

اثر شرایط عملیاتی (اسیدپسته آزاد^۱، اسیدپسته کل^۲، زمان، دما، غلظت شتابدهنده^۳ و غلظت ماده فعال کننده^۴ سطح) بر مقاومت در برابر خوردگی پوشش فسفات روی تری کاتیونیک^۵

محمد علی موسویان

دانشیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

امیر حسام رضائی

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

علیرضا طالبی زاده رفسنجانی

عضو هیئت علمی دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۱۱/۲۷، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۲/۱۱/۱۸، تاریخ تصویب ۸۳/۱/۲۹)

چکیده

جهت بررسی اثر شرایط عملیاتی بر روی مقاومت در برابر خوردگی پوشش تشکیل یافته بر روی سطح فلز در اثر فرآیند فسفاتاسیون روی تری کاتیونیک در سیستم غوطه‌وری^۱، یکسری آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و با شبیه سازی خطوط تولیدی صنعتی انجام شد. با انجام آزمایش مخصوص تعیین میزان مقاومت در برابر خوردگی، تست آب نمک^۲، نتایج آزمایش‌ها بیان کننده آن بود که، در مورد پارامتر اسیدپسته آزاد، با بالا رفتن تدریجی آن، مقاومت در برابر خوردگی پوشش افزایش می‌یابد و در یک محدود مشخص، پوشش بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را از خود نشان می‌دهد و با بالا رفتن بیشتر اسیدپسته آزاد، این مقاومت کاهش می‌یابد. در مورد پارامتر اسیدپسته کل، مجدداً ملاحظه می‌شود که در یک محدوده معین از اسیدپسته کل، مقاومت در برابر خوردگی پوشش به اندازه کافی بالاست و در خارج این محدوده افت مقاومت مشاهده می‌شود. در مورد زمان، در یک محدوده اولیه از زمان عملیاتی مقاومت پوشش در برابر خوردگی افزایش می‌یابد و بعد از این محدوده تغییر چندانی در این پارامتر به چشم نمی‌خورد. در مورد پارامتر دمای عملیاتی، ملاحظه می‌شود که در یک محدوده معین دمایی، پوشش تشکیل شده مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهد و در خارج این محدوده، مقاومت کاهش می‌یابد. غلظت شتابدهنده فسفات نیز اثر خود را این چنین نشان می‌دهد که در غلظتهای پایین مقاومت پوشش تشکیل یافته در برابر خوردگی به مراتب بهتر از غلظتهای بالا است. و اما درباره تأثیر غلظت فعال کننده سطح در محدوده غلظتهای پایین از این ماده، پوشش تشکیل یافته مقاومت بالاتری در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد تا غلظتهای بالای این ماده.

واژه‌های کلیدی: فسفاتاسیون، پوشش، اسیدپسته آزاد، اسیدپسته کل، شتابدهنده، فعال کننده دما و زمان

مقدمه

این لایه سطح فلز را کاملاً می‌پوشاند و مقاومت سطح را در برابر خوردگی بنحو بارزی افزایش می‌دهد. ۲ - لایه فسفاتهای که روی سطح تشکیل می‌شود، لایه‌ای است متشکل از کریستالهای ریز و فشرده نمکهای فسفات فلزی که متخلخل نیز هست. این تخلخل موجب می‌شود که چسبندگی رنگ به سطح فلز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یابد. همچنین وجود این لایه از واکنشهای احتمالی و

امروزه هر قطعه‌ای که در مقیاس صنعتی رنگ می‌شود، بنحوی تحت عملیات آماده سازی سطح^۱ قبل از رنگ کاری قرار می‌گیرد. این مرحله، آماده سازی سطوح فلزی قبل از رنگ، از دو جنبه دارای اهمیت است:

۱ - در طی مرحله آماده سازی، بر روی سطح فلز لایه‌ای از نمکهای فسفاتهای فلزی تشکیل می‌شود.

داشته باشد. در مورد کم کردن میزان رسوب محلول تلاشها و تحقیقات زیادی صورت گرفته است. [۱ و ۲] در صنعت، از دو روش اصلی در سیستمهای پیش رنگ استفاده می‌شود: غوطه وری و پاششی^{۱۰}. در روش غوطه وری، قطعه مورد نظر درون تانکهای حاوی مواد شیمیایی غوطه‌ور شده و بتدریج مراحل متفاوت را پشت سر می‌گذارد. اما در سیستم پاششی، قطعات وارد تونل شستشو شده و مواد شیمیایی در مراحل مختلف توسط پمپ از طریق پاشنده‌ها^{۱۱} بر روی آنها پاشیده می‌شوند. در صورت نیاز به اطلاعات جامعتر به مراجع [۳ و ۴ و ۵] مراجعه شود.

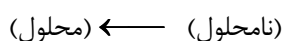
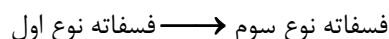
واکنشهای محلولهای فسفات روی

اسید ارتوفسفریک، H_3PO_4 ، اسیدی است سه ظرفیتی که می‌تواند سه نوع نمک با فلز دو ظرفیتی M بسازد [۳]:

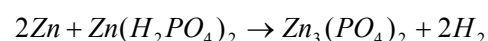
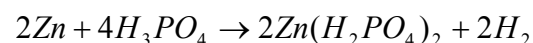
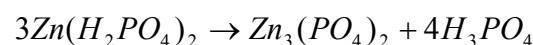


تشکیل پوششهای فسفات کریستالی بر روی سطح فلز بستگی به مشخصات و رفتار انحلالی فسفاتهای آهن، روی و منگنز دارد. در کل، فسفاتهای نوع اول این فلزات در آب محلولند، در حالیکه فسفاتهای نوع دوم یا ناپایدارند و یا نامحلولند و فسفاتهای نوع سوم آنها کاملاً نامحلولند.

