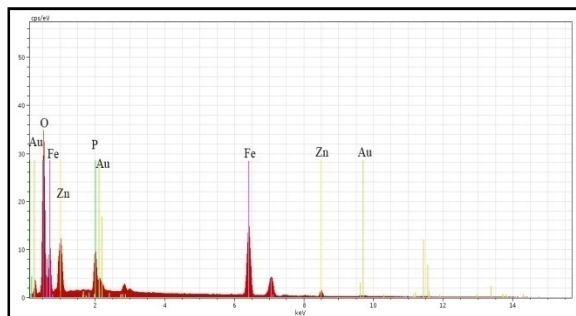
محدوده پتانسیل انتخابی برای آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ۲۵۰- تا ۳۵۰ mV نسبت به الکترومد مرجع و با نرخ روبش ۱ mV/s در نظر گرفته شد و آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز توسط همین دستگاه و در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz به صورت پیک به پیک با ولتاژ AC، ۱۰ mV انجام شده است.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه پوشش داده شده در حمامی بدون حضور نانو اکسید آلومینیم می‌باشد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌هایی حاوی مقادیر متفاوت پودر نانو اکسید آلومینیم ۱، ۲ و ۳ g/lit را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزودن مقادیر پودر نانو اکسید آلومینیم، پوشش متراکم‌تر شده و دارای دانه‌بندی ریزتری می‌باشد. در حضور نانو اکسید آلومینیم مورفولوژی پوشش در مقایسه با پوشش فسفات روی معمولی از حالت کروی به سوزنی و مکعبی تغییر کرده است. نانو اکسید آلومینیم با فعال کردن سطح فولاد کربنی و افزایش تعداد مکان‌های میکرو کاتدی، باعث سرعت بخشی به واکنش احیای هیدروژن می‌شود. این امر سبب مصرف سریع اسید فسفریک آزاد شده و به افزایش pH مابین سطح فولاد کربنی و محلول فسفات منجر می‌شود. در نهایت این افزایش pH باعث تبدیل فسفات اولیه قابل حل به فسفات ثالثیه حل نشدنی شده و بر روی سطح رسوب می‌کند.

اگر چه در هر سه حمام حاوی نانوپودر، پوششی متراکم و ریزدانه‌تر از پوشش فسفات معمولی تشکیل شده است ولی با مقایسه تصاویر می‌توان مشاهده کرد پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم پوشاندگی بهتری بر روی سطح داشته و یکنواخت‌تر می‌باشد. با افزایش مقدار نانوپودر از ۲ g/lit، پوشش دچار نقص شده و از تراکم و یکنواختی آن کاسته می‌شود که محتمل‌ترین دلیل آن بسته



شکل ۳: آنالیز شیمیایی پوشش تشکیل شده در حمام حاوی مقادیر مختلف نانو اکسید آلومینیم.

به مقدار زیادی تابع وزن پوشش فسفات‌ها و تخلخل پوشش است [۲۱]. با بررسی جریان پلاریزاسیون پوشش‌های فسفات‌ها مشاهده می‌شود که با اضافه کردن نانوپودر به حمام، پوشش‌های ایجاد شده دانسیته جریان خوردگی به مراتب

شدن سطوح آندی توسط آگلومراسیون می‌تواند باشد که سبب جلوگیری از انجام واکنش آندی می‌شود.

توسط آنالیز شیمیایی EDX درصد وزنی عناصر موجود در پوشش مشخص گردید. شکل ۳ آنالیز پوشش تشکیل شده در حمام حاوی مقادیر مختلف نانو اکسید آلومینیم می‌باشد. درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده پوشش فسفات روی توسط آنالیز EDX در جدول ۲ آورده شده است.

