بررسی رفتار خوردگی و میکروساختار فولاد SCM420H پوشش داده شده با فسفات منگنز در دماهای متفاوت

فرهاد محسنی‌فر[۱]، هادی ابراهیمی‌فر[۲]*، فیروزه بحری

[۱] مربی، بخش مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی بم
[۲] استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته
[۳] دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، شرکت قوای محرکه کرمان خودرو

* نویسنده مسئول: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۲۵

چکیده

به منظور بهبود کیفیت سطح و جلوگیری از خوردگی و کاهش سایش قطعاتی مانند چرخ دنده‌ها و یاتاقان‌ها می‌توان آنها را با پوشش‌های فسفاته پوشش داد. در این تحقیق فولاد آلیاژی SCM420H با استفاده از رسوب فسفاته منگنز پوشش داده شد. میکروساختار پوشش و مقاومت به خوردگی آن با تغییر درجه حرارت حمام مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی آنالیز فاز و میکروساختار پوشش تشکیل شده به ترتیب از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. آنالیز XRD از سطح پوشش نشان داد که لایه پوشش شامل فازهای، $MnFe_2(PO_4)_2(OH)_2H_2O$، $Fe(PO)_3$، $Mn(PO)_3$ و $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4{\cdot}4H_2O$ است. نتایج نشان داد که پوشش بدست آمده در دمای ۹۰°C یکنواخت و پیوسته بوده و در آن حفره و ترک وجود نداشت. سطح فسفاته شده در دمای ۸۵°C و ۹۵°C غیر یکنواخت و حاوی ترک بود. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، از آزمونهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی NaCl ۳/۵ ٪ استفاده شد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نتایج نشان داد پوشش ایجاد شده در دمای ۹۰°C بیشترین مقاومت به خوردگی را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش دار و نمونه بدون پوشش داشت.

کلمات کلیدی: پوشش فسفاته منگنز، دما، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی؛

Investigation on the Corrosion Behavior and Microstructure of SCM420H Steel Coated With Manganese Phosphate at Different Temperatures

F. Mohsenifar 1, H. Ebrahimifar [2*], F. Bahri [3]

[1] **Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Higher Education Compex of Bam**
[2] **Department of Materials Engineering, Faculty of Mechnical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology**
[3] **KermanKhodro Powertrain Company**

*** Corresponding Author: H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir**

Submission: 2017, 04, 16 Acceptance: 2019, 05, 15

Abstract

In order to improve the surface quality and prevention of corrosion and reduction of wear in the components like gears and bearings, they can be coated with phosphate coatings. SCH420H alloy steel was coated with manganese phosphate deposition. The microstructure and corrosion resistance of the coating was studied by change of bath temprature. In order to investigate the phase analysis and coating microstructure, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used, respectively. XRD analysis from the coated surface revealed the phases of $MnFe_2(PO_4)_2(OH)_2H_2O$, $Mn(PO)_3$, $Fe(PO)_3$ and $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4.4H_2O$. Results showed the obtained coating at 90°C was uniform and continuous and no crack or porosity was observed. The phosphate surface at 85°C and 95°C was non-uniform and included cracks. In order to investigate the corrosion resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were applied on coated and uncoated specimens in 3.5% NaCl solution. The results of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy tests were in agree with microscopic images and results showed that the coated specimen at 90°C has higher corrosion resistance.

Keywords: Manganese phosphate coating, Temperature, Potentiodynamic polarization, Electrochemical impedance spectroscopy;

۱ ـ مقدمه

با وجود فرآیندهای مختلف پوشش‌دهی، پوشش‌های تبدیلی فسفاته هنوز هم به عنوان یکی از پوشش‌های مناسب جهت پوشش‌دهی فولادها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴-۱]. از جمله کاربردهای این پوشش‌ها می‌توان پوشش‌دهی سطوح قطعاتی از قبیل رینگ‌های پیستون، بادامک، چرخ دنده‌ها، ترمزها و کلاچ‌ها، فنرهای مارپیچ و برگی، پیچ و مهره‌ها، واشرها و هسته‌های مغناطیسی را نام برد [۵]. حضور عناصر آلیاژی و طبیعت شیمیایی آنها بر روی فسفاته پذیری فولادها اثر قابل توجهی دارد. عموماً باور بر این است که فولادهای با مقادیر کمتر از فلزات نجیب از قبیل کروم، نیکل، مولیبدن و وانادیم بدون هیچگونه مشکلی فسفاته می شوند. به هر جهت با افزایش بیش از حد این عناصر رفتار خوردگی فولادها به دلیل تفاوت در ترکیب شیمیایی و خواص لایه فسفاته تشکیل شده تغییر می‌کند [۶]. یکی از انواع این پوشش‌ها، پوشش‌های فسفات منگنز هستند که معمولاً از طریق غوطه‌وری قطعه در محلول آبی اسید فسفریک و کربنات منگنز بوجود می‌آیند. جزء اصلی این پوشش‌ها هوراولیت با فرمول شیمیایی $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ است [۷]. مشکل اصلی پوشش‌های فسفاته در محیط های خورنده وجود تخلخل در پوشش است [۹ و ۸]. مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها وابسته به اندازه و چگالی خلل و فرج‌های موجود در آنها است [۱۰]. این تخلخل‌ها مسیری را برای حمله خوردگی فراهم می کنند که این امر منجر به خوردگی موضعی در محیط خورنده می‌شود. تعیین مقدار این تخلخل‌ها برای تخمین مقاومت خوردگی فلز حائز اهمیت است [۹]. علاوه بر تخلخل، پارامترهای دیگری از جمله ضخامت پوشش، زمان، دما و pH حمام فسفاته و عملیات حرارتی بر روی مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها اثرگذارند [۱۳-۱۱]. توتیک اثر عملیات حرارتی بر روی رفتار خوردگی فولاد ۴۱۴۰ پوشش داده شده با فسفات منگنز را بررسی کرد [۵]. دیاز و همکارانش [۱۴] نشان دادند که استفاده از ارتعاشات مافوق صوت در حین فرآیند فسفاته کردن باعث اصلاح ساختار پوشش فسفاته ایجاد شده و در نتیجه بهبود مقاومت به خوردگی می گردد. عبدالله و همکارانش تأثیر pH بر روی مقاومت به خوردگی فولاد کربنی با پوشش فسفات روی را مورد مطالعه قرار دادند [۱۵]. سو و همکارانش نیز نشان دادند غلظت یون فلزی موجود در حمام فسفاته اثر قابل توجهی بر روی مقاومت به خوردگی این پوشش ها می گذارد [۱۶]. به دلیل اثر دمای حمام فسفاته بر روی واکنش های الکتروشیمیایی و فرآیند نفوذ، این پارامتر نقش مهمی در کیفیت پوشش فسفاته دارد [۱۷ و ۱۸]. فولادی و همکارانش نشان دادند با افزایش دما و زمان فسفاته ضخامت پوشش فسفات منیزیم افزایش یافته و پوشش یکنواخت‌تری بدست می آید [۱۹]. آنها همچنین نشان دادند که افزایش دما منجر به درشت شدن ساختار کریستالی پوشش فسفاته شده اما برای چگالی پوشش یک دمای بحرانی وجود دارد به گونه ای که قبل از رسیدن به این دما چگالی پوشش افزایش یافته و پس از آن از تراکم پوشش کاسته می شود. وانگ و همکارانش نیز اثر دما را بر روی میکروساختار و رفتار الکتروشیمیایی پوشش های فسفات منگنز مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد پوشش ایجاد شده ساختار دولایه‌ای دارد که لایه بیرونی غنی از منگنز و لایه داخلی غنی از آهن می باشد. همچنین آنها نشان دادند که ضخامت لایه داخلی تحت شرایط پلاریزاسیون آندی بیشتر از حالت پلاریزاسیون کاتدی است [۲۰]. اخیراً اسدی و همکارانش نیز اثر دما و زمان فسفاته را بر روی پوشش فسفات روی مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند در دماهای بالاتر پوشش یکنواخت‌تری بر روی سطح فولاد تشکیل شده و مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد [۲۱]. با وجود تحقیقات زیادی که در این زمینه صورت گرفته است هنوز اثر پوشش‌های فسفات منگنز بر روی مقاومت به خوردگی فولاد آلیاژی Scm420H مورد بررسی قرار نگرفته است. برای دستیابی به این هدف رفتار خوردگی این پوشش‌ها توسط روشهای پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین مورفولوژی سطح پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