مکانیسم تشکیل پوششهای فسفات بر روی سطح فلز پایه پیچیده است ولی برای کل فرآیندهایی که بر مبنای محلولهای فسفاتهای فلزات سنگین (روی، نیکل، کلسیم و منگنز) کار می‌کنند می‌توان حالت تعادلی زیر را در نظر گرفت:



ساده‌ترین حالت تشکیل پوشش فسفات روی بر سطح فلز روی می‌باشد با معادلات زیر [۳]:



نامطلوب بین رنگ رویه و فلز پایه جلوگیری می‌کند. محلولهای فسفات به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: فسفات آهن- فسفات منگنز- فسفات روی. محلولهای فسفات آهن هنگامی بکار برده می‌شوند که زیر سازی سطح از اهمیت زیادی برخوردار نبوده و به مقاومت در برابر خوردگی بالائی احتیاج نباشد. کاربرد صنعتی این نوع از فسفات در لوازم خانگی و قطعات داخلی خودروها می‌باشد. محلولهای فسفات منگنز عموماً هنگامی بکار برده می‌شوند که احتیاج به یک لایه درشت کریستالی مقاوم در برابر خوردگی بر روی سطح فلز باشد و عملیات رنگ کاری بعدی مورد نظر نباشد. از این ماده جهت پوشش دادن بوشها، قطعات جلوبندی خودروها و قطعات داخلی جعبه دنده‌ها استفاده می‌شود. در اکثر مواقع بعد از عملیات پوشش دادن سطح با فسفات منگنز، از روغنهای محافظ جهت هرچه بالاتر بودن مقاومت سطح در برابر خوردگی و روانکاری استفاده می‌شود.

اما محلولهای فسفات روی از اهمیت و کاربرد بیشتری نسبت به دو نوع دیگر در صنعت برخوردارند به طوری که از کل آمار انواع فسفاتهای مصرفی در جهان، حدود ۷۰٪ آن به فسفات روی تعلق دارد. فسفاتهای روی به دو دسته اصلی دی کاتیونیک^۹ و تری کاتیونیک تقسیم بندی می‌شوند. فسفات روی دی کاتیونیک خود به دو گروه عمده دی کاتیونیک روی- نیکل و دی کاتیونیک روی- کلسیم طبقه بندی می‌شوند. فسفات روی تری کاتیونیک در واقع حاوی نمکهای فسفاتهای سه کاتیون روی-نیکل- منگنز می‌باشد که در جای خود توضیح داده خواهد شد. مورد مصرف فسفاتهای روی دی کاتیونیک در لوازم خانگی (یخچال و فریزر- ماشین لباسشویی) و قطعات جانبی خودرو و بندرت در بدنه خودرو می‌باشد. وزن پوشش تشکیل شده این نوع از فسفاتها در محدوده

$$10-15 \frac{gr}{m^2} \text{ بوده و رنگ آن حاصله نیز خاکستری}$$

روشن تا تیره می‌باشد. لازم بذکر است که محلول فسفات روی حین استفاده تولید رسوب می‌نماید که این رسوب اثر نامطلوبی بر کیفیت پوشش حاصله می‌گذارد و همواره سعی می‌شود که محلول در شرایطی کار کند که کمترین رسوب را به همراه

شایان ذکر است که تعاریف مفاهیم اسید آزاد و اسید کل که دو پارامتر مهم محلولهای فسفات روی هستند و بصورت زیر می‌باشند:

اسید آزاد: بیانگر میزان H^+ موجود در محلول فسفات است. با بالا رفتن اسید آزاد PH محلول کاهش یافته و قدرت Etching آن افزایش می‌یابد.

اسید کل: بیانگر غلظت کل گونه‌های فسفات کننده موجود در محلول است (مانند PO_4^{3-} ، HPO_4^{2-} ، $H_2PO_4^-$ و H^+ ...). بالا رفتن اسیدیته کل معادل با بالا رفتن قدرت پوشانندگی محلول و وزن پوشش فسفات است.

فسفات روی تری کاتیونیک (Zn,Ni,Mn)

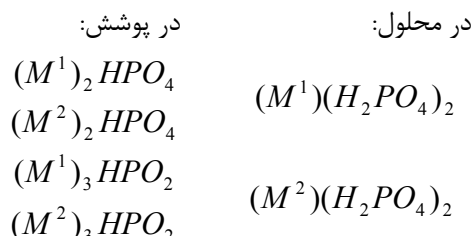
از جدیدترین انواع فسفات که امروزه به وفور در صنایع اتومبیل سازی و لوازم خانگی استفاده می‌شود فسفات روی تری کاتیونیک روی- نیکل - منگنز (Zn,Ni,Mn) می‌باشد. پوشش تشکیل شده حاصل از آن بر روی سطح فلز پوششی یکنواخت فشرده و نرم بصورت میکرو کریستالی^{۱۴} می‌باشد.

رنگ پوشش خاکستری روشن است و پایه مناسبی برای کلیه پوششهای بعدی^{۱۵} (رنگ پودری^{۱۶}، رنگ ED^{۱۷} و رنگ مایع^{۱۸}) می‌باشد. مقاومت در برابر خوردگی و چسبندگی به رنگ این پوشش در مقایسه با دیگر انواع محلولهای فسفات به میزان قابل توجهی مطلوبتر و بالاتر است. وزن پوشش ایجاد شده در سیستم غوطه وری در محدوده $\frac{gr}{m^2}$ ۴ - ۵ می‌باشد.

