فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۲، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۴۰۲

بررسی غلظت ترکیبات حاوی اسید و نیترات/نیتریت در بهینه‌سازی ترکیب حمام فسفاته روی–نیکل–منگنز

نوع مقاله: علمی پژوهشی

غلامرضا خلج[۱]، ابوالحسن نجفی[۱]*، عادل حیدریان[۲]

[۱] دانشکده فنی و مهندسی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

[۲] دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* ab_najafi@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ اسفند ۱۴۰۲

پذیرش: ۲۶ اسفند ۱۴۰۲

صفحه ۱ تا صفحه ۱۹

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

کلیدواژه:

پوشش فسفاته، سه‌کاتیونی، روی، نیکل، منگنز، مقاومت خوردگی، چسبندگی رنگ.

چکیده:

پوشش‌های فسفاته از جمله پوشش‌های حفاظتی هستند که جهت افزایش چسبندگی رنگ، افزایش مقاومت به خوردگی و به همراه روغن جهت ایجاد مقاومت به سایش و تسهیل در شکل‌پذیری قطعات به‌کار می‌روند. امروزه در صنایع مختلف با به‌کار بردن پوشش‌های فسفاته چند کاتیونی سعی می‌شود تا خواص حاصل بهبود یابد. در این تحقیق غلظت سازنده‌های حمام فسفاته (ترکیبات حاوی اسید و ترکیبات حاوی نیترات و نیتریت)، اثر دما و زمان غوطه‌وری و اثر pH بر خواص پوششی و ریزساختاری ترکیبات سه‌جزیی روی–نیکل–منگنز بررسی شد. پوشش‌های ایجاد شده با اندازه‌گیری تاثیر ماده فعال‌سازی سطح در حمام فعال‌سازی، نسبت اسیدیته کل به آزاد محلول، بررسی وزن واحد سطح پوشش، ضخامت، دانیسته ظاهری، یکنواختی و ساختار میکروسکوپی پوشش، مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که حمام فعال‌سازی با ترکیب پایه فسفات تیتانیم با غلظت g/lit ۱، زمان ۳ دقیقه در دمای ^{o}C ۴۰-۳۵ بهینه شد. ترکیب بهینه حمام فسفاته شامل ml/lit ۱۰ اسید فسفریک، ml/lit ۲ اسید نیتریک، g/lit ۰/۱۸ نیتریت سدیم، g/lit ۰/۸ نیترات سدیم، g/lit ۰/۵ فلورید سدیم و g/lit ۰/۳ ماده فعال‌ساز است. شرایط عملیاتی بهینه حمام در دمای ^{o}C ۵۵، زمان ۸ دقیقه و pH بین ۲/۹ تا ۳/۱ حاصل شد. الگوی پراش اشعه X نشان داد که فازهای حاوی ترکیبات فسفاته جهت پوشش بر روی زیرلایه به طور موفق‌آمیزی تشکیل شده است .تصویر ریزساختاری همراه با الگوی EDS از پوشش نشان می‌دهد که عناصر روی–نیکل–منگنز اتصال کافی جهت استفاده بهینه در صنایع درگیر با محیط‌های خورنده خواهند داشت.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1402.0.0.10.1

۱– مقدمه

پوشش‌های فسفاته در قدیم شامل فسفات روی، آهن و منگنز بود. در سال‌های اخیر برای بهینه‌سازی پوشش فسفاته از ترکیبات نیکل، منگنز و کلسیم به همراه روی به‌صورت پوشش‌های فسفاته چندکاتیونی استفاده شده، که دارای سطحی صاف و مناسب برای زیرلایه رنگ است [۱، ۲]. از

طرف دیگر به علت استفاده از ترکیبات نیکل و منگنز مقاومت به خوردگی پوشش نیز افزایش یافت. حمام فسفاته‌کاری چندکاتیونی، از اسید فسفریک، ترکیبات روی، نیکل، منگنز، کلسیم و ترکیبات شتاب‌دهنده تشکیل شده است [۵-۳]. در سال‌های اخیر برای بهینه‌سازی پوشش‌های فسفاته و افزایش خواص مفید آن، از ترکیبات نیکل، منگنز و کلسیم به همراه روی به صورت فسفات‌های دو یا چندکاتیونی (روی- نیکل، روی- نیکل- منگنز) استفاده می‌شود [۶-۱۰]. عوامل زیادی همچون افزایش مقدار کربن فولاد پایه، افزایش مقدار آهن پوشش، حضور یون‌های فلزات سنگین در محلول‌های فسفاته و یا اسیدشویی فلز پایه قبل از فسفاته‌کاری، می‌توانند برای تیره‌تر شدن رنگ پوشش موثر واقع شوند. پوشش‌های فسفاته ممکن است توسط اسپری، غوطه‌وری و یا ترکیبی از این دو ایجاد شوند. کاربرد این پوشش‌ها در مواردی همچون زیرلایه‌ی رنگ و یا روغن، کمک به شکل‌دهی سرد، کشش سیم و لوله، افزایش مقاومت به سایشی، ضدزنگ و ... است [۱].

معرفی حمام فسفاته‌کاری کم-روی اصلاح شده با منگنز و نیکل مهم‌ترین اصلاح در زمینه‌ی پوشش‌های فسفاته به منظور زیرلایه‌ی پوشش الکتروفورتیک است [۱۱]. حضور نیکل و یا منگنز مزایای مختلفی دارد. اگر چه حضور آن‌ها باعث کاهش وزن پوشش می‌شود اما تشکیل بلورها در حضور آن‌ها سریع‌تر بوده و اندازه‌ی بلورهای فسفات روی به‌دست آمده از این حمام‌ها ریزتر است. ثابت شده است که یون‌های این فلزات سنگین در تشکیل پوشش بلوری شرکت کرده و موجب ریز شدن بلورها می‌شود و این خاصیت آن‌ها با افزایش غلظت افزایش می‌یابد [۱۲]. همچنین گزارش شده است که یون‌های منگنز در جوانه‌زنی بلورها تاثیر بیش‌تری نسبت به نیکل دارد [۱۳]. علاوه بر این حضور منگنز به‌طور قابل توجهی مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل از فرآیند فسفاته‌کاری روی-کم را افزایش می‌دهد. افزودن یون‌های منگنز سرعت تشکیل پوشش فسفاته را نیز زیاد می‌کند از این رو می‌توان دمای فسفاته‌کاری را نیز کاهش داد. از طرفی با اضافه کردن منگنز به حمام‌های روی حاوی نیکل، می‌توان درصد نیکل را در پوشش کاهش داد [۱۴، ۱۵]. چون در لایه‌ی مرزی رقابتی بین نیکل و منگنز برای قرارگیری در پوشش ایجاد می‌شود. همچنین منگنز به‌طور قابل توجهی ارزان‌تر از نیکل است. بنابراین روش فسفاته‌ی سه‌کاتیونی روشی اقتصادی‌تر محسوب می‌شود. حمام فسفاته‌ی سه‌کاتیونی شامل اسید فسفریک، ترکیبات روی، نیکل و منگنز، تسریع‌کننده‌ها و ترکیبات ترکننده هستند. ترکیبات روی شامل اکسید روی، نیترات روی و یا کربنات روی هستند. ترکیبات منگنز شامل اکسید منگنز، نیترات منگنز و کربنات منگنز بوده و ترکیبات نیکل شامل اکسید نیکل، نیترات نیکل و سولفات نیکل است. تسریع‌کننده‌ها حاوی نیتریت سدیم، کلرات سدیم و پراکسید هیدروژن است. ترکننده نیز شامل الکل، گلیسیرین، فلورید کربن و فلورید آمونیوم است. pH ترجیحاً در محدوده‌ی ۳/۵-۲/۵ است [۱۶].

حضور یون‌های منگنز و نیکل در حمام‌های فسفاته چندین نتیجه را موجب می‌شود از جمله کاهش وزن پوشش، زودتر ظاهر شدن ساختار بلوری و ظریف‌شدن اندازه بلورها، که علت آن ورود یون‌های فلزات سنگین به داخل ساختار بلوری است. همچنین گزارش شده است که یون‌های منگنز بیش‌تر از یون‌های نیکل در جوانه‌زنی بلور موثر هستند. به هر حال اگر

درصد منگنز از یک حد مشخصی تجاوز کند، امکان کاهش مقاومت به خوردگی وجود دارد [۱۷]. پیشرفت تکنیک‌های آنالیز نشان می‌دهد که منگنز منجر به پخش شدن پوشش بر سطح می‌شود در حالی‌که نیکل باعث متمرکز شدن پوشش می‌شود، اما حضور هر دو یون به‌صورت همزمان باعث بهینه شدن کیفیت پوشش می‌گردد. همچنین لازم به ذکر است که نتایج محققان در مورد وزن واحد سطح یکسان نیست. لینس و همکارانش به این نتیجه رسیدند که ورود منگنز و نیکل در پوشش فسفاته باعث افزایش وزن پوشش می‌شود [۱۸]. از خصوصیات دیگر پوشش‌های فسفاته سه‌کاتیونی روی- نیکل- منگنز، یکنواخت بودن پوشش از لحاظ وزن فشرده و ریزبلوری بودن آن و رنگ خاکستری روشن است که پایه بسیار مناسبی برای کلیه رنگ‌ها (پودری، الکترواستاتیکی و ...) است و به نحو احسن به تست‌های رنگ و خوردگی جواب می‌دهد [۲۲-۱۹].