۲ ـ مواد و روش تحقیق

تعداد چهار نمونه به ابعاد ۱۰×۱۰×۵ میلیمتر مکعب از یک فولاد آلیاژی Scm420H بریده شدند. این فولاد آلیاژی در شرکت قوای محرکه کرمان خودرو برای چرخدنده های گیربکس مورد استفاده قرار می گیرد. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ آورده شده است. انالیز انجام شده با استفاده از دستگاه کوانتومتر انجام شد. پس از برش سطح نمونه‌ها توسط سنباده‌های ۲۰۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ صاف و صیقلی شد. پس از سنباده‌زنی از دستگاه پولیش برای براق کردن سطح نمونه‌ها استفاده شد. سپس نمونه‌ها تحت عملیات چربی‌گیری و اسیدشویی جهت تمیز کردن سطح و حذف اکسیدهای سطحی قرار گرفتند. قبل از فسفاته کردن عملیات فعال سازی جهت جلوگیری از تشکیل پوشش فسفاته ضخیم با ساختار خشن در دمای بالای فسفاته انجام گرفت. مراحل فوق با ذکر جزئیات در جدول ۲ آورده شده است. کلیه مراحل عملیات اماده سازی و پوشش‌دهی در خط فسفاته شرکت قوای محرکه کرمان خودرو انجام شد. کلیه مواد اولیه برای فسفاته کردن از شرکت جلا پردازان پرشیا تهیه می‌شد. بررسی مورفولورژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی

روبشی (SEM) (Camscan MV 2300) انجام شد. برای شناسایی فازهای موجود بر روی سطوح نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس نوع Philips با تابش Cu Kα (λ = 1.5405 Å) استفاده شد.

به منظور انجام آزمایشهای الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکترودکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع که همه پتانسیلهای اندازه گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. همه آزمایش‌ها در محلول آب مقطر حاوی NaCl (Merck) ۳/۵ ٪ و در دمای محیط انجام شد. کنترل پتانسیل و اندازه‌گیری جریان با بهره گیری از یک دستگاه پتانسیواستات EG&G مدل A ۲۶۳ صورت گرفت.

قبل از هرگونه انجام آزمایش، هر نمونه به یک سیم مسی متصل و سپس با رزین اپوکسی مانت شد. سپس، سطح معادل $1\,cm^2$ از فولاد آلیاژی Scm420H به منظور قرارگیری در معرض محلول آماده و نمونه ها به طور کامل با آب مقطر شسته و با استون خشک شدند. همچنین، قبل از انجام تمامی آزمونهای الکتروشیمیایی به منظور برقراری شرایط پتانسیل تعادلی نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در محلول غوطه‌ور شدند. برای بدست آوردن زمان غوطه وری یکی از نمونه‌ها در محلول NaCl ۳/۵ ٪ غوطه ور شد و همزمان پتانسیل بر حسب زمان اندازه گیری شد. بعد از حدود ۱ ساعت پتانسیل ثابت شد. بدین ترتیب زمان یک ساعت غوطه وری به منظور رسیدن به پتانسیل تعادلی انتخاب شد. همه نمونه ها قبل از انجام تست‌های الکتروشیمیایی ۱ ساعت در محلول NaCl ۳/۵ ٪ غوطه‌ور شدند.

در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع، الکترود سوزنی پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه‌های آزمایش به‌عنوان الکترود کاری در محلول آزمایش قرار داده شدند و سپس از پتانسیل خوردگی با نرخ روبش $1\,mVs^{-1}$ در جهت‌های آندی و کاتدی پلاریزاسیون انجام شد. اندازه‌گیری‌های EIS در پتانسیل خوردگی، E_{corr}، و در محدوده فرکانس 10^{-2} – 10^{5} Hz با دامنه تحریک ۵ mV برای هر یک از نمونه‌ها رسم شدند. از نرم افزارهای PowerSuite و Zview در تستهای امپدانس استفاده شد. نرم‌افزار PowerSuite به‌عنوان واسط دستگاه امپدانس و کامپیوتر است که اطلاعات گرفته شده توسط دستگاه توسط این نرم‌افزار

جدول ۱ ـ ترکیب شیمیایی فولاد آلیاژی SCM420H (بر حسب درصد وزنی)

ترکیب شیمیایی	کربن	سیلیسیم	منگنز	کروم	مولیبدن	نیکل	گوگرد	فسفر	مس
درصد وزنی	۰/۱۷–۰/۲۳	۰/۱۵–۰/۳۵	۰/۵۵–۰/۹	۰/۸۵–۱/۲۵	۰/۱۵–۰/۳	<۰/۲۵	<۰/۰۳	<۰/۰۳	<۰/۳

جدول ۲ ـ مراحل انجام فرآیند فسفاته کردن

مرحله	نام مرحله	روند کار
۱	چربی زدایی	در دمای ۷۰°C به مدت ۸ دقیقه چربی زدایی در محلول هیدروکسید سدیم
۲	شستشو	شستشو با آب ۶۰°C به مدت ۲ دقیقه
۳	اسیدشویی	اسیدشویی در محلول اسید کلریدریک (کیمیا تهران اسید ۹۸٪) در دمای محیط به مدت ۲۰ ثانیه
٤	فعال سازی	غوطه وری در نمک فعال کننده کربنات سدیم در دمای ۶۰°C به مدت یک دقیقه
۵	فسفاته کردن	غوطه وری در محلول فسفاته با ترکیب: ۹/۸ گرم بر لیتر اسید فسفریک (کیمیا تهران اسید ۹۰٪)، ۸/٤ گرم بر لیتر کربنات منگنز (کیمیا تهران اسید ۹۹٪)، ۱۹ گرم بر لیتر اسید نیتریک (کیمیا تهران اسید ۹۵٪) در دماهای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C
٦	شستشو	شستشو با آب ۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ دقیقه
۷	خشک کردن	خشک کردن در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰ دقیقه

به اطلاعات عددی تبدیل می‌شود. برای تحلیل نتایج بدست آمده از PowerSuite اطلاعات بدست آمده از این نرم‌افزار به نرم‌افزار دیگری منتقل شده و با کمک نرم‌افزار Zview عمل تحلیل نمودارهای بدست آمده انجام گرفت. طیفهای امپدانس توسط نرم‌افزار Zview تحلیل و نهایتاً مدار معادل فرآیند خوردگی پیشنهاد شد.