مراحل فرآیند آماده سازی سطح در صنعت [۱۲]

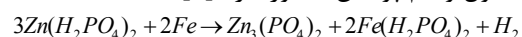
در مقیاس صنعتی، فرآیند آماده سازی سطح قبل از عملیات رنگ کاری تکمیلی بعدی، در مورد ماده فسفات روی تری کاتیونیک، عموماً بصورتی که ذکر می‌شود در شرایط غوطه وری صورت می‌پذیرد: ابتدا قطعه وارد مرحله چربیگیری^{۱۹} می‌شود. مدت زمان کل این مرحله، که می‌تواند در دو مرحله پشت سر هم نیز صورت پذیرد، بین ۳ تا ۵ دقیقه در محدوده

وقتی که فلز M^1 در محلول فسفات نوع اول فلز M^2 پوشش فسفات می‌گیرد، فسفاتهای فلز M^2 $(M^2)HPO_4$ یا $(M^2)_3(PO_4)_2$ وارد پوشش می‌شوند و به مقدار بسیار کمتر نظیر همین ترکیبات منتها برای فلز M^1 نیز وارد پوشش می‌شوند. لذا خواهیم داشت [۳]:



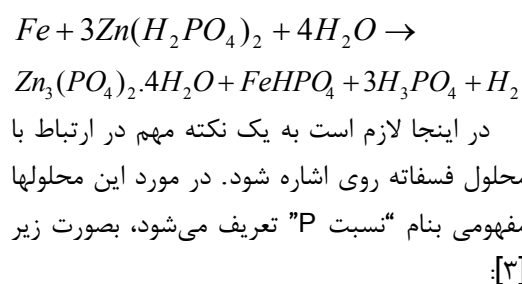
در پوشش:

وقتی که آهن فرو یکی از فلزات M^1 یا M^2 باشد، موضوع پیچیده تر می‌شود چرا که آهن فرو هم در محلول و هم پوشش حضور دارد [۳]:



(محلول) (نامحلول)

Van Wazer معادله زیر را معادله تشکیل پوشش فسفات روی سطح فلز آهن می‌داند [۲]:



$$نسبت P = \frac{فسفوفیلیت^{12}}{فسفوفیلیت^{13} + هوییت^{13}}$$

که در آن فسفوفیلیت^{۱۲}، $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ و هوییت^{۱۳} $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ می‌باشد.

این نسبت به ۲ دلیل حائز اهمیت می‌باشد:

۱ - هرگاه روش فسفاتاسیون پاششی باشد، این نسبت تقریباً یک و هرگاه روش فسفاتاسیون غوطه‌وری باشد این نسبت به میزان قابل توجهی با یک فاصله خواهد داشت.

۲ - فسفوفیلیت و هوییت و نسبت آنها در پوشش ایجاد شده تا حد زیادی در خواص و ماهیت آن تأثیر می‌گذارد.

نمکهای فلزی، شتابدهنده ناتا ۹۰۵ زد پودر نیتريت سدیم، تنظیم کننده PH سود محلول در آب و سیلر کروماته مایع سیلر با پایه اسید کرومیک می‌باشند..

برای کلیه آزمایشها، شرایط چربیگیری ثابت بود. بدین شکل که محلول چربیگیر با حل نمودن ۷۵ گرم از پودر چربیگیر در ۱۵۰۰ ml آب و رساندن دمای آن به ۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد تهیه شد. مدت زمان چربیگیری ۱۵-۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. ضمناً محلول سیلر کروماته نیز با ریختن ۱۵ ml از محلول سیلر در داخل بشر ۱۵۰۰ ml و به حجم رساندن آن (غلظت ۱ درصد حجمی) تهیه شد (مدت زمان عملیات یک دقیقه). نحوه تهیه محلول فسفات و نیز فعال کننده سطح دربندهای زیر توضیح داده می‌شود. بعد از فسفات کردن ۴۸ قطعه در مقادیر مختلف اسیدیته آزاد و اسیدیته کل محلول فسفات، زمانها و دماهای متفاوت عملیاتی، غلظتهای مختلف شتابدهنده و غلظتهای مختلف ماده فعال کننده سطح (که توضیحات آنها ذیلاً می‌آید)، قطعات رنگ پودری شده و سپس در دستگاه سالت اسپری قرار داده شدند. توضیح اینکه جهت قرار دادن قطعه رنگ شده در دستگاه سالت اسپری جهت سنجش میزان مقاومت فیلم رنگ در برابر خوردگی، ابتدا دو خراش عمقی قطری روی قطعه داده می‌شوند با قرار دادن قطعه در دستگاه اسپری، سطح خراشیده شده فلز آرام آرام شروع به خورده شدن می‌کند (Filiform Corrosion) و هرگاه میزان نفوذ فیلم خوردگی به حد ۳ میلیمتر رسید، قطعه را از دستگاه بیرون آورده و مدت زمانی را که قطعه در داخل دستگاه بوده است را یادداشت می‌کنند که این زمان که بر حسب ساعت بیان می‌شود معرف مقاومت قطعه مزبور در مقابل خوردگی می‌باشد. جهت توضیحات بیشتر در این مورد به مراجع مراجعه شود [۴۳].