با توجه به مروری بر منابع، نوآوری تحقیق بهینه‌سازی ترکیب حمام پوشش فسفاته با مقدار کم فلز روی است که در دماهای نسبتاً پایین (کم‌تر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد)، در مدت زمان کم و حداقل غلظت مواد شیمیایی آلوده‌کننده‌ی محیط زیست ایجاد شده و علاوه بر ساختار بلوری ریز و یکنواخت، مقاومت به خوردگی و چسبندگی رنگ مناسبی نیز داشته باشد. بنابراین، هدف از انجام این تحقیق بهینه‌سازی حمامی برای ایجاد پوشش فسفاته‌ی سه‌کاتیونی روی- نیکل- منگنز بر روی فولاد 41Cr4 و بررسی خواص پوشش حاصل است.

۲- مواد و روش تحقیق

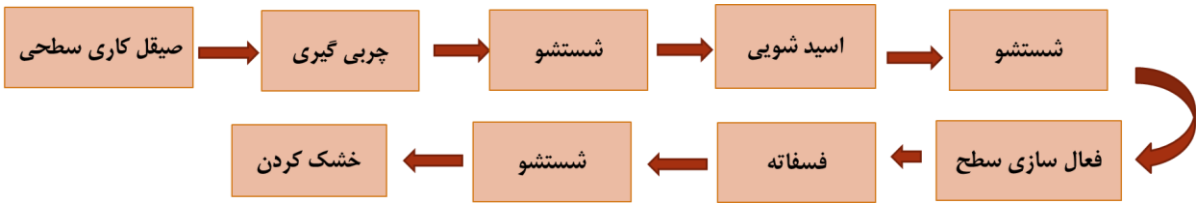
در این مطالعه از فولاد 41Cr4 به‌عنوان زیرلایه پوشش استفاده شد ترکیب شیمیایی مورد مطالعه فولاد 41Cr4 با دستگاه کوانتومتر آنالیز شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

نمونه‌های مورد مطالعه ازجنس فولاد 41Cr4 با ابعاد ۵۰ ×۲۰× ۴ میلی‌متر انتخاب شد. برای راحت کار کردن انجام عملیات به روش غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول فسفاته‌کاری، در قسمت بالای سطح نمونه‌ها یک سوراخ به قطر ۳ میلی‌متر ایجاد شد تا با عبور دادن یک سیم فلزی، گذاشتن در حمام فسفاته و حمل و نقل آن‌ها راحت‌تر شود. ابتدا نمونه‌ها تحت فرآیند سنگ‌زنی و سنباده‌زنی قرار گرفت تا اکسیدهای موجود در سطح به‌صورت مکانیکی برداشته شود و از طرفی نقاط لازم برای جوانه‌زنی پوشش فسفاته زیادتر شود. روندنمای فرایندهای مورد استفاده در آماده‌سازی و پوشش قطعات در شکل ۱ آورده شده است.

پس از آماده‌سازی مکانیکی، نمونه‌ها در محلول استون به مدت ۱ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک و سپس در چربی‌گیر صنعتی به مدت ۵ دقیقه، چربی‌گیری شد. پس از چربی‌گیری، قطعات توسط آب مقطر به مدت ۳۰ ثانیه شستشو داده شد. سپس نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک ٪۲۵ اسیدشویی شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد 41cr4 به عنوان زیرلایه برای فسفاته‌کاری

عنصر	C	Si	Mn	P
درصد وزنی	۰/۴۶۲	۰/۱۳۱	۰/۷۴۸	۰/۰۰۹۳
عنصر	Cr	Mo	Ni	Al
درصد وزنی	۰/۹۸	۰/۰۰۳۸	۰/۰۷۶	۰/۰۰۲۴



شکل ۱- روندنمای فرایندهای مورد استفاده در آماده‌سازی و پوشش قطعات

به این ترتیب که بعد از چربی‌گیری با آب شستشو داده شده سپس به مدت ۳ دقیقه اسیدشویی شد. قطعات پس از اسیدشویی توسط آب مقطر به مدت ۳۰ ثانیه شستشو داده شد. برای فعال‌سازی سطح در دمای محیط از محلول حاوی ترکیب فسفات تیتانیم (با نام تجاری Fixodine50) با غلظت ۱ g/Lit در آب مقطر، با زمان غوطه‌وری به مدت ۳ دقیقه استفاده شد. مقدار pH محلول فعال‌سازی نیز حدود ۱۱-۹ و دمای کاری ۳۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد بود. پس از خارج‌سازی نمونه‌ها از محلول فعال‌سازی، قبل از اینکه سطح آن‌ها خشک شود، در محلول فسفاته‌کاری غوطه‌ور شدند. جهت تهیه حمام بهینه فسفاته‌کاری، ابتدا اثر فعال‌سازی سطح مورد بررسی قرار گرفت. ماده فعال‌سازی سطح با قرارگیری بر سطح نمونه محل‌های جوانه‌زنی بلورهای فسفات را افزایش داده و باعث ریزشدن دانه‌ها می‌شود. نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی و شستشو، در محلول فعال‌کننده با غلظت‌های مختلف غوطه‌ور و تاثیر آن بر اندازه دانه‌ها و وزن پوشش بررسی شد (جدول ۲). لازم به ذکر است که، دما و زمان فعال‌سازی سطح، تاثیر چندانی بر وزن واحد سطح پوشش ندارد، لذا تنها به بررسی اثر غلظت فعال‌ساز بر خواص پوشش پرداخته شد.

ساخت محلول فسفاته روی- نیکل- منگنز

اصولاً یکی از دلایل استفاده از حمام‌های دو، سه و چندکاتیونی، کاهش دمای کاری حمام و استفاده از میزان روی کم در حمام است. یکی از اهداف این تحقیق فسفاته‌کاری در دمای پایین در مدت زمان مناسب و مقدار روی کم (حداکثر ۲ g/lit) است. برای ساخت محلول فسفاته‌کاری، ابتدا اکسید روی با ۱۲ میلی‌لیتر اسید فسفریک (۸۵٪) مخلوط شده و سپس در ۱۰۰میلی‌لیتر آب مقطر با یک همزن مغناطیسی هم‌زده شد، لازم به ذکر است که اکسید روی باید کاملاً در اسید رقیق حل شود. سپس مقدار مورد نیاز اسید نیتریک (۶۵٪) به محلول اضافه شده و در مرحله بعد سایر ترکیبات مورد نیاز حمام شامل نیترات نیکل، کربنات منگنز به آن اضافه شد. سایر ترکیبات، شامل تسریع‌کننده‌های نیترات و نیتریت سدیم، و فلورید سدیم در محلول فسفاته‌کاری، به حمام اضافه شد.

در فرآیند فسفاته‌کاری روی- نیکل- منگنز از بشرهای از جنس شیشه پیرکس برای نگهداری حمام فسفاته‌کاری استفاده شد. درحین فرآیند فسفاته‌کاری، بشر در داخل حمام آب گرم قرار گرفت تا دمای محلول فسفاته‌کاری در طول آزمایش به‌صورت یکنواخت و ثابت باقی بماند. با استفاده از یک دماسنج، دمای محلول با دقت ±۰/۱°C نگه داشته شد. پس از آماده‌سازی و فعال‌سازی سطح، نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فسفاته‌کاری غوطه‌ور شدند. اندازه‌گیری زمان با استفاده از یک ساعت و با دقت ۰/۱ ثانیه انجام شد. پس از پایان فسفاته‌کاری، نمونه‌ها از محلول خارج‌شده و با آب مقطر، طی دو مرحله (ابتدا ۱ دقیقه به‌صورت غوطه‌وری و سپس ۳۰ ثانیه اسپری) شستشو شده و خشک شدند. برای

خشک‌کردن نمونه‌ها از هوای گرم استفاده شده و در طول مدت خشک‌کردن از تماس دست با سطح نمونه اجتناب شد. خواص پوشش فسفاته نه تنها به شرایط سطح فلز، بلکه به پارامترهای فسفاته‌کاری نیز وابسته است. این پارامترها عبارتند از: نسبت اسیدی حمام، pH، دما و زمان عملیات. برای فسفاته‌کاری از یک محلول پایه استفاده شده است که در جدول ۲ ملاحظه می‌شود. پس از مشخص شدن شرایط سطح، غلظت‌های متغیر از عناصر سازنده حمام فسفاته‌کاری شامل اسید فسفریک، اسید نیتریک، تسریع‌کننده، فلوراید سدیم مورد آزمایش قرار گرفتند. بنابراین با غلظت‌های ثابت از اکسید روی، نیترات نیکل و کربنات منگنز آزمایش‌ها انجام شد. روند انجام بررسی‌ها جهت بهینه‌سازی محلول به تفصیل در ادامه آمده است. برای به‌دست آوردن غلظت بهینه از عناصر سازنده حمام از پارامترهایی مانند پوشش‌دهی کامل با وزن پوشش کم‌تر، یکنواختی و ظاهر مناسب، دانه‌بندی ریزتر و ... استفاده شد، زیرا کاربرد اصلی این پوشش به‌عنوان زیرلایه‌ای برای رنگ است. برای بررسی اثر اسید فسفریک بر خواص پوشش فسفاته، نمونه‌ها در حمام‌های شامل مقادیر مختلف اسید فسفریک (ml/lit ۸–۱۰–۱۲–۱۴–۱۶) پوشش داده شدند. با توجه به اندازه‌گیری نسبت اسیدیته کل به آزاد محلول، بررسی وزن واحد سطح پوشش، ضخامت، دانیسته ظاهری و یکنواختی پوشش (پوشش‌دهی کامل سطح)، غلظت بهینه اسید فسفریک در حمام فسفاته به‌دست آمد. در این قسمت سایر ترکیبات حمام ثابت و مطابق جدول ۲ است. برای بررسی اثر اسید نیتریک بر خواص پوشش فسفاته، با ثابت نگه‌داشتن سایر ترکیبات در جدول ۲، نمونه‌ها در حمام‌های شامل مقادیر مختلف اسید نیتریک (ml/lit ۱–۲–۳–۴–۵) پوشش داده شدند. به همین اثر نیتریت سدیم و نیترات سدیم به ترتیب در مقادیر g/lit ۰/۸–۰/۵–۰/۲–۰/۱۸–۰/۱ و ۱/۵–۱–۰/۸–۰/۵–۰/۲ بررسی شدند.