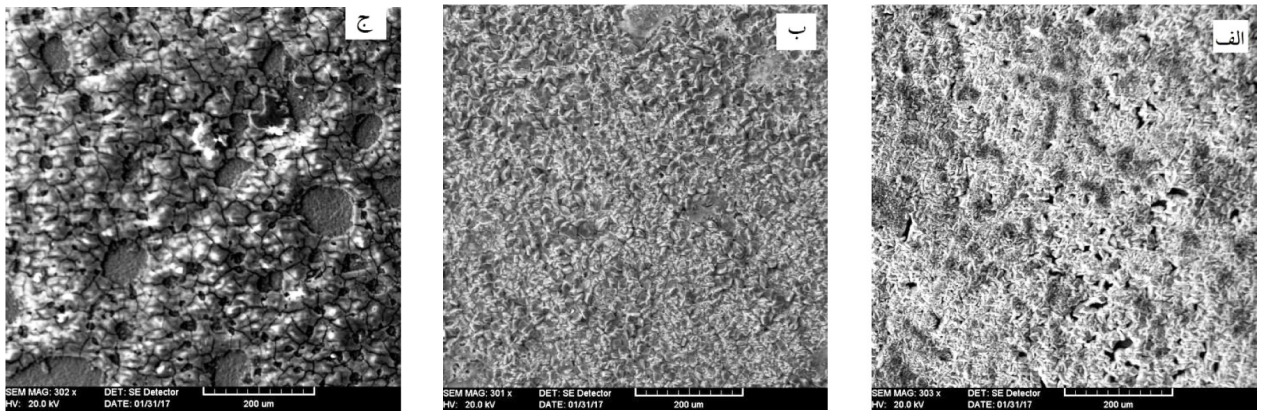
۳ـ بحث و نتایج

۳ـ۱ـ تاثیر دما بر میکروساختار پوشش

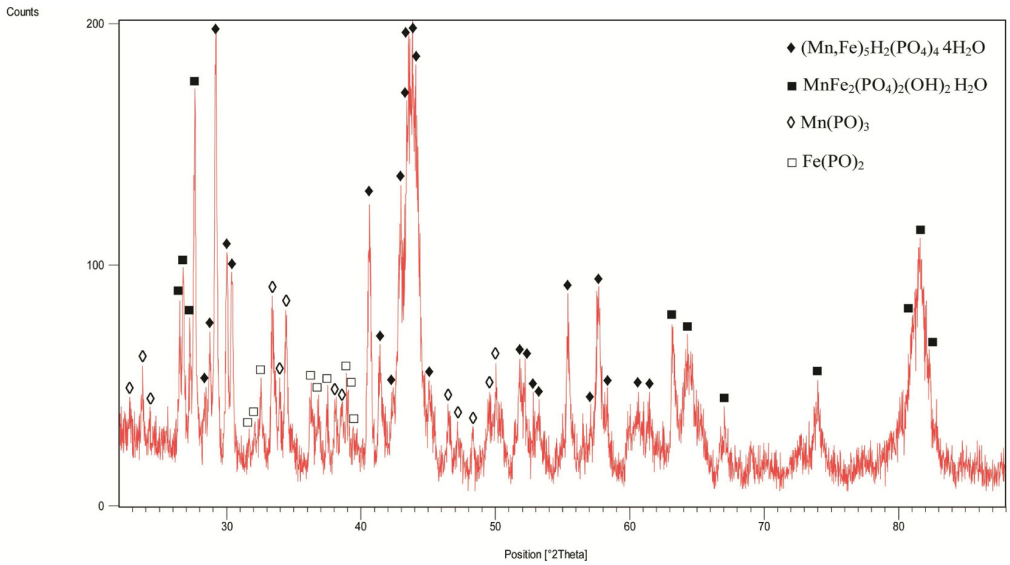
برای بررسی تأثیر دما بر روی مورفولوژی و کیفیت پوشش فسفات منگنز از دماهای متفاوتی استفاده شد. شکل ۱ تصویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه‌های فسفاته شده را تحت سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C نشان می‌دهد (شکل ۱). لایه رسوب داده شده در دمای ۸۵°C، نسبتاً یکنواخت بوده ولی تعدادی حفره در آن وجود دارد (شکل ۱ – الف). پوشش ایجاد شده در در دمای ۹۰°C پیوسته است و درآن حفره و ترک وجود ندارد (شکل ۱ – ب). پوشش بدست آمده در دمای ۹۵°C، غیر یکنواخت و غیر پیوسته است (شکل ۱ – ج). این پوشش در برخی از قسمت‌ها دارای ترک است و برخی از قسمت‌های زیر لایه بدون پوشش باقی مانده است. علاوه بر این محلول الکترولس در دمای ۹۵°C تیره و غیر شفاف شد. بعد از عملیات پوشش دهی در این دما، به محض اینکه نمونه‌ها به دمای اتاق رسیدند برخی از قسمت‌های پوشش ترک خورد و از سطح نمونه جدا شد. در دماهای پایین (دمای ۸۵°C و کمتر از آن) به دلیل سرعت پایین انجام واکنش‌ها برخی از قسمت‌های نمونه بدون پوشش باقی می ماند. با افزایش دما از ۸۵°C به ۹۰°C، سرعت انجام واکنش‌ها افزایش یافته و پوششی یکدست و یکنواخت بر روی سطح رسوب می‌کند. در دماهای بالاتر (۹۵°C) انجام واکنش‌های ناخواسته منجر به تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی و اکسیدی نامطلوب می‌شود. کدر شدن رنگ محلول حمام دلیلی بر انجام واکنش‌های ناخواسته است که می‌تواند منجر به تولید ترکیبات ناخواسته و ترد شود. یکی از عواملی که میتواند منجر به تولید ترکیبات ترد هیدروکسیدی شود آزاد شدن هیدروژن در حمام پوشش‌دهی است [۲۲].

ایجاد ترکیبات هیدروکسیدی و اکسیدی ترد منجر به ترک خوردن پوشش می‌شود. همچنین تشکیل ترکیبات ناخواسته در لایه رسوب و یا تشکیل این ترکیبات در فصل مشترک رسوب ـ زیرلایه منجر به کاهش چسبندگی پوشش بر روی زیر لایه می‌شود. پوشش ایجاد شده تحمل تنش‌های حرارتی را نداشته و با کاهش دما از دمای ۹۵°C تا دمای اتاق به علت وجود ترکیبات ترد ترک خورده و از روی سطح جدا می‌شود [۲۳]. پوشش ایجاد شده در دمای ۸۵°C نسبت به پوشش‌های ایجاد شده در دمای ۹۰ و ۹۵°C از اندازه دانه کمتری برخوردار است. همانگونه که از تصاویر SEM مشخص است با افزایش دما اندازه دانه افزایش می‌یابد (شکل ۱).

دمای محلول یکی از مهمترین عوامل کنترل کننده مورفولوژی سطحی است. دمای بالای محلول عموما ناهمواری‌های سطحی بیشتری را تولید می‌کند. افزایش اندازه دانه با بالا رفتن دمای محلول شدیداً به سرعت تأمین بیشتر یون‌های فلزی، مسافت نفوذ بیشتر کاتیون‌ها و مسافت بیشتر نفوذ سطحی اتم‌های جذب شده مربوط است. ضریب نفوذ بیشتر به اتم‌های جذب شده اجازه می‌دهد که یک مسافت طولانی را روی سطح زیر لایه مهاجرت و بنابراین دانه‌های بزرگ را تولید کنند [۲۴]. بنابراین بر اساس تصاویر میکروسکوپی SEM، بهترین پوشش فسفات منگنز بر روی زیر لایه Scm420H در دمای ۹۰°C بدست آمد. شکل ۲ آنالیز XRD نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد. آنالیز XRD از سطح پوشش نشان می‌دهد که لایه پوشش شامل فازهای $Fe(PO)_3$، $Mn(PO)_3$، $MnFe_2(PO_4)_2(OH)_2H_2O$ و $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ است.



شکل ۱ـ تصویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه های فسفاته شده تحت سه دمای ۸۵ (الف)، ۹۰ (ب) و ۹۵°C (ج)



شکل ۲ ـ آنالیز XRD از سطح نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۰°C

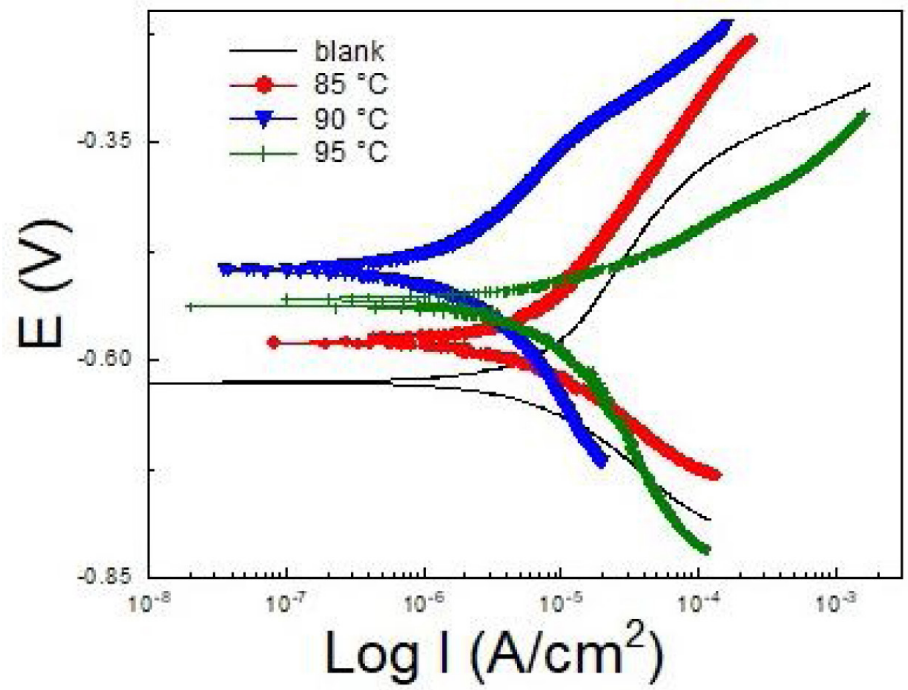
۳ ـ ۲ ـ بررسی رفتار خوردگی

۳ ـ ۲ ـ ۱ ـ آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به نمونه فولادی بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌های فسفاته با دماهای مختلف در محلول کلرید سدیم ۳/۵ ٪ در شکل ۳ آورده شده‌اند. برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار Powersuite انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Geary (رابطه۱) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