۱ - اسیدیته آزاد (F.A)

در کل آزمایشات این مرحله، غلظت ماده فعال کننده سطح ۰/۱ درصد بود (حل نمودن ۱/۵ گرم از پودر فعال کننده در ۱۵۰۰ ml آب). برای تهیه محلول فسفات با $F.A=0/45$ ابتدا ۶۷/۵ ml از محلول غلیظ فسفات به حجم ۱۵۰۰ ml رسانده

دمایی ۶۵-۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. سپس قطعه وارد مرحله آبکشی^{۲۰} می‌شود که می‌تواند بصورت دو مرحله پشت سر هم باشد. مدت زمان این مرحله ۲-۱ دقیقه و در دمای محیط است. سپس وارد مرحله فعالسازی^{۲۱} می‌شویم. مدت زمان لازم ۳۰ الی ۶۰ ثانیه و در دمای محیط است. حال قطعه وارد مرحله فسفات می‌شود. عمل فسفاتاسیون در دمای ۴۵-۵۵ درجه سانتیگراد به مدت زمان ۲ تا ۴ دقیقه صورت می‌پذیرد. بعد از یک یا دو مرحله آبکشی در دمای محیط، قطعه وارد آخرین مرحله، یعنی غیر فعالسازی^{۲۲} می‌شود که در دمای محیط و به مدت زمان ۱ الی ۲ دقیقه می‌باشد. در هنگام خروج قطعه از خط شستشو، عموماً یک حلقه پاشنده آب مقطر یا دمین^{۲۳} را بر روی قطعه می‌باشد تا رسوبات و اضافات احتمالی از روی قطعه شسته شوند و سطح قطعه به PH حدوداً خنثی برسد.

شرح آزمایشها

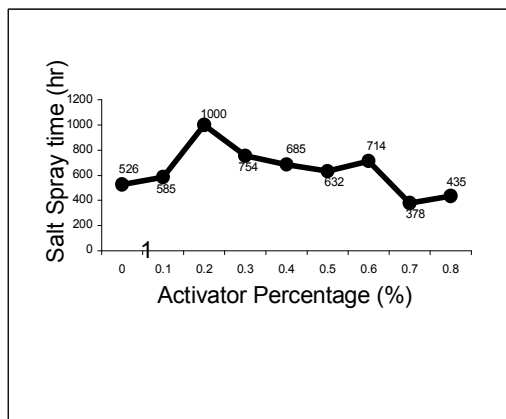
جهت انجام عمل فسفاتاسیون، ابتدا قطعاتی به ابعاد $10 \text{ cm} \times 6/5 \text{ cm}$ از ورق آهن ST۲۵ کارخانه فولاد مبارکه به ضخامت ۰/۷ میلیمتر تهیه شدند. بعد از انجام عمل فسفاتاسیون که توضیحات آن ذیلاً می‌آید، قطعات در خط رنگ یکی از کارخانجات یخچالسازی توسط پوشش رنگ پودری سفید رنگ شده و بعد از حدود ۱۰ روز جهت بررسی مقاومت در برابر خوردگی در دستگاه مربوطه، تست مه آب و نمک، قرار داده شدند.

جهت انجام عمل فسفاتاسیون، از مواد شیمیایی شرکت ناتاوست شیمی شرح زیر استفاده شد:

- ۱ - چربیگیر آهن غوطه وری (تحت کد ناتا ۵۰۱ آ)
- ۲ - فعال کننده سطح (تحت کد ناتا ۵۲۷)
- ۳ - فسفات روی تری کاتیونیک (تحت کد ناتا ۸۵۱)
- ۴ - شتابدهنده فسفات (تحت کد ناتا ۹۰۵ زد)
- ۵ - تنظیم کننده PH (تحت کد ناتا ۹۰۵ ام)
- ۶ - سیلر کروماته (تحت کد ناتا ۸۷۵)

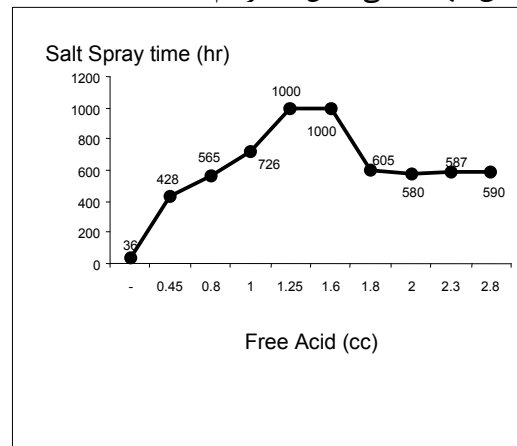
توضیح اینکه چربیگیر ناتا ۵۰۱ آ چربیگیر پودری با پایه از متاسیلیکات سدیم و سود، فعال کننده سطح ناتا ۵۲۷ پودر با پایه نمکهای فسفات تیتانیوم، فسفات روی ناتا ۸۵۱ مایع فسفات بر اساس اسید فسفریک و

سری از آزمایشات ثابت و برابر ۵ دقیقه گرفتیم. بدین ترتیب قطعه فسفات شده با $T.A=15/5$ بدست آمد. از آنجایی که با استفاده از یک محلول فسفات در یک $F.A$ معین بالا بردن $T.A$ امکان پذیر نمی باشد (بعلت برهم خوردن تعادل بین واکنشهای پوشش-محلول)، لذا برای ساختن محلول فسفات در $F.A$ برابر با $1/5$ و $T.A$ برابر $18/5$ ، $19/5$ ، $22/5$ ، $24/4$ ، $25/7$ و $31/3$ به ترتیب از ماده فسفات مقادیر، 60 ، $67/5$ ، 75 ، $82/5$ ، 90 ، $97/5$ میلی متر و از ماده تنظیم کننده PH مقادیر $3/36$ ، $4/08$ ، $4/8$ ، $5/52$ ، $6/24$ ، $6/96$ گرم استفاده شدند. بدین ترتیب بعد از عملیات رنگ کاری قطعات فوق و بررسی مقاومت در برابر خوردگی آنها داده‌هایی بدست آمدند که بر طبق آنها منحنی شکل (۲) رسم شده است.