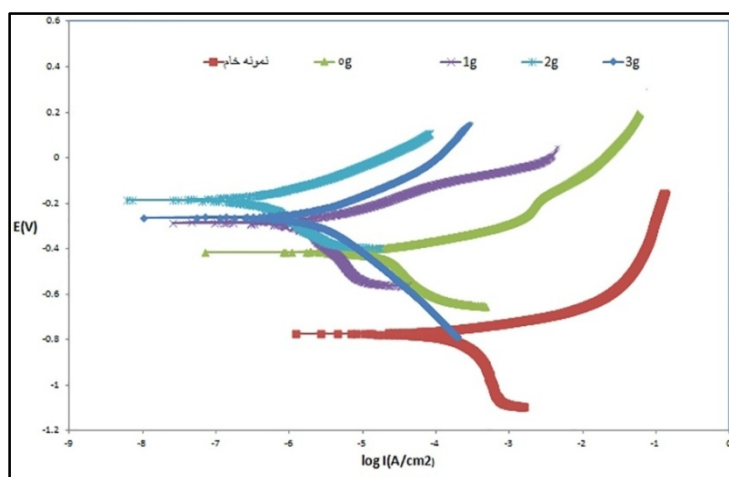
درصد عنصر آلومینیم در پوشش‌ها نشان می‌دهد، با افزایش مقدار نانو اکسید آلومینیم در حمام فسفات‌کاری مقدار این ذرات در پوشش افزایش یافته است. همچنین با مقایسه درصد وزنی آلومینیم با سایر عناصر موجود در پوشش می‌توان دریافت که سینتیک واکنش ورود آلومینیم به پوشش بسیار آرام‌تر از دیگر عناصر از جمله روی می‌باشد. با بررسی عناصر موجود در پوشش مشخص می‌شود که هر دو فاز هویت و فسفولیت در پوشش‌ها تشکیل شده‌اند. مقدار درصد وزنی روی به فسفر (Zn/P) پوشش‌ها نشان می‌دهد فاز هویت بیشتر از فسفولیت ایجاد شده است. بیشترین درصد روی و نسبت روی به فسفر مربوط به پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم می‌باشد که نه تنها نشان از تشکیل بالاترین میزان فاز هویت در این حمام است بلکه بیشترین مقدار فازهای مفید فسفات روی در این حمام ایجاد شده است. از آنجائیکه بیشترین درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده فازهای فسفات روی (Zn, P, O) و همچنین کمترین میزان درصد وزنی آهن متعلق به پوشش ایجاد شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو پودر است، نتیجه می‌گیریم این پوشش بیشترین پوشاندگی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارا می‌باشد که این امر نتایج حاصل از تصاویر SEM را نیز اثبات می‌کند.

شکل ۴ نمودار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. پارامترهای مربوط به خوردگی این نمونه‌ها در جدول ۳ گزارش شده است.

همانطور که در شکل ۴ مشهود است، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی کمتر میل کرده است. این تغییرات پتانسیل

جدول ۲: درصد وزنی عناصر پوشش فسفات روی توسعه یافته توسط نانوذرات اکسید آلومینیم.

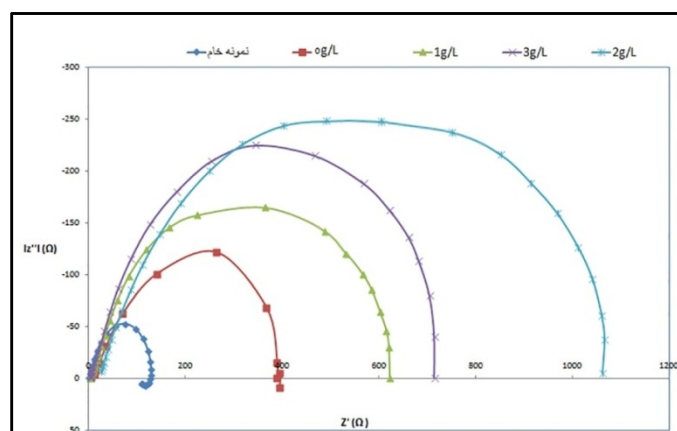
Zn/P	Al	P	Zn	O	Fe	نمونه
۱/۷۲	-	۸/۹۷	۱۵/۴۳	۳۸/۷۱	۳۱/۱۸	۰ g/lit نانوپودر
۲/۲۹	۰/۹۱	۹/۴۴	۲۱/۶۵	۴۲/۳۷	۲۱/۴۹	۱ g/lit نانوپودر
۲/۴۳	۲/۱۸	۹/۸۹	۲۴/۱۱	۴۵/۷۲	۱۴/۰۸	۲ g/lit نانوپودر
۲/۱۵	۲/۴۷	۹/۶۳	۲۰/۸۰	۴۳/۹۲	۱۸/۸۶	۳ g/lit نانوپودر



شکل ۴: نمودار خوردگی نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش در حمام حاوی نانوذره.