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

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_c و β_a به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آندی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است. همانطور که از نتایج مشخص است اعمال پوشش فسفاته در دماهای ۸۵ و ۹۵°C باعث کاهش جریان خوردگی شد. علاوه بر این با افزایش دمای حمام فسفاته از ۸۵ به ۹۰°C جریان خوردگی از ۵/۴۷ μA به ۱/۰۲ μA کاهش می‌یابد. واکنش های کاتدی و آندی که در حین پلاریزاسیون کاتدی و آندی در محلول کلرید سدیم رخ می دهند به ترتیب عبارت اند از احیاء اکسیژن و انحلال آهن [۲۵]. همانگونه که از شکل نمودارهای پلاریزاسیون مشخص است فرآیندهای کاتدی و آندی خوردگی فولاد به طور قابل توجهی با اعمال پوشش فسفاته تحت تأثیر قرار می گیرند. این اثر بر روی منحنی‌های شاخه آندی نسبت به شاخه کاتدی مشهودتر است. بنابراین می‌توان گفت که حضور لایه فسفاته، واکنش انحلال آهن را در مقایسه با واکنش احیاء اکسیژن به مقدار بیشتری تحت تأثیر قرار می دهد و در نتیجه پتانسیل خوردگی در حضور پوشش فسفاته به سمت پتانسیل های نجیب تر تغییر می کند. به عبارت دیگر تغییرات پتانسیل در جهت مثبت بیانگر این است که واکنش های آندی نسبت به واکنش های کاتدی بیشتر پلاریزه می شوند و مکانیزم ممانعت کنندگی پوشش آندی می باشد و در نتیجه از واکنش انحلال آهن ممانعت بعمل آمده و میزان خوردگی کاهش می یابد [۲۶ و ۲۷]. میزان تغییر پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل های نجیب تر تابعی از وزن پوشش فسفاته و میزان تخلخل موجود در پوشش است [۲۸]. بنابراین می توان گفت پوشش فسفاته در دمای ۹۰°C با دارا بودن پتانسیل خوردگی نجیب تر نسبت به سایر پوشش ها، از تخلخل کمتری برخوردار بوده و بالطبع مقاومت به خوردگی بالاتری دارد. همچنین با مثبت تر شدن پتانسیل تمایل به شروع خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی کاهش می یابد. همچنین از آنجایی که با افزایش دمای حمام فسفاته نرخ واکنش تشکیل فسفاته افزایش می یابد میزان پوشش فسفاته تشکیل شده در دماهای بالاتر بیشتر بوده و پوشش متراکم تری ایجاد می شود که منجر به کاهش سرعت خوردگی می گردد [۱۴ و ۲۹] از طرفی کاهش شیب ناحیه آندی منحنی های پلاریزاسیون با افزایش دما بیانگر افزایش انحلال فلز زیر لایه در دماهای بالاتر است. افزایش انحلال فلز منجر به تشکیل کریستال های درشت به دلیل رشد کریستالی بیشتر می گردد [۳۰]. در دماهای بالاتر (۹۵°C)، فسفات محلول تبدیل به فسفات غیر محلول و اسید فسفریک آزاد می‌شود [۳۱] که این امر منجر به افزایش مجدد میزان خوردگی می‌شود.



شکل ۳ ـ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد Scm420H بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C در محلول ٪ ۳/۵ NaCl

جدول ۳ ـ داده‌های الکتروشیمیایی حاصل از منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد Scm420H بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C در محلول ٪ ۳/۵ NaCl

نمونه	E_{corr} ($\pm10^{-3}$) mV	I_{corr} ($\pm10^{-7}$) µA	β_a ($\pm10^{-3}$) mV/dec	β_c ($\pm10^{-3}$) mV/dec	R_p (±10) $\Omega.Cm^2$
نمونه بدون پوشش	−٦٣٨/٠٠٨	٦/٠٧	٢٢٩/٠٢٥	١٠٢/٥٦٢	٥/٠٦٧
نمونه پوشش دار در دمای ٨٥°C	−٥٨٧/١	٥/٤٧	٢٢٢/٤٩٢	١٠٧/٢٨٤	٥/٧٤٥
نمونه پوشش دار در دمای ٩٠°C	−٤٨٩/٠٦١	١/٠٢	٩٣/٠٦٦	١٢٩/٠٨٨	٢٣/٠٢١
نمونه پوشش دار در دمای ٩٥°C	−٥٤٧/١٧٧	٨/٠٨٤	٩١/٦٥١	٢٣٧/٠٦١	٣/٥٥

جدول ٤ ـ میزان تخلخل موجود در فولاد پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C

نمونه	نمونه پوشش داده شده در دمای ٨٥°C	نمونه پوشش داده شده در دمای ٩٠°C	نمونه پوشش داده شده در دمای ٩٥°C
چگالی تخلخل ها	١/٤٧	٠/٩٨٣	٣/٥٥٧

تخلخل پوشش های فسفاته بر طبق نتایج پلاریزاسیون خطی و توسط رابطه ۲ محاسبه شد [۳۲] و نتایج در جدول ۴ آورده شده است.

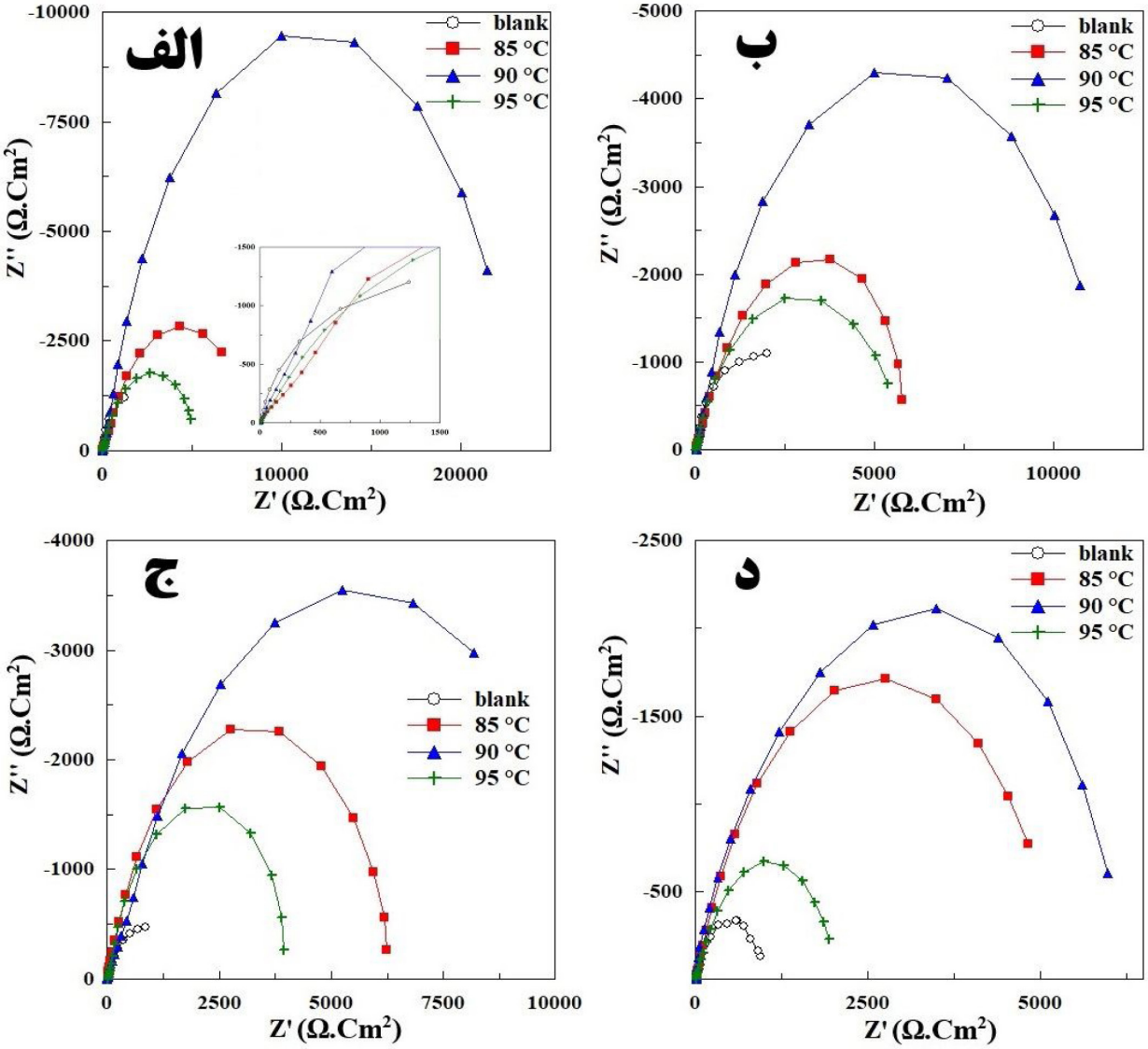
$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{(-\Delta E_{corr}/\beta_a)} \qquad (۲)$$