شکل ۲: تغییرات زمان سالت اسپری با اسیدیته کل.

شد. سپس مقدار $5/8$ گرم از ماده تنظیم PH در مقداری آب رقیق شد و به آزامی و با هم زدن به محلول فوق اضافه گردید. سپس درجه حرارت محلول به درجه حرارت عملیاتی، 55 درجه سانتیگراد رسانیده شد و قبل از شروع بکار مقدار $1/5$ ml از شتابدهنده مایع همراه با رقیق کردن به محلول اضافه شد. زمان عملیات را نیز در این سری از آزمایشات ثابت و برابر ۵ دقیقه گرفتیم، بدین ترتیب قطعه فسفات شده با $F.A=0/45$ بدست آمد. به همین روال با افزایش مقدار مشابهی از ماده تنظیم PH به محلول فسفات با اسیدیته‌های آزاد مختلف دست یافتیم. بدین ترتیب بعد از رنگ کردن و بدست آوردن قامت در برابر خوردگی قطعات داده‌هایی بدست آمد که بر طبق آنها منحنی شکل (۱) رسم شد.



شکل ۱: تغییرات زمان سالت اسپری با اسیدیته آزاد.

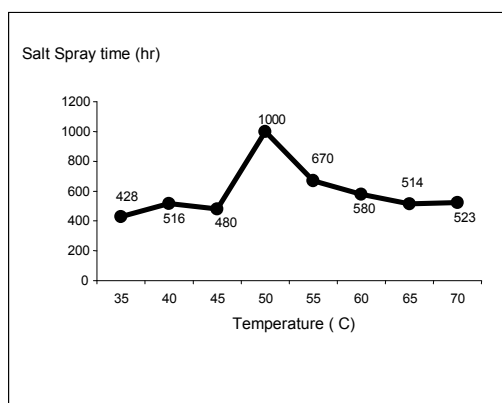
۳- زمان

در آزمایشات این مرحله نیز غلظت ماده فعال کننده سطح $0/1$ درصد نظر گرفته شد. اسیدیته کل و آزاد به ترتیب در مقادیر $19/5$ و $1/5$ تثبیت شدند. (برای تهیه محلول فسفات مربوطه از $67/5$ ml مایع فسفات غلیظ به همراه $4/08$ گرم از ماده تنظیم PH و $1/5$ ml از شتابدهنده مایع در حجم 1 ml 1500 استفاده شد). نکته‌ای که در اینجا بر خوردیم این بود که: برای بررسی اثر زمان، 10 نقطه (یا 10 زمان) مختلف را مد نظر قرار دادیم و از قطعه چهارم (معادل با زمان 4 دقیقه) به بعد محلول فسفات بعلت استفاده زیاد شروع به رسوب دادن کرد. در اینجا اجازه دادیم تا رسوب ته نشین شده و سپس محلول شفاف رویی را به درون بشر دیگری سرریز کرده و به حجم

۲- اسیدیته کل (T.A)

در کل آزمایشات این مرحله غلظت ماده فعال کننده سطح $0/1$ درصد بود. اسیدیته آزاد نیز در مقدار $F.A=1/5$ تثبیت گردید. برای تهیه محلول فسفات با $T.A=15/5$ مقدار 54 ml از فسفات نانا 851 به حجم 1500 ml رسانیده شد. سپس با اضافه کردن مقدار $2/78$ گرم از ماده تنظیم PH ، بصورت رقیق شده و همراه با هم زدن، اسیدیته آزاد و کل محلول به مقادیر $1/5$ و $15/5$ رسانیده شدند. نهایتاً درجه حرارت محلول در درجه حرارت عملیاتی، 55 درجه سانتیگراد تنظیم شد و قبل از شروع به قطعه زدن مقدار $1/5$ ml از شتابدهنده مایع همراه با رقیق کردن به محلول اضافه شد. زمان عملیات را نیز در این

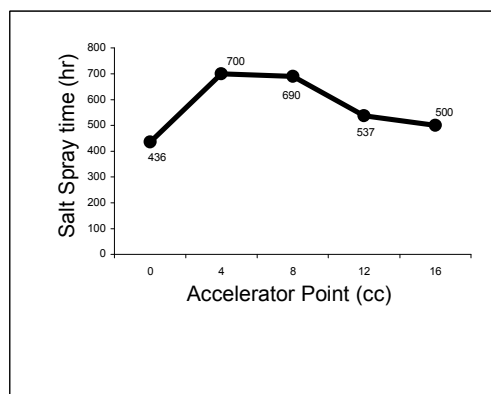
داشته باشد فسفاتده کردیم ($P_{acc}=0$) و سپس با افزایش مقادیر ۱/۵، ۳، ۴/۵ و ۶ میلی لیتر از ماده شتابدهنده (معادل P_{acc} برابر ۸، ۱۲ و ۱۶) در بشر ۱۵۰۰ ml بررسی خود را ادامه دادیم. نکته این است که هنگامی که مقدار شتاب دهنده در محلول از یک حدی بالاتر رفت ($P_{acc}=8$)، تمایل محلول به رسوب دادن بیشتر شد طوری که در مقدار $P_{acc}=6$ محلول کاملاً غیر قابل استفاده بنظر می‌رسید و کیفیت پوشش نیز افت نمود. اطلاعات حاصل از بررسیهای این مرحله ما را به منحنی (۵) رسانید.