جدول ۳: پارامترهای خوردگی محاسبه شده برای نمونه‌های خام و پوشش داده شده در حمام حاوی مقادیر ۰-۳ g/lit نانو اکسید آلومینیم.

راندمان حفاظت	نرخ خوردگی (mpy)	-bc (mV)	ba (mV)	I corr (μA/cm²)	-Ecorr (mV)	نمونه
...	۵۹/۸۴	۱۷۰/۱۹	۴۹/۵۷	۱۳۰/۰۷	۷۸۵	نمونه خام
/۸۰	۸/۷۳	۱۴۴/۲۱	۸۰/۷۸	۱۸/۸۲	۴۲۳	۰ g/lit نانوپودر
/۹۲	۴/۶۱	۲۶۶/۸۶	۸۴/۰۵	۹/۸۳	۳۱۰	۱ g/lit نانوپودر
/۹۶	۲/۲۴	۲۹۳/۸۹	۱۲۰/۸۴	۴/۳۷	۲۰۲	۲ g/lit نانوپودر
/۹۴	۳/۵۹	۳۴۶/۴۸	۱۱۵/۴۹	۷/۷۸	۲۶۸	۳ g/lit نانوپودر



شکل ۵: منحنی نایکوئیست آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های خام و پوشش داده شده همراه با نانو اکسید آلومینیم.

جدول ۴: نتایج بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های خام و پوشش داده شده همراه با نانو اکسید آلومینیم.

نمونه	Rp ( $\Omega.cm^2$ )	Rs ( $\Omega.cm^2$ )	Cdl ( $\mu F$ )	راندمان حفاظت
نمونه خام	۱۱۶/۲۸	۳/۷۲	۱۴۱/۱۷	...
۰ g/lit نانو پودر	۳۹۵/۱۴	۹/۸۶	۴۱/۵۴	٪۷۰
۱ g/lit نانو پودر	۶۱۶/۵۳	۵/۵	۲۶/۶۲	٪۸۱
۲ g/lit نانو پودر	۱۰۳۴/۱۶	۲۶/۸۴	۱۴/۸۷	٪۸۸
۳ g/lit نانو پودر	۷۱۰/۴۴	۴/۵۶	۲۳/۱۰	٪۸۳

است. کامل شدن منحنی‌های شبه له شده نشان می‌دهد، مکانیزم کنترل خوردگی، انتقال بار می‌باشد. نتایج بدست آمده از این آزمون و راندمان حفاظت در جدول ۴ گزارش شده است.

افزایش مقاومت پلاریزاسیون دللی برای افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌شود، مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده در حمام حاوی نانوذره، نسبت به نمونه خام و نمونه فسفات شده معمولی، افزایش یافته است. پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم دارای بیشترین مقاومت پلاریزاسیون می‌باشد. کاهش ثابت دی الکتریک موضعی باعث کاهش ظرفیت لایه دو گانه می‌شود که به معنای افزایش ضخامت لایه دو گانه است. ظرفیت لایه دو گانه در حضور نانو اکسید آلومینیم کاهش یافته است و برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانوذره، به کمترین مقدار خود رسیده است.

با مقایسه این تحقیق با سایر پژوهش‌هایی که در این حوزه انجام گرفته است مشاهده می‌شود، از نقطه نظر بهبود مقاومت خوردگی این پوشش از عملکرد بهتری در قیاس با پوشش‌های فسفات‌های که از سایر نانوذرات استفاده کرده‌اند برخوردار است. ولی در سال ۲۰۱۵ تحقیقی انجام شد که در آن با جایگزینی نانو ZnO در کنار نانوذرات SiO<sub>2</sub> به عنوان شتاب‌دهنده و دستیابی به غلظت‌های بهینه از این نانوذرات در کنار هم پوشش فسفات‌های ایجاد کردند که با نرخ خوردگی