جدول ۲- ترکیب پایه فعال‌سازی سطح و حمام فسفاته روی- نیکل- منگنز

نوع ماده مصرفی	واحد	ترکیب پایه	مقادیر مورد بررسی
فعال‌ساز سطح	g/lit	۱	۰-۰/۵-۱-۱/۵-۲ (pH= ۹-۱۱)
ZnO	g/lit	۲	۲
$Ni(NO_3)_2$	g/lit	۴/۵۵	۴/۵۵
$MnCO_3$	g/lit	۴/۴۶	۴/۴۶
H_3PO_4	ml/lit	۱۲	۸-۱۰-۱۲-۱۴-۱۶
HNO_3	ml/lit	۲/۵	۱-۲-۳-۴-۵
$NaCO_2$	g/lit	۰/۵	۰/۸-۰/۵-۰/۲-۰/۱۸-۰/۱
$NaCO_3$	g/lit	۱	۱/۵-۱-۰/۸-۰/۵-۰/۲
NaF	g/lit	۰/۴	۱/۲-۱-۰/۸-۰/۵-۰/۳
Fixodine 50	g/lit	۰/۵	۱-۰/۵-۰/۳-۰/۱
دما	°C	۶۰	۴۵-۵۰-۵۵-۶۰-۶۵
زمان	min	۱۰	۲-۴-۶-۸-۱۰-۱۲
pH	-	۳	۲/۵-۲/۷-۲/۹-۳-۳/۱-۳/۲

اثر فلورید سدیم در حمام در مقادیر g/lit ۱/۲–۱–۰/۸–۰/۵–۰/۳ و اثر فسفات تیتانیم بر خواص پوشش فسفاته در مقدارهای g/lit ۱–۰/۵–۰/۳–۰/۱ بررسی شدند. در همه حمام‌ها دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۰ دقیقه و pH= ۳ تنظیم شد.

برای انجام مطالعات ریزساختار پوشش‌های فسفاته از میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] (SEM) Tescan مدل VEGA مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس[2] (EDX) استفاده شد. برای تعیین زبری سطح پوشش‌ها، از میکروسکوپ نیروی اتمی[3] (AFM) ساخت شرکت ترمومیکروسکوپ استفاده شد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس[4] (XRD) نمونه‌ها با استفاده از پراش‌سنج PW 3710 فیلیپس انجام شد. پارامترهای اندازه‌گیری به شرح زیر بود: تشعشع Cuκα (۵۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر)، سرعت ۰/۰۲ درجه بر ثانیه، محدوده ۱۰ تا ۷۰ درجه.

پس از ایجاد پوشش فسفاته بهینه بر سطح نمونه‌ها و خشک شدن کامل آن‌ها، برای بررسی آزمایشی پاشش نمک، یک لایه رنگ اکریلیک کوره‌ای زیتونی به روش اسپری، اعمال شد. سپس رنگ در داخل کوره در دمای ۱۸۰درجه سانتی‌گراد به مدت زمان زمان ۱۵ دقیقه، پخت شد. رنگ اعمالی با ضخامت ۳۰ تا ۵۰ میکرون بر نمونه‌های مورد آزمایش، قرار گرفت.

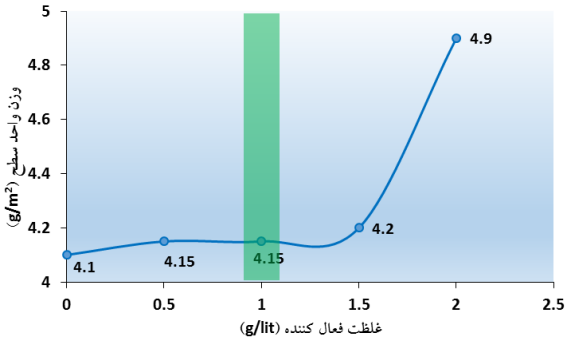
آزمایش پاشش نمک

برای مقایسه نمونه‌ها با و بدون پوشش فسفاته، پس از خشک کردن سطح نمونه‌ها، نمونه‌ها رنگ شدند. در نمونه‌های رنگ شده توسط کراس کاتر خراش‌های متقاطع (به صورت علامت ضربدر) ایجاد شد به نحوی که خراش ایجاد شده به سطح فولاد برسد. سپس آن‌ها در حمام مه نمکی (۵٪ NaCl) در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد، مطابق با استاندارد ASTM B117 قرار داده شدند و هر ۲۰ ساعت مورد بازدید قرار گرفته تا مشاهدات خوردگی ثبت گردد. پس از ۲۴۰ ساعت نمونه‌ها از دستگاه خارج شده و بعد از مشاهدات کلی، از حمام مه نمکی خارج شدند و از سطح نمونه‌ها عکس گرفته شد.

۳– نتایج و بحث

۳–۱– تاثیر ماده فعال‌سازی سطح بر خواص پوشش

شکل ۲ اثر تاثیر غلظت فعال‌کننده بر وزن واحد سطح پوشش را نشان می‌دهد.



شکل ۲– منحنی تغییرات وزن پوشش فسفاته نسبت به غلظت فعال‌ساز (دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۰ دقیقه و pH= ۳)

با توجه به تغییرات وزن واحد سطح پوشش و نیز مشاهدات میکروسکوپ نوری (شکل ۳) غلظت g/Lit ۱ به‌عنوان بهینه در نظر گرفته شد. با توجه به تصاویر میکروسکوپی نمونه بدون فعال‌ساز، فاقد پوشش مناسب است. افزایش غلظت ماده فعال‌ساز تا g/Lit ۱ به دلیل افزایش مراکز جوانه‌زنی بلورها

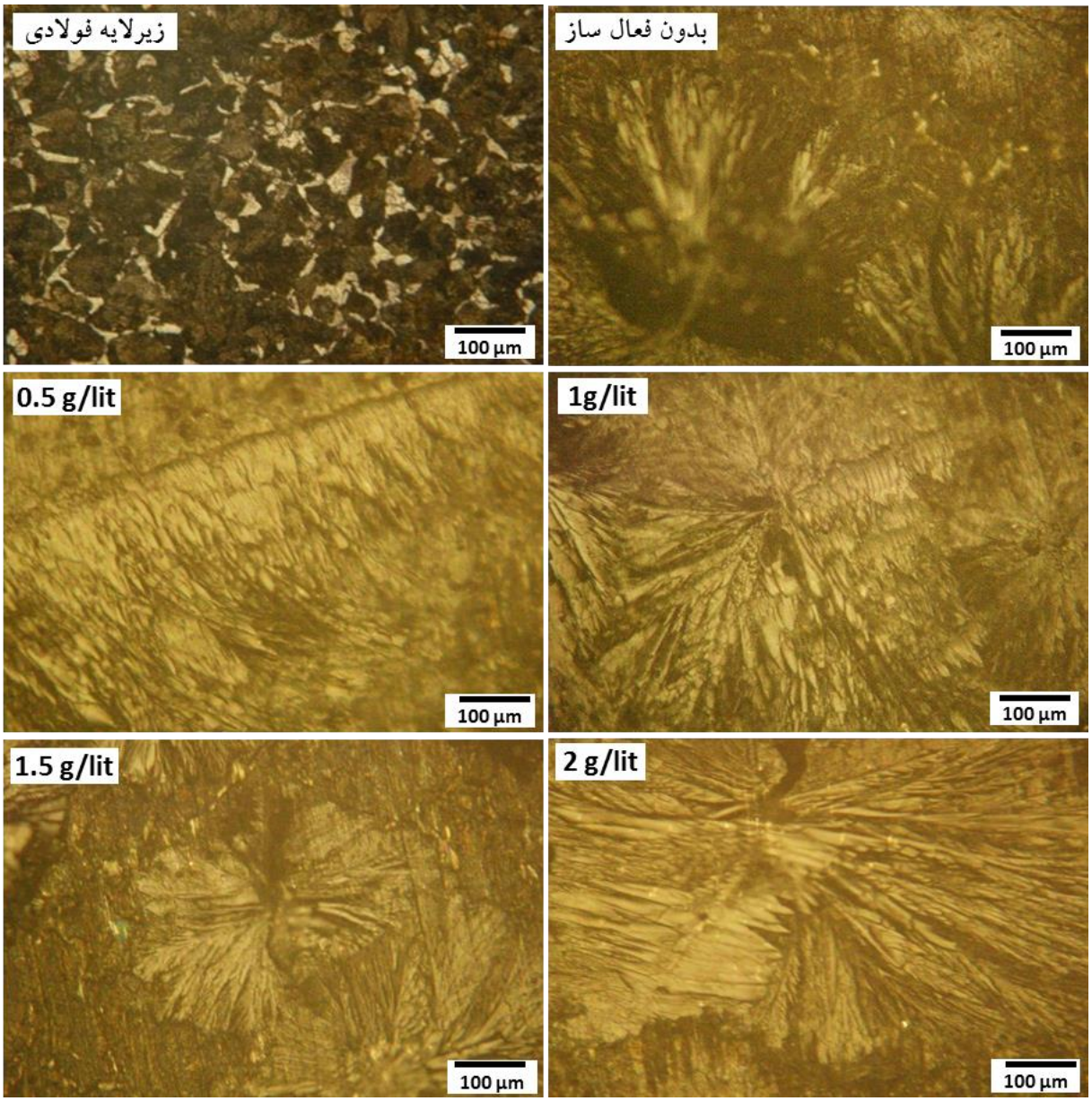
[1] scanning electron microscope
[2] energy dispersive spectroscopy
[3] atomic force microscope
[4] X-ray diffraction