شکل ۳: تغییرات زمان سالت اسپری با زمان.

۴ - دما

در آزمایشات این مرحله غلظت ماده فعال کننده سطح ۰/۱ درصد در نظر گرفته شد. لازم بتذکر است که زمان فرآیند فعالسازی سطح ۴۵ ثانیه و در دمای محیط کنترل شدند (در کلیه آزمایشات بغیر از آزمایشات بند ششم) در اینجا مانند بند سوم، مقادیر اسیدیته آزاد و اسیدیته کل در ۱/۵ و ۱۹/۵ تثبیت شدند و زمان عملیات نیز ۵ دقیقه بود. اولین دمای کاری ۳۵ درجه سانتیگراد بود و با افزایش پله‌ای دما با دامنه ۵ درجه سانتیگراد بررسی خود را ادامه دادیم. نکته‌ای که قابل ذکر است این است که مشاهده شد در دماهای عملیاتی ۶۰ به بالا، رسوب محلول فسفاتده شدت زیاد می‌شد در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد علاوه بر آنکه ظاهر پوشش بدست آمده نامناسب بود عملاً استفاده از محلول نیز غیر ممکن بنظر می‌رسید. بر اساس اطلاعات بدست آمده منحنی (۴) رسم شد.



شکل ۴: تغییرات زمان سالت اسپری با دما.

شکل ۵: تغییرات زمان سالت اسپری با شتابدهنده.

۶ - غلظت فعال کننده

در آزمایشهای این مرحله مقادیر اسیدیته آزاد، اسیدیته کل، دمای عملیات، زمان عملیات و غلظت شتابدهنده محلول فسفاتده به ترتیب ۱/۵، ۱۹/۵، ۵۵ درجه سانتیگراد، ۵ دقیقه و ۰/۱ درصد حجمی بودند. در اولین قطعه اصلاً از محلول فعالساز سطح استفاده نشد و قطعه بعد از آبکشی مستقیماً داخل محلول فسفاتده گردید. اما از قطعات دوم به بعد

۵ - غلظت شتابدهنده

در آزمایشات این مرحله، غلظت، زمان و دمای مرحله فعالسازی سطح در ۰/۱ درصد، ۴۵ ثانیه و دمای محیط و اسیدیته آزاد، اسیدیته کل، دمای عملیاتی و زمان فسفاتناسیون به ترتیب در ۱/۵، ۱۹/۵، ۵۵ درجه سانتیگراد و ۵ دقیقه تثبیت شدند. ابتدا قطعه‌ای را بدون آنکه محلول فسفاتده شتاب دهنده

رسوب دادن بشدت افزایش می‌یابد (نامطلوب) این رسوب حتی بر سطح پوشش نشسته بر عملیات رنگ کاری بعدی اثر منفی می‌گذارد.

برای اسیدیته کل (T.A)، با توجه به منحنی شکل (۲) می‌توان به این نکات دست یافت که از آنجایی که در این حالت اسیدیته آزاد محلول فسفات ثابت و در مقدار $F.A=1/5$ تثبیت شده است، عمل خوردگی سطح فلز تقریباً با نرخ ثابتی صورت می‌پذیرد. در پائین‌ترین عدد اسیدیته کل، $T.A=15/5$ ، مشاهده می‌شود که پوشش بصورت قابل قبولی بر روی سطح تشکیل یافته اما از قدرت و ضخامت کافی بر خوردار نمی‌باشد. رسوب محلول نیز معقول و مطلوب است. هنگامی که اسیدیته کل افزایش می‌یابد، به جهت نزدیک شدن و رسیدن به نقطه تعادل واکنشهای محلول-پوشش، به بهترین و مطلوبترین پوشش فسفات تشکیل شده می‌رسیم.

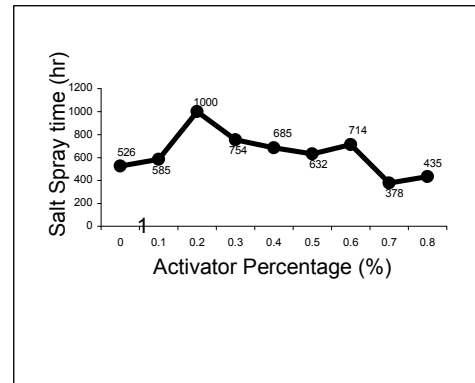
در این محدوده بهینه $19/5 < T.A < 22/5$ ، رسوب محلول کم بوده و پوشش تشکیل یافته یکنواخت، ریز کریستالی و متراکم برنگ خاکستری متوسط (مطلوب) می‌باشد. لازم به توضیح است که رنگ پوشش، یکی از مهمترین پارامترهای چشمی و تعیین کیفیت پوشش می‌باشد.

با بیشتر بالا رفتن اسیدیته کل، $T.A > 23$ ، به مهمترین مسئله‌ای که بر می‌خوریم رسوب دادن شدید محلول فسفات است. این پدیده نامطلوب، به همراه ظاهر غیر یکنواخت پوشش وتیره شدن رنگ آن به جواب ضعیف و نامطلوب مقاومت قطعه در برابر خوردگی می‌انجامد.