کمتری در مقایسه با پوشش فسفات روی معمولی دارند. این امر نشان می‌دهد، این پوشش‌های فسفات تا حد زیادی از امکان انجام واکنش بین ۳/۵ wt.% NaCl و سطح جلوگیری می‌کنند. پس می‌توان نتیجه گرفت که واکنش انحلال در طول پلاریزاسیون آندی و کاتدی تحت کنترل نفوذ است. دی پلاریزاسیون اکسیژن تاثیر زیادی بر تخریب پوشش‌ها دارد. جریان کاتدی اولیه به مقدار اکسیژن وارد شده به منطقه کاتدی در واحد سطح، در واحد زمان بستگی دارد [۲۲]. فیلم محافظ فسفات که مابین سطح و الکترولیت قرار گرفته است، مانع از انتقال اکسیژن به سطح شده و سبب می‌شود جریان پلاریزاسیون متوسط به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یابد [۲۳].

بررسی و مقایسه اطلاعات مندرج در جدول ۳ نشان می‌دهد بیشترین پتانسیل خوردگی، کمترین دانسیته جریان خوردگی و همینطور کمترین نرخ خوردگی متعلق به نمونه فسفات شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم است. همچنین راندمان حفاظت این نمونه برابر با ۹۵٪ می‌باشد. جهت بررسی دقیق‌تر، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز بر روی نمونه‌ها صورت گرفت. امپدانس الکتروشیمیایی یک تست غیر مخرب برای بررسی خوردگی می‌باشد. علاوه بر آن ارزیابی تغییرات مداوم سیستم فلز-پوشش را امکان‌پذیر می‌سازد. شکل ۵ نتایج بدست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده را در محلول ۳/۵ wt.% NaCl نشان می‌دهد.

با توجه به منحنی نایکوئیست، تمام منحنی‌ها شبه له شده هستند که دارای مرکزی در زیر محورهای حقیقی بوده و بیانگر طبیعت کنترل اکتیواسیون واکنش خوردگی به همراه انتقال بار می‌باشد. همچنین طبیعت له شده شبه دایره نمودارهای با مرکز زیر محور افقی، بیانگر افزایش ناهمواری‌های میکروسطوحی و غیر یکنواختی و تخلخل الکتروود جامد در حین خوردگی می‌باشد [۲۴]. در نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۲ g/lit پودر نانو اکسید آلومینیم این له شدگی کاهش یافته و نیم‌دایره تقریباً کامل

شده نیز در کنار تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانوپودر بیشترین پوشاندگی را نسبت به سایر نمونه‌ها دارا می‌باشد. با بررسی نتایج بدست آمده از آزمون‌های خوردگی نیز مشخص گردید حضور نانوذرات اکسید آلومینیم باعث بهبود خواص خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده گردیده است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت غلظت ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم، غلظتی بهینه در فرآیند بهبود پوشش‌های فسفات‌ه توسط نانو اکسید آلومینیم می‌باشد.

۱/۸۹ بالاترین مقاومت به خوردگی را دارا می‌باشد.

با تقسیم کردن وزن پوشش بر سطح فسفات‌ه شده مقدار پوشش دهی بدست می‌آید. در جدول ۵ وزن پوشش ایجاد شده در حمام حاوی مقادیر مختلف نانو اکسید آلومینیم و بدون آن نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش نانوذره به حمام فسفات‌ه کاری تا ۲ g/lit وزن پوشش افزایش یافته است. وزن پوشش معیاری از میزان پوشش دهی است که این میزان توسط رابطه ذکر شده محاسبه گردیده است [۲۵].

جدول ۵: وزن پوشش و میزان پوشش دهی نمونه‌های حاوی صفر تا ۳ گرم بر لیتر نانو اکسید آلومینیم.

میزان پوشش دهی (mg/cm <sup>2</sup> )	مساحت پوشش داده شده (cm <sup>2</sup> )	وزن پوشش (g)	مقدار نانو اکسید آلومینیم موجود در حمام فسفات‌ه (g/lit)
۰/۵۱	۹	۰/۰۰۴۵	۰
۰/۹۸	۹	۰/۰۰۸۸	۱
۱/۵۸	۹	۰/۰۱۴۲	۲
۱/۵۴	۹	۰/۰۱۳۹	۳