سبب ریزشدن و یکنواختی ظاهر پوشش شد. غلظت‌های کم‌تر از مقدار بهینه فاقد قدرت کافی جهت ایجاد مراکز جوانه‌زنی بر کل سطح نمونه به‌صورت یکنواخت است. استفاده از غلظت‌های بیش‌تر از مقدار بهینه، با توجه به اینکه تغییر چندانی در ساختار پوشش ایجاد نمی‌گردد، از لحاظ اقتصادی مناسب نیست.

۳-۲- اثر غلظت سازنده‌های حمام فسفاته

اسید فسفریک

در شکل ۴ اثر تغیرات غلظت اسید فسفریک (۸۵٪) بر وزن واحد سطح پوشش، مقدار اسید کل(TA) به اسید آزاد (FA) مشاهده می‌شود.



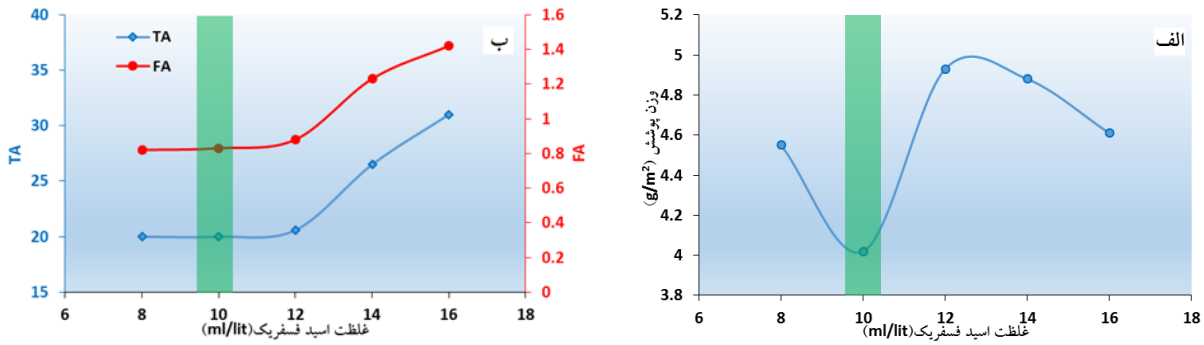
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ نوری از زیرلایه فولادی و سطح پوشش فسفاته در غلظت‌های مختلف فعال‌ساز.

با توجه به نتایج حاصل از اندازه‌گیری وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و اسیدیته آزاد و کل پوشش، غلظت ۱۰ ml/Lit از اسید فسفریک در محلول روی- نیکل-منگنز، به‌عنوان بهینه در نظر گرفته شد که مطابق با نتایج سایر محققان است [۲۰].

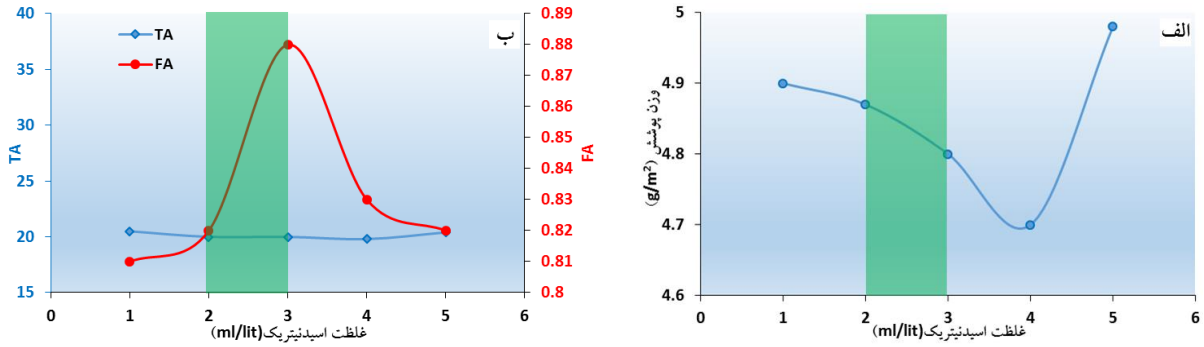
اسید نیتریک

شکل ۵ اثر تغییرات غلظت اسید نیتریک (۶۵٪) را بر پارامترهای وزن پوشش محلول نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود در غلظت ml/lit ۳-۲ وزن پوشش و ضخامت پوشش مناسب است، و پوشش‌دهی کامل سطح صورت می‌گیرد. تغییرات این اسید تاثیر چندانی بر FA و TA ندارد و می‌تواند به‌عنوان کنترل‌کننده pH در محلول به کار می‌رود.

وجود اسید نیتریک در محلول باعث کاهش حجم لجن در حمام می‌گردد، که علت این امر فعالیت اسید نیتریک در pH محلول، باتوجه به تاثیر آن بر اسیدیته کل و آزاد محلول است. بر اساس آزمایشات انجام شده می‌توان دید که وجود اسید نیتریک در حمام فسفاته‌کاری در دمای مناسب، به ایجاد پوششی با ظاهر یکنواخت‌تر بر سطح نمونه ایجاد می‌کند. اما به این نکته هم باید توجه کرد که، افزایش بیش از حد اسید نیتریک در حمام، از آن‌جا که اسید نیتریک یکی از منابع تولید هیدروژن در حمام است، با افزایش اسید کل به اسید آزاد، باعث خورده شدن سطح زیرلایه و عدم ایجاد پوشش مناسب بر سطح خواهد شد [۲].



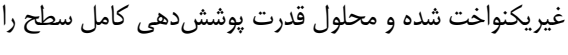
شکل ۴- اثر غلظت اسید فسفریک (۸۵٪) بر (الف) وزن واحد سطح و اسیدیته آزاد و (ب) مقدار اسید کل (TA) به اسید آزاد (FA) پوشش فسفاته (دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۰دقیقه و pH= ۳)



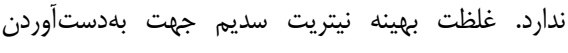
شکل ۵- اثر غلظت اسید نیتریک (۶۵٪) بر (الف) وزن واحد سطح و اسیدیته آزاد و (ب) مقدار اسید کل (TA) به اسید آزاد (FA) سطح پوشش فسفاته

نیتریت سدیم

نیتریت سدیم به‌عنوان تسریع‌کننده، با غلظت‌های مختلف به حمام فسفاته‌کاری اضافه شد. با قرارگرفتن نمونه در حمام فسفاته، گاز هیدروژن تشکیل می‌شود، گاز هیدروژن به‌دست آمده به‌صورت یک لایه بر سطح فلز تشکیل‌شده، مانع از تشکیل پوشش فسفاته بر سطح قطعه می‌گردد. وجود تسریع‌کننده در حمام فسفاته مانع از تشکیل هیدروژن بر سطح قطعه می‌شود [۱۸]. این تسریع‌کننده مطابق واکنش‌های زیر باعث تسریع واکنش‌ها می‌گردد:

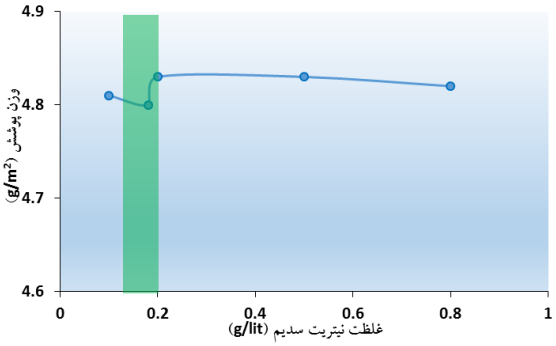


$$Fe + 2H^{+} + NO_2 \rightarrow Fe + H_2O + NO\uparrow \quad (۱)$$



$$2NO^{2-} + 2H^{+} \rightarrow HO + NO_2\uparrow + NO \quad (۲)$$

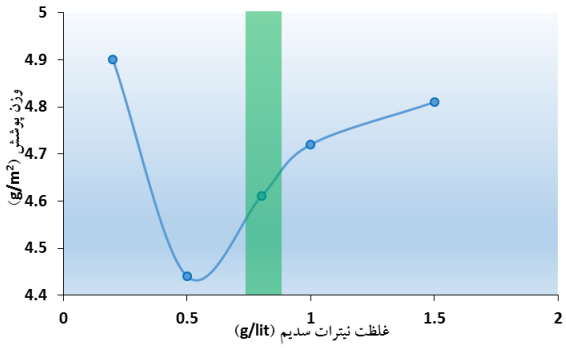
شکل ۶ نتایج حاصل از تغییرات وزن واحد سطح پوشش را نسبت به غلظت نیتریت سدیم نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غلظت بهینه نیتریت سدیم جهت به‌دست آوردن پوششی مناسب برابر gr/lit ۰/۱۸ است. با افزایش بیش‌تر تسریع‌کننده از gr/lit ۰/۱۸ قدرت اکسیدکنندگی حمام افزایش‌یافته و وزن پوشش نیز افزایش می‌یابد. همچنین طبق بررسی میکروسکوپ نوری نیز پوشش در غلظت gr/lit ۰/۱۸ نیتریت سدیم دارای دانه‌بندی ریز و یکنواخت است.