برای بررسی اثر زمان، با توجه اطلاعات بدست آمده از شکل (۳)، مشاهده می‌شود که تغییرات مدت زمان آزمایش مه آب و نمک بر حسب زمان عملیات^{۲۵} بصورت یک منحنی صعودی می‌باشد. بعبارت دیگر هر چه قدر مدت زمان عملیات فسفات کردن بیشتر باشد، بعلت کاملتر شدن فرآیند پوشش، قطعه از خود مقاومت بیشتری در برابر خوردگی نشان می‌دهد.

البته ذکر این نکته مهم است که مطلب بالا بدان معنی نیست که زمان هر چه بیشتر عملیات برای ما مطلوبتر است چرا که عملاً نشان داده شده است [۳] در سیستم فسفاتاسیون بروش غوطه‌وری واکنشهای

از محلول فعالساز استفاده شد. غلظت آن را هم در اول در ۰/۱ درصد تثبیت کردیم و سپس به افزایش غلظت آن به صورت پله‌ای با دامنه ۰/۱ اقدام نمودیم. نتایج بدست آمده در منحنی شکل (۴) را آمده اند. لازم بذکر است که زمان عملیات فعالسازی سطح در کلیه غلظتهای آن ۴۵ ثانیه بود.



شکل ۶: تغییرات زمان سالت اسپری با غلظت فعال کننده.

بررسی نتایج آزمایشها و بحث نهائی

در مورد اسیدیته آزاد (F.A) با توجه به شکل (۱) می‌توان نتیجه گرفت که در حالتی که F.A محلول بالاست، رسوب محلول فسفات پائین بوده (مطلوب) و عمل خورده شدن سطح فلز^{۲۴} بسرعت و بخوبی صورت می‌گیرد و عمل تشکیل پوشش نیز تا حدی اتفاق می‌افتد. اما آنچه مسلم است اینست که فرآیند خوردگی سطح در این محدوده بیش از فرآیند تشکیل پوشش می‌باشد بطوریکه پوشش تشکیل شده غیر یکنواخت، دانه درشت و برنگ خاکستری تیره (نامطلوب) می‌باشد.

طبیعتاً این پوشش نمی‌تواند به همراه رنگ رویه مقاومت در برابر خوردگی بالائی داشته باشد. این شاخص با پائین آمدن F.A بهبود می‌یابد بطوریکه در محدوده $1/8 < F.A < 1/0$ به بالاترین میزان خود می‌رسد. در این شرایط محلول فسفات پایدار بوده، PH نیز در حد معقولی بوده و پوشش تشکیل یافته یکنواخت، متراکم و به رنگ خاکستری روشن می‌باشد (مطلوب). با پائین تر آمدن $F.A (0/4 \leq F.A \leq 0/8)$ فرآیند تشکیل پوشش همچنان صورت می‌گیرد اما از مقدار قدرت پوشش کاسته شده و تمایل محلول به

پوشش بخوبی صورت گرفته و کیفیت پوشش بدست آمده نیز کاملاً مناسب می‌باشد.

(برنگ خاکستری روشن، میکروکریستالی، فشرده و فاقد نقاط توخالی و زنگ‌زدگی).

در نتیجه مقاومت در برابر خوردگی قطعات رنگ شده در غلظتهای $P_{acc}=4$ و $P_{acc}=8$ در بالاترین حد خود قرار می‌گیرند.

با زیاد شدن ماده شتابدهنده در محلول، $P_{acc} \geq 8$ رسوب محلول نیز افزایش می‌یابد، پدیده‌ای که به هیچ وجه مطلوب نمی‌باشد. این رسوب طبیعتاً بر روی قطعه فسفات‌ده شده می‌نشیند و این چسبندگی رنگ به سطح را حد زیادی کاهش می‌دهد. ضمناً بعلت دور بودن غلظت یون آهن فروری داخل محلول از مقدار تعادلی و مطلوب آن، ماهیت پوشش (نسبت P) تا حد زیادی تغییر کرده که این را می‌توان از تغییر رنگ پوشش از خاکستری روشن به خاکستری تیره مشاهده کرد. لذا مقاومت در برابر خوردگی در کل افت می‌کند.

برای بررسی اثر غلظت فعال کننده سطح و با توجه به شکل شماره ۶ بدین مطالب می‌رسیم که: هنگامی $P_{act}=0/2$ ، پوشش روی سطح بیشتری مقاومت را در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که منحنی تقریباً از رفتاری کلی تبعیت می‌کند: هنگامی که از فعال کننده سطح استفاده نمی‌شود، $P_{act}=0$ ، پوشش حاصل ضعیف، غیر یکنواخت و دانه درشت می‌باشد ولی از آنجایی که پوشش رنگ پودری بسیاری از نقاط ضعیف زیر سازی سطح را می‌پوشاند، می‌بینیم که قطعه مقاومت نسبتاً خوبی در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد. با ورود ماده فعال کننده به سیستم، کیفیت پوشش تشکیل یافته بهبود می‌یابد و طبیعتاً مقاومت آن در برابر خوردگی افزایش می‌یابد بطوریکه وقتی

$P_{act}=0/2$ ، مقاومت به بالاترین حد خود یعنی از بیش از ۱۰۰۰ ساعت می‌رسد. بعد از این نقطه، با بالاتر رفتن غلظت فعال کننده عمل هسته گذاری سطح توسط فعال کننده بتدریج با اشکال مواجه می‌شود که منجر به تغییر تدریجی پوشش به حالت غیر یکنواخت و رنگ تیره می‌شود که اثر خود را در پائین آمدن مقاومت در برابر خوردگی قطعاً از $P_{act} \geq 2/0$

تشکیل پوشش در مدت زمان ۵ دقیقه تکمیل شده و بیشتر ماندن قطعه در داخل محلول فقط موجب می‌شود که نقاط توخالی باقیمانده پر شوند. در تأیید این مطلب مشاهده می‌شود که در شکل (۳)، منحنی بعد از مدت زمان ۶ دقیقه تقریباً بصورت افقی (FLAT) در می‌آید. ضمناً شکل کلی این منحنی در توافق کامل با تحقیقات قبلی محققان می‌باشد [۳].