که در این رابطه P میزان تخلخل پوشش، R_{ps} و R_p به ترتیب مقاومت پلاریزاسیون نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده، ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل خوردگی بین نمونه پوشش داده شده و نمونه بدون پوشش و β_a شیب ناحیه آندی نمونه بدون پوشش است.

همانگونه که از نتایج جدول مشخص است کمترین مقدار تخلخل مربوط به نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۰°C است. این نتیجه با نتایج حاصل از آنالیز تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها مطابقت دارد. از آنجایی که مقادیر بیشتر تخلخل در پوشش منجر به دستیابی محیط خورنده به سطح فلز زیر لایه می‌گردد در نتیجه مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۰°C از سایر نمونه‌ها بیشتر است.

۳ـ۲ـ۲ـ آزمون طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی

نتایج امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار مربوط به دماهای متفاوت در زمان‌های ۱، ۲۴، ۴۸ و

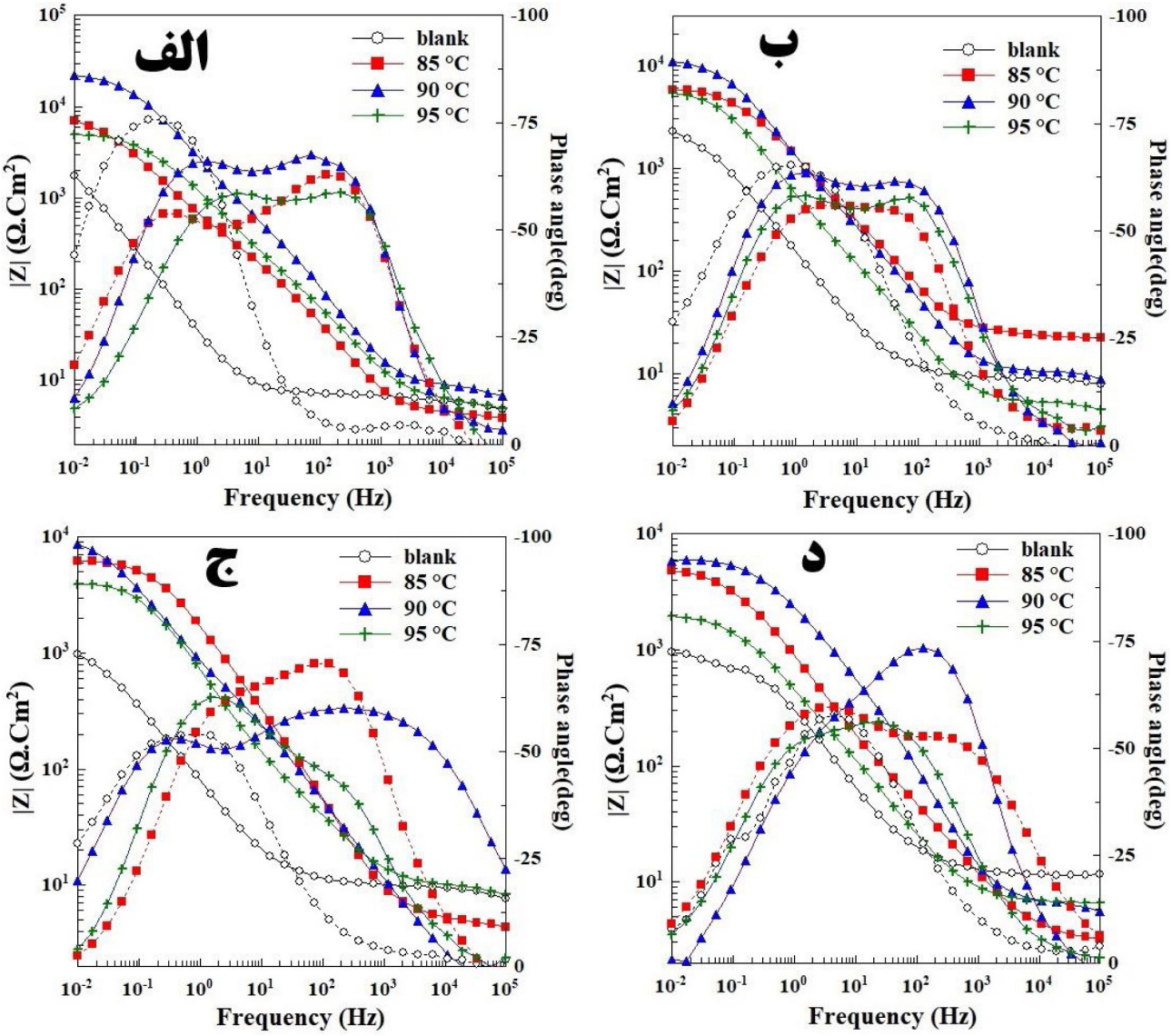


شکل٤ ـ منحنی‌های نایکوئیست فولاد Scm420H بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C در محلول NaCl ۳/۵ ٪ در زمان‌های متفاوت غوطه وری الف) ۱ ساعت، ب) ۲٤ ساعت، ج) ٤۸ ساعت و د) ۱۶۸ ساعت

۱۶۸ ساعت پس از غوطه وری در شکل های ۴ و ۵ به ترتیب به دو صورت نایکوئیست و بد نشان داده شده‌اند.

همه منحنی‌ها در بازه فرکانسی ۰/۰۱ Hz تا ۱۰ KHz رسم شده‌اند. همانگونه که مشخص است منحنی‌های زاویه فاز بر حسب فرکانس برای نمونه‌های پوشش داده شده دارای دو قله تقریبا متمایز می باشند. بنابراین می‌توان گفت فرآیند خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده شامل دو ثابت زمانی می‌باشد. وجود دو حلقه در منحنی‌های نایکوئیست نیز این موضوع را اثبات می کند. ثابت زمانی اول مرتبط با فرکانس‌های بالا و مربوط به فصل مشترک پوشش ـ الکترولیت، و ثابت زمانی دوم مرتبط با فرکانس‌های پایین و بیانگر شرایط فصل مشترک زیرلایه ـ الکترولیت می باشد . در حالی که برای نمونه بدون پوشش وجود یک ثابت زمانی در فرکانس‌های پایین بیانگر فرآیند خوردگی زیرلایه است [۳۳].