شکل ۶- اثر نیتریت سدیم بر وزن واحد سطح پوشش فسفاته

نیترات سدیم

اثر تغییرات غلظت نیترات سدیم در شکل ۷ ملاحظه می‌شود. عدم به‌کارگیری نیترات سدیم نیز باعث تشکیل پوشش غیریکنواخت شده و محلول قدرت پوشش‌دهی کامل سطح را ندارد. غلظت بهینه نیتریت سدیم جهت به‌دست‌آوردن پوششی مناسب برابر gr/lit ۰/۸ است. نقش یون‌های نیترات در حمام فسفاته مانند یون‌های نیتریت، کمک به عدم تشکیل هیدروژن گازی بر سطح نمونه است. با توجه به نتایج وزن و بررسی میکروسکوپ نوری، به‌کارگیری بیش‌تر از gr/lit ۰/۸ آن باعث افزایش وزن پوشش و درشت شدن بلورها می‌گردد. با توجه به این‌که نیترات سدیم یکی از منابع تولید نیترات در حمام است، افزایش بیش از حد آن به حمام به دلیل ایجاد اسید نیتریک باعث کاهش وزن واحد سطح پوشش از طریق حل‌شدن پوشش فسفاته درون محلول فسفاته‌کاری خواهد شد [۱۹].

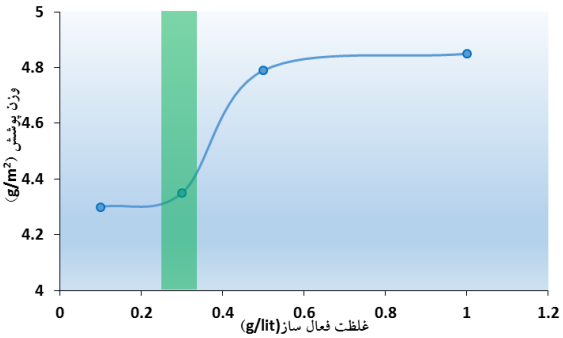


شکل ۷- اثر نیترات سدیم بر وزن واحد سطح پوشش فسفاته

فلورید سدیم

فلورید سدیم به منظور نفوذ به فیلم اکسید طبیعی فلز که مانع از ایجاد پوشش غیریکنواخت بر سطح زیرلایه می‌شود، به محلول فسفاته‌کاری اضافه می‌شود. اثر تغییرات غلظت فلورید در شکل ۸ ملاحظه می‌شود. فلورید سدیم می‌توان گفت از

آنجا که ترکیب اسید ضعیف و نمک آن می‌تواند در محلول خاصیت بافرکنندگی داشته باشد، لذا افزودن فلورید سدیم به محلول فسفاته طبق معادلات زیر باعث مقاومت محلول در برابر تغییرات ناگهانی pH می‌شود.



$$NaF \rightarrow Na^{+} + F^{-} \quad (۳)$$

$$HF \rightarrow H^{+} + F^{-} \quad (۴)$$

اولین مرحله تشکیل پوشش فسفاته حمله اسید به سطح فلز و انحلال آن است:

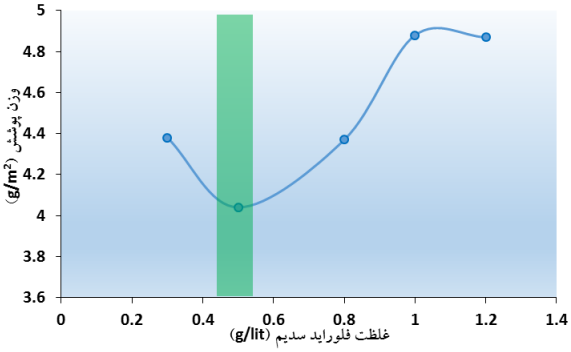
$$Fe + 2H^{+} \rightarrow Fe_2^{+} + H_2 \quad (۵)$$

در اثر این حمله pH محلول در مجاورت سطح به‌طور موضعی افزایش‌یافته و طبق واکنش زیر، پوشش فسفاته تشکیل خواهد شد.

$$MHPO_2 + M_3(PO_4)_2 + 5H^{+} \rightarrow 4M^{2+} + 3H_2PO_4^{-} \quad (۶)$$

در این رابطه M بیانگر فلز است.

حضور NaF در محلول فسفاته تغییرات pH محلول در مجاورت سطح فلز را کنترل کرده و از رسوب بلورها به‌صورت مجتمع و دسته‌ای جلوگیری می‌کند.



شکل ۸- اثر فلورید سدیم بر وزن واحد سطح پوشش فسفاته

همان‌طور که مشاهده می‌شود، غلظت بهینه فلورید سدیم جهت به‌دست آوردن پوششی مناسب برابر gr/lit ۰/۵ است. طبق تصویر میکروسکوپ نوری پوشش حاصل از محلول فاقد یون فلورید دارای ضخامت زیاد و غیریکنواخت است. با اضافه کردن یون فلورید به حمام، ضخامت پوشش کاهش‌یافته و پوشش یکنواخت بر سطح ایجاد می‌شود.

ماده فعال‌ساز

با بررسی تغییرات وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و دانسیته ظاهری پوشش و نتایج واحد سطح پوشش، میزان g/lit ۰/۳ از ماده فعال‌ساز در محلول باعث ریز شدن بیش‌تر دانه‌ها به علت افزایش جوانه‌زنی و کاهش وزن واحد سطح می‌گردد که نتایج در شکل ۹ آورده شده است.

شکل ۹- اثر ماده فعال‌ساز بر وزن واحد سطح پوشش فسفاته

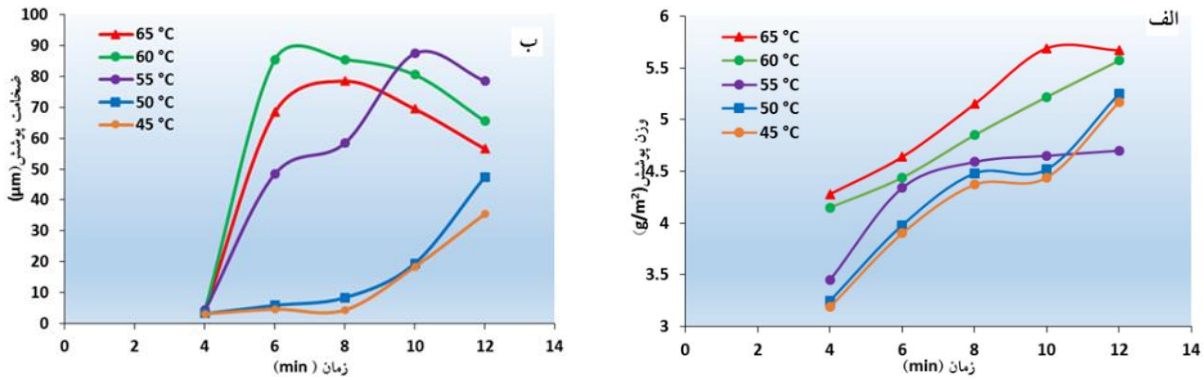
۳-۳- بررسی اثر دما و زمان بر خواص پوشش فسفاته

برای بررسی اثر درجه حرارت و زمان فسفاته‌کاری بر کیفیت و وزن واحد سطح پوشش‌های فسفاته، آزمایش در دماهای ۴۵، ۵۰، ۵۵، ۶۰ و ۶۵ درجه سانتی‌گراد پوشش و در مدت زمان‌های ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ دقیقه انجام شد. در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های فوق پوشش قابل توجهی بر سطح تشکیل نشد و تنها بعد از زمان‌های طولانی‌تر پوشش بسیار نازکی در سطح ایجاد شد. بنابراین برای تشکیل پوشش در این دما، بایستی غلظت تسریع‌کننده‌ها افزایش داده شود و یا از تسریع‌کننده‌های الکتروشیمیایی نیز استفاده شود [۱۹].