## مراجع

- [۱] عبدالله افشار، "پوشش‌های تبدیلی و شیمیایی"، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ۱۳۸۲، ۱۴۹-۱۴۳.
- [2] T.S.N.S. Narayanan, *Reviews on advanced materials science*, 9, 2005, 130.
- [۳] اسرافیل بشارت، "مهندسی آّبکاری فلزات"، انتشارات نشر طراح، تهران، ۱۳۸۸، ۲۷۵-۲۷۳.
- [4] H.S. Thomas, *US Patent 4*, 498, 1985, 935.
- [5] K.Gttwald, R.Opitz, *US Patent 4*, 490, 1984, 185.
- [6] B.L. Lin, J.T. Lu, K. Gang, *Surface and Coatings Technology*, 202, 2008, 1831.
- [7] P.K. Sinha, R. Feser, *Surface and Coatings Technology*, 161, 2002, 158.
- [8] A.S. Akhtar, K.C. Wong, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, *Thin Solid Films*, 515, 2007, 7899.
- [9] D. Ernens, M.B. de-Rooij, D.J. Schipper, H.R. Pasaribu, E.J. Van Riet, W.M. Van Haften, *Tribology International*, 2017.
- [10] A.S. Akhtar, D. Susac, P. Glaze, K.C. Wong, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, *Surface and Coatings Technology*, 187, 2004, 208.
- [11] A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, N.N. Voevodin, M.S. Donley, *Progress in Organic Coatings*, 47, 2003, 207.
- [12] A. Phanasgaonkar, V.S. Raja, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2009, 2260.
- [13] M. Zhao, J. Li, G. He, H. Xie, Y. Fu, *The Electrochemical Society*, 160, 2013, 553.
- [14] S.M.A. Shibli, F. Chacko, *Surface and Coatings Technology*, 202, 2008, 4971.
- [15] S.M.A. Shibli, F. Chacko, *Applied Surface Science*, 257, 2011, 3111.
- [16] Z. Wang, M. Xing, W. Fang, D. Wu, *Applied Surface Science*, 366, 2016, 67.
- [17] M. Shang, Y. Wang, Q. Zhang, Q. Zhou, H. Lin, *Surface and Coatings Technology*, 205, 2011, 3455.
- [18] M. Tamilselvi, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, *Applied Surface Science*, 327, 2015, 218.
- [19] M. Tamilselvi, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, J.A. Selvi, *Applied Surface Science*, 332, 2015, 12.
- [20] Conversion coatings on metallic materials-determination of coating mass per unit area-gravimetric methods, ISO 3892, 2003
- [21] A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, N.N. Voevodin, M.S. Donley, *Progress in organic coatings*, 47, 2003, 207.

## ۴- نتیجه گیری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تغییر مورفولوژی پوشش در حضور نانو اکسید آلومینیم را نشان داد. پوشش‌های فسفات روی بهبود یافته توسط نانوذرات، مخلوطی از کریستال‌های مکعبی و سوزنی شکل هستند. همچنین پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم پوشاندگی بهتری روی سطح داشته و یکنواخت‌تر می‌باشد. از سوی دیگر توسط آنالیز شیمیایی EDX مشخص گردید، با افزایش غلظت نانو اکسید آلومینیم در حمام فسفات‌ه کاری مقدار این ذرات در پوشش افزایش یافته است. بیشترین درصد روی و نسبت روی به فسفر متعلق به پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۲ g/lit نانو اکسید آلومینیم بود که نشان از تشکیل بالاترین میزان فاز هوپیت در قیاس با سایر پوشش‌ها است. درصد وزنی آهن اندازه گیری



شيفت بازها توسط طيف نگارى الكتروشيميايى امپدانس"، مجموعه مقالات يازدهمين همایش سالانه انجمن مهندسين متالورژى ايران، اصفهان، ۱۳۸۶.

[25] Conversion coatings on metallic materials-determination of coating mass per unit area-gravimetric methods, ISO 3892, 2003.

[22] E.M.A. Martini, S.T. Amaral, I.L. Muller, *Corrosion Science*, **46**, 2004, 2097.

[23] M.A. Zayed, F.A. Nour El-Dien, A.I. Hassan, *Egyptian journal of chemistry*, **52**, 2009, 699.

[۲۴] اسماعيل نادري، مریم احتشامزاده، عبدالحمید جعفری، میرقاسم حسینی، "مطالعه ریزساختار فولاد در عملکرد ممانعت کنندگی خوردگی