وجود قله در فرکانس های بالا در نمودارهای زاویه فاز مربوط به نمونه‌های پوشش دار مؤید این مطلب است که پوشش فسفاته حتی در زمان‌های طولانی نیز نقش محافظت کنندگی خود را به خوبی انجام داده است. مدول امپدانس از منحنی‌های بد قابل اندازه گیری است. بالاتر بودن مدول امپدانس در فرکانس‌های پایین بیانگر بهتر بودن خواص حفاظتی پوشش می باشد. از آنجایی که مدول امپدانس برای پوشش تشکیل شده در دمای ۹۰°C نسبت به سایر پوشش‌ها مقدار بالاتری دارد می‌توان گفت در این دما پوشش در برابر محیط



شکل ۵ ـ منحنی های بد و بد ـ فاز فولاد Scm420H بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C در محلول NaCl ۳/۵ ٪ در زمان‌های متفاوت غوطه وری الف) ۱ ساعت، ب) ۲۴ ساعت، ج) ۴۸ ساعت و د) ۱۶۸ ساعت

خورنده مقاومت بیشتری از خود نشان می دهد. کاهش قطر نیم دایره‌های نمونه‌های مختلف در نمودارهای نایکوئیست با افزایش زمان غوطه وری بیانگر افزایش سرعت خورگی می باشد.شباهت شکل منحنی‌های نایکوئیست علیرغم اندازه متفاوت آنها بیانگر این موضوع است که فرآیند خوردگی این پوشش‌ها مکانیزم یکسانی دارند. برای بررسی بهتر عملکرد پوشش، نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی توسط مدار معادل پیشنهاد شده فیت شده اند. این مدارها در شکل ۶ – الف و ۶ – ب به ترتیب برای نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار آورده شده اند. با توجه به مدار معادل الکتریکی (شکل ۶) R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار فولاد زیر لایه، R_{coat} مقاومت پوشش در برابر نفوذ محلول از طریق نواقص و تخلخل‌های موجود در پوشش و CPEcoat ظرفیت پوشش و CPEdl ظرفیت لایه مضاعف است. که در اینجا جهت دستیابی به یک شبیه‌سازی رضایت بخش داده های امپدانس، عنصر فاز ثابت جایگزین خازن ساده شده است. مهمترین توجیه این موضوع وجود زبری میکروسکوپی در الکترودها و در نتیجه توزیع غیر یکنواخت مقاومت محلول و ظرفیت خازنی لایه مضاعف می‌باشد [۳۴]. امپدانس عنصر فاز ثابت از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$Z_{CPE}=1/Y_0(j\omega)^n \quad (۱)$$

که در آن ω فرکانس زاویه ای بر حسب رادیان بر ثانیه، Y_0 ادمیتانس و رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی داشته و n نیز به زبری سطح نسبت داده می شود. مقدار n می تواند بین صفر و یک تغییر کند و هر چه این مقدار به یک نزدیک تر باشد، رفتار عنصر فاز ثابت به رفتار یک خازن ایده آل نزدیک تر می شود. همچنین افزایش پارامتر n می‌تواند به زبری سطح نسبت داده شود [۳۵]. انحراف شکل منحنی‌های نایکوئیست از حالت نیم دایره نشان دهنده زبری و غیر یکنواختی سطح در حین فرآیند خوردگی است [۳۶]. از آنجایی که در حالتی که مقدار n کمتر از یک است Y_0 نمی تواند بیانگر ظرفیت باشد، برای دستیابی به توزیع یکنواخت ثابت های زمانی، پاسخ امپدانس به صورت ظرفیت مؤثر(C_{eff}) بر طبق رابطه ۴ ارائه شده است [۳۷].

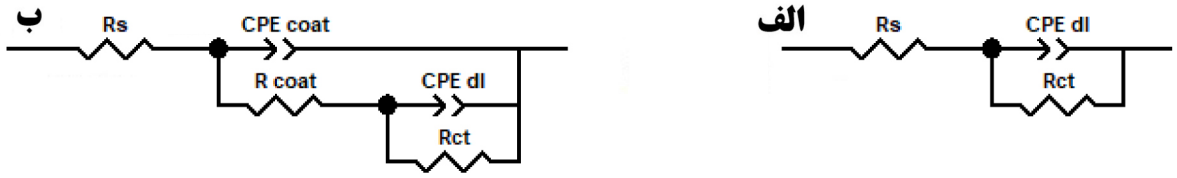
$$C_{eff} = Y_o^{1/n} R_{eff}^{1-n/n} \quad (۴)$$

که در اینجا R_{eff} مقاومت مؤثر می‌باشد.

نتایج حاصل از فیت کردن منحنی‌های نایکوئیست نمونه‌های مختلف توسط نرم افزار Zview و همچنین مقادیر C_{eff} بدست آمده برای لایه مضاعف و پوشش از رابطه ۴ در جدول ۵ آورده شده است.

با توجه به اینکه مقاومت پلاریزاسیون مجموع مقاومت انتقال بار (R_{ct}) و مقاومت پوشش (R_{coat}) است در نتیجه پوشش تشکیل شده در دمای ۹۰°C مقاومت پلاریزاسیون بالاتر و بالطبع مقاومت به خوردگی بالاتری را از خود نشان می‌دهد. مقاومت انتقال بار پارامتری مناسب جهت ارزیابی خوردگی زیر پوشش است و متناسب با چسبندگی پوشش به زیر لایه است [۲۷ , ۳۸]. بنابراین بالاتر بودن مقاومت انتقال بار در دمای ۹۰°C نسبت به دماهای ۸۵°C و ۹۵°C حاکی از کمتر بودن سطوح فعال بر روی پوشش و انسجام بیشتر بین پوشش و زیر لایه در این دما است. برای همه نمونه ها با افزایش زمان غوطه وری مقاومت پوشش کاهش می یابد که دلیل این امر نفوذ الکترولیت به داخل پوشش است. با نفوذ الکترولیت به داخل پوشش، واکنش های آندی و کاتدی بر روی سطح زیر لایه راحت تر رخ می دهند و منجر به افزایش میزان خوردگی می گردند [۳۷]. لو و همکارانش نشان دادند ظرفیت پوشش متناسب با میزان نفوذپذیری آن است [۳۹]. بنابراین مقادیر بالاتر CPEcoat بیانگر وجود تخلخل بیشتر در پوشش است. پوشش تشکیل شده در دمای ۹۰°C، مقدار کمتری نسبت به سایر پوشش ها دارد. در نتیجه این پوشش متراکم تر و دارای تخلخل کمتری می باشد و نفوذ محلول به داخل آن مشکل تر است. علاوه بر این ظرفیت لایه مضاعف برای پوشش مذکور کمترین مقدار ممکن است که این امر بیانگر کاهش نفوذ محلول به فصل مشترک فلز/پوشش به دلیل کاهش سطح در معرض محیط خورنده است [۴۰].

تغییرات پتانسیل نمونه های مختلف آزمایش در مدت زمان ۱۶۸ ساعت غوطه وری در محلول کلرید سدیم ۳/۵ ٪ در شکل ۷ آورده شده است. تغییرات پتانسیل بر حسب زمان معمولاً جهت بررسی پایداری شیمیایی و رفتار خوردگی فیلم های سطحی استفاده می شود. تغییرات پتانسیل بر حسب زمان برای نمونه بدون پوشش نشان دهنده دو مرحله مختلف می باشد. در ابتدای غوطه وری به دلیل تشکیل فیلم های سطحی بر روی فولاد پتانسیل افزایش می یابد. پس از این مرحله به دلیل تخریب این فیلم ها پتانسیل به سرعت افت می کند و خوردگی موضعی رخ می‌دهد. تغییرات پتانسیل در مدت زمان غوطه وری مربوط به نمونه‌های پوشش دار مشابه هم می‌باشد و شامل سه مرحله می‌باشد. در شروع غوطه‌وری، الکترولیت از طریق میکرو ترک‌های موجود در پوشش به زیر لایه نفوذ می کند در نتیجه این امر پتانسیل سطح به دلیل تشکیل محصولات خوردگی سریعاً افزایش می‌یابد. در ادامه فرآیند