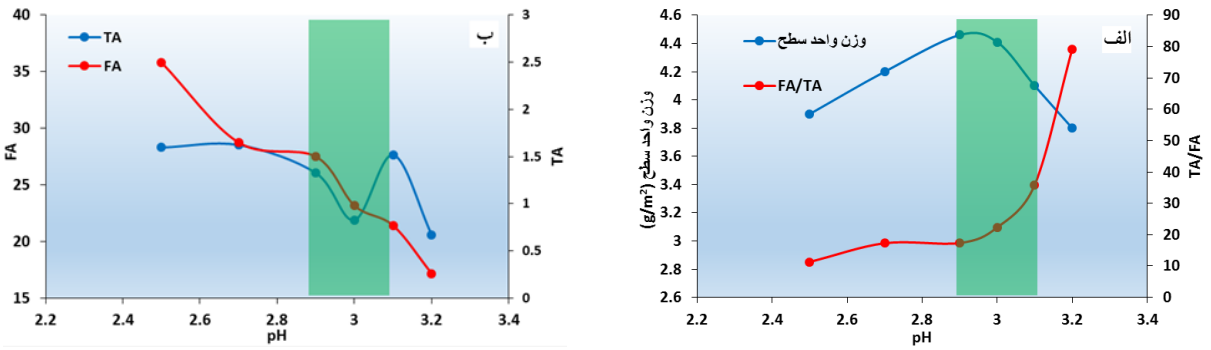
در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد نیز محلول ساخته شده تحت شرایط این حمام ناپایدار بوده و با افزایش دما عناصر محلول در حمام رسوب کرده و غلظت محلول تغییر می‌کند. با توجه به شکل ۱۰ به‌طورکلی با افزایش دما، وزن پوشش و همچنین ضخامت پوشش به دلیل افزایش سرعت انحلال آهن و نقاط جوانه‌زنی بلورها بر سطح زیرلایه و رشد بیش‌تر آن‌ها به دلیل افزایش دما، شیب منحنی بیش‌تر شده و علاوه‌بر افزایش وزن پوشش، زمان رسیدن به ضخامت حداکثر کاهش می‌یابد. با توجه به تغیرات وزن و ضخامت، در دمای ۴۵ درجه شیب تغییرات وزن کم بوده و زمان رسیدن به ضخامت مناسب زیاد است. با افزایش دما از ۴۵ تا ۵۰ درجه، به دلیل افزایش سرعت انحلال آهن و افزایش سرعت جوانه‌زنی بلورها بر سطح زیرلایه و نیز رشد بیش‌تر آن‌ها، شیب منحنی بیش‌تر شده و علاوه بر افزایش وزن پوشش، زمان رسیدن به ضخامت حداکثر کاهش می‌یابد. همچنین نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش بیش‌تر دمای پوشش‌دهی از ۵۰ درجه سانتی‌گراد، وزن پوشش و نیز سینتیک ایجاد آن تغییر چندانی نمی‌کند. این مسئله به علت افزایش انحلال پوشش درون محلول و ایجاد رقابت بین تشکیل و انحلال پوشش است [۲۰]. در زمان‌های کم‌تر از ۸ دقیقه پوشش‌دهی کامل صورت نگرفت و پوشش ایجاد شده بر سطح غیریکنواخت و فاقد اندازه بلورهای مناسب است. با افزایش زمان فسفاته‌کاری با بیش از ۸ دقیقه، افزایش اندازه بلورها و کاهش یکنواختی پوشش از لحاظ اندازه بلورهای ایجاد شده بر سطح مشاهده می‌شود. بنابراین دمای بهینه فسفاته‌کاری روی- نیکل- منگنز، حدود ۵۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۸ دقیقه است.

۳-۴- بررسی اثر pH بر خواص پوشش فسفاته

تغییرات pH محلول اثرات شدیدی بر ایجاد پوشش فسفاته دارد، مهم‌ترین پارامتر در فسفاته‌کاری در دماهای پایین، انتخاب pH مناسب است [۱۵]. این تغییرات pH در محدوده ۲/۵ تا ۳/۲ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). اسیدیته آزاد (FA) و اسیدیته کل (TA) به روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد، با افزایش اسیدیته آزاد یا کاهش نسبت اسید کل به آزاد مقدار بیش‌تری از فلز پایه در روند فسفاته‌کاری شرکت می‌کند. به عبارت دیگر در صورت افزایش بیش از حد اسید آزاد به جای تشکیل پوشش، یون‌های فلزی از سطح جدا شده و کاهش وزن خواهیم داشت. از طرف دیگر اگر اسید آزاد خیلی کم باشد قدرت اسیدی محیط کاهش‌یافته و محلول قدرت جداسازی یون‌های فلزی از سطح مقطع را نداشته و در این حالت نیز پوشش خیلی نازک تشکیل می‌شود [۲۰].



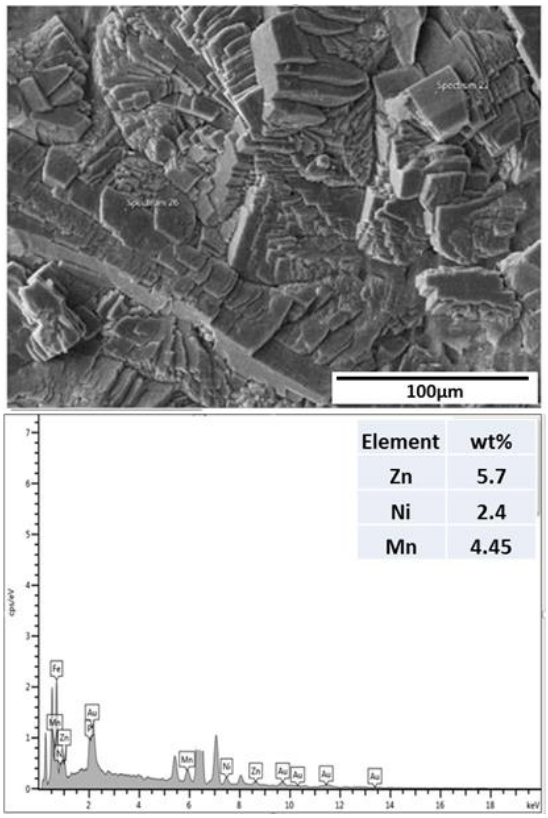
شکل ۱۰- منحنی‌های دما و زمان فسفاته‌کاری بر (الف) وزن و (ب) ضخامت پوشش فسفاته روی- نیکل- منگنز.



شکل ۱۱- تغییرات (الف) وزن واحد سطح پوشش و نسبت اسیدیته کل به آزاد، (ب) اسید آزاد و اسید کل با pH (دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۸ دقیقه)

با کاهش pH و یا افزایش غلظت اسید فسفریک، پوشش حاصل از حمام در اثر حل شدن در محلول فسفاته‌کاری غیریکنواخت بوده و بلورهای درشت بر سطح تشکیل می‌شود. افزایش pH در محدوده تشکیل پوشش، باعث افزایش یون‌های روی و منگنز در ته ظرف و عدم ایجاد پوشش بر سطح می‌شود. با توجه به این که کارایی اجزاء حمام به خصوص تسریع‌کننده‌ها در محدوده خاصی از pH باعث به وجود آوردن پوششی بهینه می‌شود و با توجه به بررسی اسیدیته آزاد، اسیدیته کل و تغییرات وزن، محدوده ۲/۹ تا ۳/۱ به‌عنوان بهینه تعیین شد. در محدوده pH بین ۲/۹ تا ۳/۱، FA و TA در رنج مناسبی جهت پوشش‌دهی قرار دارند که مطابق با نظر Sicnkowski [۱۹] است.

شکل ۱۲ تصاویر پوشش فسفاته و آنالیز EDS، از حمام محتوی ترکیب بهینه را نشان می‌دهد. مطابق شکل مشاهده می‌شود که بلورها و بلورهای مکعبی شکل با چیدمان آجری مانند و پله‌ای ولی با رشد و کشیدگی هگزاگونال به‌صورت محدود مشاهده می‌شود. با حضور منگنز، رشد مکعبی بلورهای روی افزایش یافته است و حضور نیکل، بلورها را ریز و تعداد آن‌ها را افزایش می‌دهد. پوشش روی- نیکل- منگنز ترکیبی از دو ساختار مکعبی و ورقه‌ای شکل دارند، که این موضوع مطابق با نتایج Tomandl و همکارانش در مورد مورفولوژی پوشش‌های روی- نیکل- منگنز است [۲۳].



شکل ۱۲- تصاویر پوشش فسفاته و آنالیز EDS، از حمام محتوی ترکیب بهینه

با توجه به نتایج حاصل از بررسی وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و دانسیته ظاهری پوشش، تصاویر میکروسکوپی و آنالیز EDS، ترکیب حمام فسفاته در جدول ۳ آمده است:

جدول ۳- شرایط کاری جهت ایجاد پوشش فسفاته روی- نیکل- منگنز بهینه

نوع ماده مصرفی	واحد	ترکیب پایه
فعال‌ساز سطح	g/lit	۱
ZnO	g/lit	۲
$Ni(NO_3)_2$	g/lit	۴/۵۵
$MnCO_3$	g/lit	۴/۴۶
H_3PO_4	ml/lit	۱۰
HNO_3	ml/lit	۲
$NaCO_2$	g/lit	۰/۱۸
$NaCO_3$	g/lit	۰/۸
NaF	g/lit	۰/۵
Fixodine 50	g/lit	۰/۳
دما	°C	۵۵
زمان	min	۸
pH	-	۲/۹ تا ۳/۱

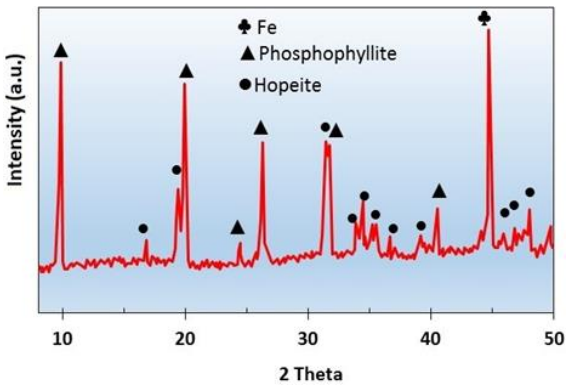
تجزیه و تحلیل XRD انجام شده بر روی فولاد پوشش داده شده وجود سه‌فاز را نشان می‌دهد: هوپیت ($Zn_3(PO_4)_2{\cdot}4H_2O$)، فسفوفیلیت ($Zn_2Fe(PO_4)_2{\cdot}4H_2O$) و Fe فلزی (شکل ۱۳). حضور فاز فسفوفیلیت مربوط به انحلال فولاد کربنی در حمام اسیدی (pH= ۳/۲-۳/۶) در طول فرایند فسفاته‌کاری است [۲۴]. واکنش‌های ممکن برای تشکیل هوپیت و فسفوفیلیت به شرح زیر است [۲۵]:

$$3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^- + 4H_2O \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \bullet 4H_2O + 4H^+$$

$$2Zn^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2PO_4^- + 4H_2O \rightarrow Zn_2Fe(PO_4)_2.4H_2O + 4H^+$$

شدت خطوط پراش هم با کسر حجمی فاز فسفات و هم با ضخامت لایه فسفات متناسب است [۲۶].

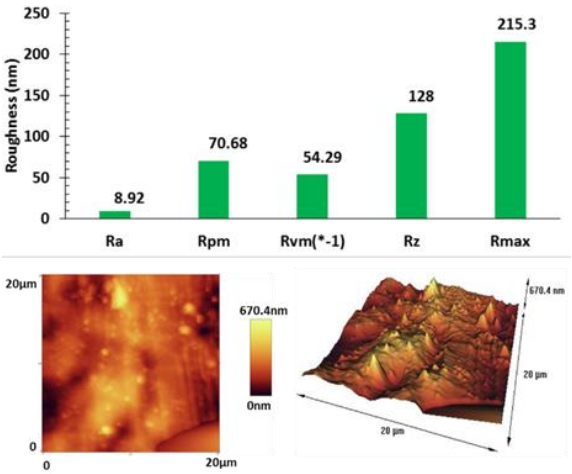
دوئر و همکاران [۲۷] نشان داد که فرمول کلی پوشش فسفات تشکیل شده در حمام‌های سه کاتیونی با غلظت روی کم می‌تواند به‌صورت $Zn_{3-x-z}(Ni_xMn_z)(PO_4)_2{\cdot}4H_2O$ ارائه شود. این توصیف با نتایج XRD حاضر مطابقت دارد، جایی که تشکیل یک فاز فسفات را تشخیص داده می‌شود.



شکل ۱۳- طرح XRD پوشش فسفاته از حمام محتوی ترکیب بهینه

یکی‌دیگر از پارامترهایی که بر چسبندگی رنگ موثر است، میزان زبری سطح است. بدیهی است که هر چه پوشش فسفاته‌ی ایجاد شده بر زیرلایه یکنواخت‌تر و اندازه کریستال‌های آن ریزتر باشد، میزان زبری سطح مناسب بوده و در نتیجه علاوه بر افزایش مقاومت سایش پوشش، باعث مهیا شدن سطحی مناسب برای اعمال رنگ می‌گردد. زبری سطح پوشش سه‌کاتیونی، از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد. در شکل ۱۴ مشاهده می‌گردد. فسفاته سه‌کاتیونی مقدار Ra و Rz کمی دارد. نتایج آزمایش خوردگی و چسبندگی نشان داده است که با کاهش میزان تخلخل و حفره‌های موجود در پوشش فسفاته، میزان چسبندگی و مقاومت خوردگی افزایش می یابد. یعنی هر چه درجه زبری

سطح و میانگین پستی و بلندی‌های سطحی حاصل از پوشش فسفاته کم‌تر باشد، به علت حذف حفره‌ها و مناطق کاتدی (سطح فلز پایه) مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد. پوشش فسفاته که بر سطح فولاد 41Cr4 تشکیل شده است میزان حفره‌ها و تخلخل‌های حاصل از پوشش را کاهش داده است که در آزمایش زبری سطح پوشش نیز، کاملاً مشهود است.



شکل ۱۴- تصاویر سه‌بعدی و دوبعدی و نتایج آنالیز AFM پوشش فسفاته سه‌کاتیونی

شکل ۱۴ تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی این پوشش‌ها را نشان می‌دهد، با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که با بهینه کردن پارامترهای حمام فسفاته‌کاری، زبری پوشش حاصل کاهش‌یافته و پوششی یکنواخت‌تر با ساختار کریستالی ریزتر حاصل می‌شود [۲۸، ۲۹].

آزمایش پاشش نمک

آزمون پاشش نمک در دو بخش بدون‌رنگ (فسفاته‌کاری شده) و با رنگ انجام شد. در نمونه‌های فسفاته‌کاری شده با پوشش سه‌کاتیونی و نیز نمونه بدون پوشش و سنباده‌زنی شده (به‌عنوان نمونه شاهد)، ابتدا بر سطح نمونه‌ها خراش‌های قطری و متقاطع ایجاد شد و سپس به مدت ۱۰ ساعت در دستگاه پاشش نمک قرار گرفته و مشاهده مربوط در هر ۸ ساعت ثبت گردید.

در نمونه‌های با رنگ، نمونه‌های فسفاته‌کاری شده (با پوشش سه‌کاتیونی) و نیز بدون پوشش فسفاته، به‌صورت اسپری رنگ‌آمیزی شدند. سپس بر سطح نمونه‌های رنگ شده، خراش‌های قطری و متقاطع ایجاد شد. مطابق با استاندارد ASTMB117 نمونه‌ها به مدت ۲۴۰ ساعت در دستگاه پاشش نمک قرار گرفته و مشاهدات خوردگی پوشش‌های رنگ در هر ۲۴ ساعت ثبت گردید. در جدول ۴ و ۵ وضعیت ظاهری نمونه‌ها بعد از خارج‌سازی از دستگاه آورده شده است. همچنین میزان کندگی رنگ در اطراف خراش‌های متقاطع، به‌عنوان معیاری برای چسبندگی رنگ بررسی شد.

جدول ۴- وضعیت ظاهری نمونه‌ها پس از آزمایش نمک‌پاشی بدون رنگ

نمونه	زمان پیدایش اولین آثار خوردگی	وضعیت نمونه پس از ۱۰ ساعت
بدون پوشش	ساعت اولیه	به طور کامل دچار زنگ‌زدگی شده
پوشش فسفاته	≈۱۱	محصولات خوردگی کمی در محل خراش‌ها و به صورت پراکنده ایجاد شده است.

جدول ۵- وضعیت ظاهری نمونه‌های فسفاته و رنگ شده پس از آزمایش پاشش نمک

نمونه	زمان پیدایش اولین آثار خوردگی	وضعیت نمونه پس از ۲۴۰ ساعت
بدون پوشش	≈۴۵	میزان جدا نشدن رنگ در محل خراش
پوشش فسفاته	≈۱۸۰	۱ میلی‌متر

به کمک این بررسی، مقاومت لایه رنگی به نفوذ آب در زیر پوشش که منجر به ایجاد تاول می‌شود، ارزیابی می‌گردد که هر چه میزان کندگی رنگ در اطراف خراش کم‌تر باشد، مقاومت به نفوذ و جذب آب در زیرلایه بیش‌تر بوده است. شکل ۱۵ و ۱۶ وضعیت ظاهری نمونه‌ها را پس از انجام آزمایش پاشش نمک نشان می‌دهند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه‌ی فسفاته روی- نیکل- منگنز، مقاومت به خوردگی بیش‌تری را در این آزمون نشان داده است، که علت آن یکنواختی بیش‌تر، تخلخل کم‌تر، ساختار کریستالی ریز و بالا بودن درصد فازهای مقاوم به خوردگی در ترکیب پوشش و باعث جلوگیری از هیدراسیون مجدد پوشش، است. لذا جدا شدن رنگ در محل خراش اتفاق نمی‌افتد و پوشش رنگ فاقد تاول و زنگ‌زدگی است [۳۰، ۳۱].

شکل ۱۵- تصاویر سطح نمونه‌های فسفاته شده پس از ۱۰ ساعت آزمایش پاشش نمک بدون‌رنگ

شکل ۱۶- تصاویر سطح نمونه‌های فسفاته و رنگ‌شده پس از ۲۴۰ ساعت آزمایش پاشش نمک

۴- نتیجه‌گیری

۱- فعال‌سازی سطح فولاد 41Cr4، جهت اعمال پوشش‌های با مقدار کم روی الزامی است، بدین منظور از ترکیب پایه فسفات تیتانیم (Fixodine 50TH) با غلظت ۱ g/lit، زمان فعال‌سازی ۳ دقیقه در دمای ۴۰°C-۳۵ استفاده شد. که منجر به ایجاد پوشش با بلورهای ریز و یکنواخت، از طریق افزایش مراکز جوانه‌زنی بر سطح زیرلایه می‌شود.

۲- ترکیب محلول بهینه برای انجام پوشش فسفاته روی- نیکل- منگنز، شامل ۱۰ ml/lit اسید فسفریک، ۲ ml/lit اسید نیتریک، ۰/۱۸ g/lit نیتریت سدیم، ۰/۸ g/lit نیترات سدیم، ۰/۵ g/lit فلورید سدیم و ۰/۳ g/lit ماده فعال‌ساز است.