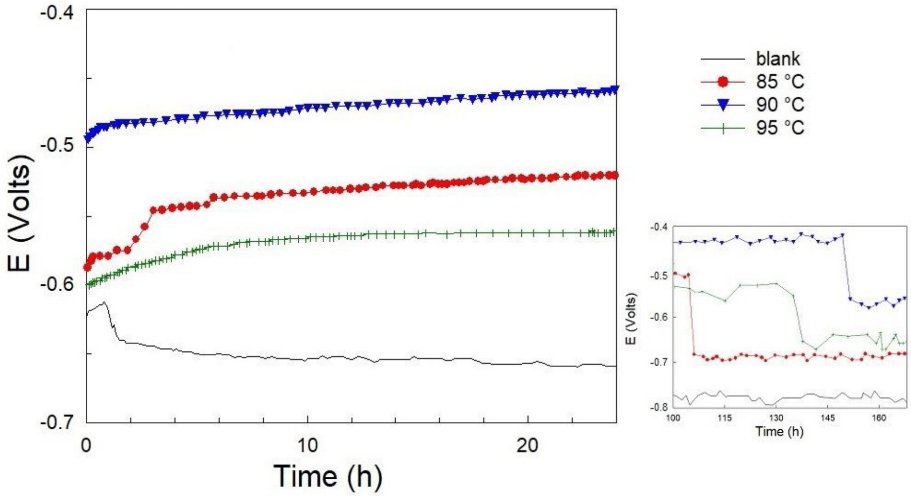


شکل ۶ ـ مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای نمونه بدون پوشش (الف) و نمونه‌های پوشش داده شده (ب)

سرعت افزایش پتانسیل کندتر می‌شود که می تواند به دلیل رقابت بین فرآیندهای ترمیم و انحلال پوشش باشد. در انتهای زمان غوطه‌وری نیز تخریب پوشش منجر به افت سریع پتانسیل می گردد. پتانسیل پوشش تشکیل شده در دمای ۹۰°C در کل زمان غوطه وری مثبت‌تر از سایر نمونه‌ها است که این موضوع به خاصیت محافظت کنندگی بهتر پوشش در این دما نسبت داده می‌شود.

جدول ۵ ـ داده های الکتروشیمیایی حاصل از آزمون امپدانس فولاد Scm420H بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C در محلول NaCl ٪ ۳/۵ در زمان های متفاوت غوطه وری

نمونه	زمان (ساعت)	R_s (±10) $\Omega.Cm^2$	R_{coat} (±10) $\Omega.Cm^2$	$Y_0(\pm10^{-3})$ $\Omega^{-1}cm^{-2}S^n$	n ($\pm10^{-2}$)	$Ceff_{coat}$ ($\pm10^{-3}$) $F.Cm^{-2}$	R_{ct} (±10) $\Omega.Cm^2$	$Y_0(\pm10^{-3})$ $\Omega^{-1}cm^{-2}S^n$	n ($\pm10^{-2}$)	$Ceff_{dl}$ ($\pm10^{-3}$) $F.Cm^{-2}$
نمونه بدون پوشش	۱	۷/۱۸۹	–	–	–	–	۲۷۲۱	۰/۰۰۵۵	۰/۹۰۵	۲/۱۶۷E-۵
	۲۴	۹/۱۵	–	–	–	–	۲۶۸۳	۰/۰۰۱۵۳	۰/۷۸	۶/۷۳۸E-۵
	۴۸	۱۰/۰۷	–	–	–	–	۱۳۲۲	۰/۰۰۳۵۷	۰/۷۱۸	۰/۰۰۰۱۹۱
	۱۶۸	۱۱/۵	–	–	–	–	۹۷۵/۷	۰/۰۰۰۷۹	۰/۷۲۸	۸/۰۲۲E-۵
نمونه پوشش داده شده در دمای ۸۵°C	۱	۲/۱۸۵	۹۳۰	۶/۵۴۸-۵	۰/۸۷۲	۱/۷۸۳E-۵	۸۷۰۵	۰/۰۰۰۱۳۶	۰/۷۴	۴/۲۷E-۵
	۲۴	۲۲/۸۲	۸۷۸	۰/۰۰۰۱۱۷	۰/۷۷۶	۲/۰۹E-۵	۵۴۹۷	۰/۰۰۰۱۰۶	۰/۷۴۱	۴/۴۷۴E-۵
	۴۸	۴/۷۸۴	۸۳۱	۷/۰۶۶E-۵	۰/۸۶۴	۲/۰۱E-۵	۵۴۴۶	۶/۶۸۳E-۵	۰/۷۵۹	۲/۶۳۷E-۵
	۱۶۸	۱۳/۴۵	۳۱۳	۰/۰۰۰۳	۰/۶۹	۲/۴۵۱E-۵	۵۱۲۱	۰/۰۰۰۹۸۵	۰/۸۴	۴/۷۳۸E-۵
نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۰°C	۱	۴/۱	۱۳۶۶	۳/۶۳E-۵	۰/۸۶۷	۹/۳۸۶E-۶	۲۳۱۰۰	۳/۸E-۵	۰/۸	۱/۶۸۷E-۵
	۲۴	۳/۸۹	۱۲۸۰	۴/۸۱۹E-۵	۰/۸۴۸	۱/۰۳۳E-۵	۱۰۸۵۰	۴/۹۱E-۵	۰/۸۱۶	۲/۱۴۷E-۵
	۴۸	۶/۸	۱۱۹۵	۰/۰۰۰۲۰۷	۰/۶۹۵	۱/۱۵۷E-۵	۹۸۱۶	۹/۸۰۸E-۵	۰/۸۳۱	۶/۲۶E-۵
	۱۶۸	۱۶/۳۲	۱۰۵۸	۵/۴۲E-۵	۰/۸۸۵	۲/۱۶۹E-۵	۵۱۱۹	۰/۰۰۰۱۰۲	۰/۷۵	۴/۵۸۹E-۵
نمونه پوشش داده شده در دمای ۹۵°C	۱	۵/۴۹۵	۴۰۵/۷	۷/۰۸۵E-۵	۰/۸۲	۲/۲۵E-۵	۵۱۹۴	۰/۰۰۰۱۵۶	۰/۷۵۲	۴/۹۵۳E-۵
	۲۴	۲/۹۰۳	۳۴۵/۶	۰/۰۰۰۲۱	۰/۸۰۹	۳/۶۴۸E-۵	۴۹۳۳	۰/۰۰۰۱۴۵	۰/۸۷۹	۹/۵۳۳E-۵
	۴۸	۱۷/۵	۳۳۶/۳	۰/۰۰۰۲۸۶	۰/۷۴	۴/۲۶۲E-۵	۴۱۵۰	۰/۰۰۰۱۱۷	۰/۸۷	۶/۳۳۷E-۵
	۱۶۸	۶/۵۶۶	۲۹۴/۳	۰/۰۰۰۳۷۱	۰/۷۴۲	۴/۵۵۷E-۵	۱۵۶۶	۰/۰۰۰۲۵۶	۰/۷۶۵	۱/۲۵۳E-۴



شکل ۷ ـ تغییرات پتانسیل بر حسب زمان غوطه وری برای فولاد Scm420H پوشش داده شده در سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C در محلول NaCl ٪ ۳/۵

نتیجه گیری

فولاد آلیاژی SCM420H توسط پوشش فسفاته منگنز پوشش داده شد. تاثیر سه دمای ۸۵، ۹۰ و ۹۵°C بر مورفولوژی، چسبندگی، یکنواختی پوشش ها و مقاومت به خوردگی بررسی شد و نتایج زیر بدست آمد.

۱) رسوب فسفاته منگنز بدست آمده در حمام با دمای ۹۰°C یکنواخت بوده و هیچ گونه ترک و تخلخلی در آن وجود نداشت.

۲) نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم ۳/۵ ٪ نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای ۹۰°C کمترین جریان خوردگی (۱/۰۲ μA) را در مقایسه با نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای ۸۵°C (۵/۴۷ μA) و نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای ۹۵°C (۸/۰۸۴ μA) دارد.

۳) نتایج طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی NaCl ۳/۵ ٪ نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای ۹۰°C در تمامی زمان های غوطه وری بیشترین مقاومت پلاریزاسیون و کمترین ظرفیت مؤثر پوشش را در مقایسه با نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای ۸۵°C و نمونه پوشش داده شده در حمام با دمای ۹۵°C دارد.