۳- با کاهش دمای فسفاته‌کاری از حالت بهینه ۵۰ درجه

سانتی‌گراد باعث عدم پوشش‌دهی کامل سطح شده و افزایش دما به ۶۰ درجه سانتی‌گراد نیز محلول ساخته شده تحت شرایط این حمام ناپایدار بوده و با افزایش دما عناصر محلول در حمام رسوب کرده و غلظت محلول تغییر می‌کند و منجر به درشت شدن بلورها می‌گردد. همچنین کاهش زمان فسفاته‌کاری، پوشش ایجاد شده بر سطح غیریکنواخت و فاقد اندازه بلورهای مناسب است و در نفوذ نیکل و منگنز به پوشش اختلال ایجاد می‌کند.

۴- با توجه به مشاهدات میکروسکوپ نوری و تغییرات وزن، محدوده ۲/۹ تا ۳/۱ به‌عنوان بهینه تعیین شد. با کاهش pH و یا افزایش غلظت اسید فسفریک، پوشش حاصل از حمام در اثر حل شدن در محلول فسفاته‌کاری غیریکنواخت بوده و بلورهای درشت بر سطح تشکیل می‌دهند، بنابراین افزایش pH در محدوده تشکیل پوشش باعث افزایش یون‌های روی و منگنز در ته ظرف و عدم ایجاد پوشش بر سطح می‌شود.

۵- در پوشش بهینه فسفاته؛ مقدار کم Ra و Rz موجب حذف حفره‌ها و مناطق کاتدی (سطح فلز پایه) شده و مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد. نتایج بررسی‌های آزمایش پاشش نمک تایید کننده این مطلب است که یکنواختی ضخامت پوشش، تخلخل کم، ساختار کریستالی ریز و بالا بودن درصد فازهای مقاوم به خوردگی در ترکیب پوشش باعث جلوگیری از هیدراسیون مجدد پوشش شده است. لذا جدا شدن رنگ در محل خراش اتفاق نمی‌افتد و پوشش رنگ فاقد تاول و زنگ‌زدگی است.

مراجع

[1]. Narayanan, T. S. N. S. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. Reviews on Advanced Materials Science, 9, 130-177.

[2]. Narayanan, T. S. N. S. (2006). Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment. Progress in Organic Coatings, 55, 355-362.

[3]. Zhang, S. (2008). The growth of zinc phosphate coatings on 6061-Al alloy. Surface & Coatings Technology, 202, 1674-1680.

[4]. Van Ooij, W. J., & Sabata, A. (1989). Chemical stability of phosphate conversion coatings on cold-rolled and electrogalvanized steels. Surface & Coatings Technology, 39/40, 667-674.

[5]. Lazzarotto, L. (1999). The effects of processing bath parameters on the quality and performance of zinc phosphate coatings. Surface and Coatings Technology, 94-100.

[6]. Fang, F., Jiang, J., Tan, S., Ma, A., & Jiang, J. Q. (2010). Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate. Surface & Coatings Technology, 204, 2381-2385.

[7]. Jegannathan, S., Arumugama, T. K., Narayanan, T. S. N. S., & Ravichandran, K. (2009). Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. Progress in Organic Coatings, 65, 229-236.

[8]. Zimmermann, D. (2005). Formation of Zn Ni alloys in the phosphating of Zn layers. Surface & Coatings Technology, 197, 260-269.

[9]. Wang, C.-M., Liau, H.-C., & Tsai, W.-T. (2006). Effect of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. Surface & Coatings Technology, 200, 2718-2724.

[10]. Klusmann, E. (2003). pH-Microscopy: technical application in phosphating solutions. Electrochimica Acta, 43, 3325-

3332.
[11]. Banczek, E. P. (2008). The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. Surface & Coatings Technology, 202, 2008-2014.
[12]. Himmler, I. B., Kling, H. W., Optiz, W., & Seemann, J. (2003). Method of controlling a treatment line. United States Patent No. 6627006 B1.
[13]. Totik, Y. (2006). The corrosion behavior of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments. Surface & Coatings Technology, 200, 2711-2717.
[14]. Deepa, L. C. (2003). Effect of divalent cations in low zinc ambient temperature phosphating bath. Anti-Corrosion Methods and Materials, 50, 286-290.
[15]. Myawakii, T. (1991). Zinc, nickel phosphate conversion coating composition and process. United States Patent No. 5000799.
[16]. Sato, N., Minami, T., & Kono, H. (1989). Analysis of metallic components in zinc phosphate films using electron spin resonance and X-ray fluorescence. Surface and Coatings Technology, 37, 23-30.
[17]. Carattino, M. D. (2004). Effects of long-term exposure to Cu^{2+} and Cd^{2+} on the pentose phosphate. Ecotoxicology and Environmental Safety, 57, 311-318.
[18]. Lins, V. de F. C., Reis, G. F. D. A., Araujo, C. R. D., & Matencio, T. (2006). Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coating on electrogalvanized steels. Applied Surface Science, 253, 2875-2884.
[19]. Sienkowski, M. L., & Coonier, G. J. (2000). Zinc phosphate conversion coating and process. U.S. Patent No. 6/019/858.
[20]. Sinha, P. K. (2002). Phosphate coating on steel surfaces by an electrochemical method. Surface and Coatings Technology, 161, 158-168.
[21]. Tegehall, P. E. (1989). Colloidal titanium phosphate, the chemical activator in surface conditioning before zinc phosphating. Colloids & Surfaces, 42, 155-164.
[22]. Tegehall, P. E. (1990). The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings. Colloids & Surfaces, 49, 373-383.
[23]. Tomandl, A., Wolpers, M., & Ogle, K. (2004). The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy. Corrosion science, 46(4), 997-1011.
[24]. Akafuah, N. K., Poozesh, S., Salaimeh, A., Patrick, G., Lawler, K., & Saito, K. (2016). Evolution of the automotive body coating process—A review. Coatings, 6(2), 24. 2.
[25]. Su, H. Y., & Lin, C. S. (2014). Effect of additives on properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet. Corrosion Science, 83, 137–146. 3.
[26]. Abdalla, K., Rahmat, A., & Azizan, A. (2013). The effect of pH on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance on mild steel. Advanced Materials Research, 626, 569–574. 4.
[27]. Doerre, M., Hibbitts, L., Patrick, G., & Akafuah, N. K. (2018). Advances in automotive conversion coatings during pretreatment of the body structure: A review. Coatings, 8(11), 405–421. 1.
[28]. Al-Swaidani, A. M. (2017). Modified zinc phosphate coatings: A promising approach to enhance the anti-corrosion properties of reinforcing steel. MOJ Civil Eng, 3(5), 370-374.
[29]. Balasubramanian, J., Kumar, V., Kirubakaran, M., & Lalwani, R. (2023). A Study on Automotive Sheetmetal Surface Pretreatment: Liquid Activation and Low Temperature Phosphating (No. 2023-28-1324). SAE Technical Paper.

[30]. Pokorny, P., Szelag, P., Novak, M., Mastny, L., & Brozek, V. (2015). Thermal stability of phosphate coatings on steel. Metalurgija, 54(3), 489-492.

[31]. Saffarzade, P., Amadeh, A. A., & Agahi, N. (2020). Study of tribological and friction behavior of magnesium phosphate coating and comparison with traditional zinc phosphate coating under dry and lubricated conditions. Tribology International, 144, 106122.

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 12, No. 4, 2024

Investigating the Concentration of Compounds Containing Acid and Nitrate/Nitrite in the Optimization of Phosphate Bath Composition

Gholamreza Khalaj[1], Abolhassan Najafi[1]*, Adel Heidarian[2]

[1] College of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

[2] College of Technology and Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

* ab_najafi@iust.ac.ir

Abstract: Phosphate coatings are among the protective coatings that are used to increase paint adhesion, increase corrosion resistance, and together with oil to create wear resistance and facilitate the plasticity of parts. Nowadays, various industries try to improve the resulting properties by using multi-cationic phosphate coatings. In this research, the concentration of phosphate bath builders (compounds containing acid and compounds containing nitrate and nitrite), the effect of temperature and immersion time, and the effect of pH on the coating and microstructural properties of ternary zinc-nickel-manganese compounds were investigated. The created coatings were evaluated by measuring the effect of the surface activation agent in the activation bath, the ratio of total acidity to free solution, checking the unit weight of the coating surface, thickness, apparent density, uniformity and microscopic structure of the coating. The findings showed that the activation bath with basic composition titanium phosphate was optimized with a concentration of 1 g/lit, a time of 3 minutes at a temperature of 35-40°C. The optimal composition of the phosphate bath includes 10 ml/lit phosphoric acid, 2 ml/lit nitric acid, 0.18 g/lit sodium nitrite, 0.8 g/lit sodium nitrate, 0.5 g/lit sodium fluoride and 0.3 g/lit is the active ingredient. The optimal operating conditions of the bath were obtained at a temperature of 55°C, a time of 8 minutes, and a pH between 2.9 and 1.3. The X-ray diffraction pattern showed that the phases containing phosphate compounds were successfully formed for the coating on the substrate. The microstructure image along with the EDS pattern of the coating shows that zinc-nickel-manganese elements are sufficient for optimal use in industries that will be involved with corrosive environments.

Keywords: Phosphate coating, Three cations, Zinc, Nickel, Manganese, Corrosion resistance, Paint adhesion.