مراجع

[1] M. R. Dayyari, A. Amadeh, and S. Sadreddini, “Application of magnesium phosphate coating on low carbon steel via electrochemical cathodic method and investigation of its corrosion resistance,” Journal of Alloys and compounds, Vol. 647, 2015, Pp. 956- 958.

[2] C. C. Jiang, G. Y. Xiao, X. Zhang, R. F. Zhu, and Y. p. Lu, “Formation and corrosion resistance of a phosphate chemical conversion coating on medium carbon low alloy steel,” New Journal of Chemistry, Vol. 40, 2016, Pp. 1347- 1353.

[3] B. Ramezanzadeh, H. Vakili, and R. Amini, “Improved performance of cerium conversion coatings on steel with zinc phosphate post-treatment,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 30, 2015, Pp. 225- 233.

[4] H. Verbruggen, K. Baert, H. Terryn, and I. D. Graeve, “ Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution,” Surface and Coatings Technology, Vol. 361, 2019, Pp. 280- 291.

[5] Y. Totik, “The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments,” Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 2711- 2717.

[6] H-J. Kim, “Variation of phosphatability with chemical composition and surface roughness of steel sheet,” Surface Engineering, Vol. 14, 1998, Pp. 265-267.

[7] Ph. Hivart, B. Hauw, J. Crapon, and J. P. Bricout, “Annealing improvement of tribological properties of manganese phosphate coatings,” Wear, Vol. 219, 1998, Pp. 195-204.

[8] V. F. C. Lins, G. F. A. Reis, C. R. Araujo, and T. Matencio, “Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels,” Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, Pp. 2875-2884.

[9] J. Creus, H. Mazille, and H. Idrissi, “Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques,” Surface Coating and Technology, Vol. 130, 2000, Pp. 224-232.

[10] P. Banczek, P. R. P. Rodrigues, and I. Costa, “Evaluation of porosity and discontinuities in zinc phosphate coating by means of Voltametric Anodic Dissolution(VAD).” Surface and Coatings Technology, Vol. 203, 2009, Pp. 1213–1219.

[11] N. V. Phuong, K. H. Lee, D. Chang, and S. Moon, “Effects of zn2+ concentration and pH on the zinc phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy,” Corrosion Science, Vol. 74, 2013, Pp. 314–322.

[12] L. Lazzarotto, C. Marechal, L. Dubar, A. Dubois, and J. Oudin, ‘‘The effects of processing bath parameters on the quality and performance of zinc phosphate stearate coatings,’’ Surface and Coatings Technology, Vol. 122, 1999, Pp. 94–100.

[13] A. S. Akhtar, K. C. Wong, and 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,’’ Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, Pp. 493–501.

[14] B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, and X. R. Nóvoa, “Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties, ” Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 737, 2015, Pp. 174-183.

[15] K. Abdalla, A. Rahmat, and A. Azizan, “The effect of pH on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance on mild steel,” Advanced Materials Research, Vol. 626, 2013, Pp. 569-574.

[16] S. Yingchao, G. Yunting, H. Zilong, Z. Zhihui, L. Guangyu, L. Jianshe, and R. Luquan, “Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversioncoating on magnesium alloy,” Surface and Coatings Technology, Vol. 37, 2016, Pp. 99-108.

[17] J. Chen, Y. Song, D. Shan, and E. Han, “In situ growth process of Mg–Al hydrotalcite conversion film on AZ31 Mg alloy,” Journal of Materials Science & Technology, Vol. 31, 2015, Pp. 384-390.

[18] F. Abbasi, and A. A. Sarabi, “Electrochemical properties of phosphate coating on AZ31magnesium alloy: effect of phosphating process parameters,” Corrosion, Vol. 68, 2012, Pp. 835-843.

[19] M. Fouladi, and A. Amadeh, “Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion Behavior of magnesium phosphate coating,” ElectrochimicaActa, Vol. 106, 2013, Pp. 1-12.

[20] Ch-Mi. Wang, H-Ch. Liau, and W-Ta. Tsai, “Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating,” Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 2994–3001.

[21] V. Asadi, I. Danaee, H. Eskandari, and S. Nikmanesh, “Electrochemical studies on corrosion resistance of phosphate chemical conversion coatings on low carbon steel API 5L grade B, ”Songklanakarin Journal of Science and Technology, Vol. 40, 2018, Pp. 147-1538.

[22] L. Fang, and L. Xie, “Study on the growth and corrosion resistance of manganese phosphate coatings on 30CrMnMoTi alloy steel,” Physics Procedia, Vol. 18, 2011, Pp. 227–233.

[23] F. Fang, and J. Jiang, “Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate,” Surface and Coatings Technology, Vol. 204, 2010, Pp. 2381–2385.

[24] T. Watanabe, Nano plating-microstructure formation theory of plated films and a database of plated films, First Edition, Elsevier, 2004.

[25] G. Y. Li, J. S. Lian, L. Y. Niu, Z. H. Jiang, and Q. Jiang, “Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy,” Surface and Coating Technology, Vol. 201, 2006, Pp. 1814-1820.

[26] S. Yagi, A. Sengoku, K. Kubota and E. Matsubara, “Surface modification of ACM522 mag-nesium alloy by plasma electrolytic oxidation in phosphate electrolyte,” Corrosion Science, Vol. 57, 2012, Pp. 74-80.

[27] X. J. Cui, M. T. Li, R. S. Yang, and Z. X. Yu, “Structure and properties of a duplex coatingcombining micro-arc oxidation and baking layer on AZ91D Mg alloy,” Applied Surface Science, Vol. 363, 2016, Pp. 91-100.

[28] M. Arthanareeswari, T. S. N. SankaraNarayanan, P. Kamaraj and M. Tamilselvi, “Influence of galvanic coupling on the formation of zinc phosphate coating,” Indian Journal of Chemical Technology, Vol. 17, 2010, Pp. 167-175.

[29] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, and H. Harrafi, "Phosphatation of iron powder metallurgical samples for corrosion protection," Journal of Iranian Chemical Society, Vol. 4, 2007, Pp. 72–77.

[30] S. Jaganathan, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, and S. Rajeswari, "Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment," Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2006, Pp. 6014-6021.

[31] S. Jegannathan, T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, and S. Rajeswari, "Evaluation of the corrosion resistance of phosphate coatings obtained by anodic electrochemical treatment," Progress in Organic Coatings, Vol. 57, 2006, Pp. 392-399.

[32] H. Y. Su, and C-S. Lin, "Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on Electrogalvanized steel sheet," Corrosion Science, Vol. 83, 2014, Pp. 137-146.

[33] E. Abedi Esfahani, H. Salimijazi, M. A. Golozar, J. Mostaghimi, and L. Pershin, "Study of Corrosion Behaviour of Arc Sprayed Aluminium Coating on Mild Steel, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 21, 2012, Pp. 1195-1202.

[34] A. C. Murariu, N. Plesu, I. A. Perianu, and M. TL. Mihali, "Investigations on corrosion behaviour of WC−CrC−Ni coatings deposited by HVOF thermal spraying process," International Journal of Electrochemical Science, Vol. 12, 2017, Pp. 1535-1549.

[35] L.Onyeji, S. Mohammed, and G. Kale, "Electrochemical response of micro-alloyed steel under potentiostatic polarization in CO2 saturated brine," Corrosion Science, Vol. 138, 2018, Pp. 146-153.

[36] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, and M. Christov, "Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives," Langmuir, Vol. 12, 1996, Pp. 2083-2089.

[37] B. Ramezanzadeh, and M. M. Attar, "Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles," Materials Chemistry and Physics, Vol. 130, 2011, Pp. 1208-1219.

[38] F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, E. Angelini, and G. Lunazzi, "EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry," Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 15, 2011, Pp. 703-709.

[39] H. Lu, S. Zhang, W. Li, Y. Cui, and T. Yang, "Synthesis of graphene oxide-Based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution," ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 9, 2017, Pp. 4034-4043.

[40] I. Danaee, M. Gholami, M. Rashvand Avei, and M. H. Maddahy, "Quantum chemical and experimental investigations on inhibitory behavior of amino–iminotautomeric equilibrium of 2-aminobenzothiazole on steel corrosion in H2SO4 solution," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 26, 2015, Pp. 81-94.