برای بررسی اثر دما، با توجه به شکل (۴)، می‌توان موارد ذیل را بیان نمود:

منحنی رسم شده دارای یک نقطه ماکزیمم در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد است که نشانگر مقاومت در برابر خوردگی بالای پوشش فسفات‌ده روی تری کاتیونیک در این دماست. در این دما، پوشش برنگ خاکستری روشن، میکروکریستالی و فشرده می‌باشد. در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد نیز همین خواص برای پوشش منتها با مقاومت در برابر خوردگی کمتر وجود دارد. در دمای پائینتر از ۵۰ درجه سانتیگراد، بعلت دور شدن از محدوده دمایی بهینه واکنشهای محلول-پوشش، تشکیل پوشش بخوبی صورت نمی‌گیرد.

در این حالت پوشش برنگ خاکستری روشن منتها با نقاط توخالی می‌باشد و در دماهای پائینتر همراه با زنگ زدگی نیز هست که نهایتاً منجر به پائین آمدن تدریجی مقاومت پوشش در برابر خوردگی می‌شود. در دماهای بالاتر از ۵۵ درجه سانتیگراد هم بدلیل فوق الذکر و هم بدلیل زیاد شدن رسوب محلول فسفات‌ده کیفیت پوشش افت پیدا می‌کند و طبیعتاً مقاومت در برابر خوردگی پوشش نیز کاهش می‌یابد. رنگ پوشش در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد به خاکستری تیره می‌گراید که گواه بر نامناسب بودن ماهیت پوشش نیز هست.

برای بررسی اثر غلظت ماده شتابدهنده، با توجه به شکل (۵)، می‌توان مطلب ذیل را بیان نمود:

در حالتی که محلول فسفات‌ده بدون ماده شتابدهنده است ($P_{acc}=0$) کیفیت پوشش فسفات‌ده حاصله اصلاً مطلوب نمی‌باشد منتها قدرت پوشش دهی و چسبندگی رنگ پودری بسطح آنقدر است که قطعه مربوطه مقاومت قابل توجهی را در برابر خوردگی از خود نشان دهد. با ورود ماده شتابدهنده بداخل محلول فسفات‌ده، واکنشهای تعادلی محلول-

غلظت محلول فعال کننده سطح در مرحله ما قبل فسفات ۰/۱-۰/۲ درصد وزنی باشد. رسوب محلول نیز باید دائماً توسط سیستم رسوب گیر از محلول جدا شود.

تشکر و قدردانی

در خاتمه لازم است از کلیه اعضای هیئت مدیره و پرسنل محترم شرکت ناتاوست شیمی و جناب آقای مهندس حیدری که در انجام آزمایشها نهایت همکاری را داشته‌اند قدردانی کنم.

نشان می‌دهد. با توجه به نتایج فوق می‌توان در یک نتیجه گیری کلی در مورد فرآیند فسفات روی تری کاتیونیک غوطه‌وری ابراز داشت که:

اسیدیته آزاد محلول در محدوده ۱/۸-۱/۰ تنظیم شود که عموماً معادل با محدوده بهینه اسیدیته کل ۱۹-۲۳ می‌باشد. زمان عملیات فسفات کردن باید در محدوده ۵-۶ دقیقه تنظیم گردد. ضمناً باید سعی شود که درجه حرارت محلول در حدود ۵۵-۵۰ درجه سانتیگراد قرار گیرد. ماده شتابدهنده که به محلول فسفات اضافه می‌شود بهتر است با غلظت ۰/۱-۰/۲ درصد حجمی (از محلول شتابدهنده) باشد و نیز اینکه

مراجع

- 1 - Sinkowski, et al. (1999). United stated Patent.
- 2 - Sinkowski, M. and Petschel, M. (Parker Amchen, Henkel Corp), (1997). "Reduction of sludge in a zinc phosphating process - A DOE study." Paper No. 970730, *Corrosion Prevention Journal*. (SAE).
- 3 - Freeman, D. B. (1986). *Phosphating and metal Pre-Treatment*, Butler and Tanner Ltd, Great Britain.
- 4 - Rausch, W. (1990). "The phosphating of metals." *ASM International*, U.S.A. Finishing Publications, Ltd, England.
- 5 - *Metals Handbook Of Surface Cleaning, Finishing and Coating*, (1990).

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

- | | | |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 1 - Free Acidity | 2 - Total acidity | 3 - Accelerator Concentration |
| 4 - Activator Concentration | 5 - Trication Zinc Phosphate | 6 - Dip System |
| 7 - Salt Spray Test | 8 - Surface Pre-Treatment | 9 - Dication Zinc Phosphate |
| 10 - Spray System | 11 - Nozzles | 12 - Phosphophyllite |
| 13 - Hopeite | 14 - Microcrystalline | 15 - Top Coats |
| 16 - Powder Coating | 17 - Electro Deposition | 18 - Liquid Paint |
| 19 - Degreasing | 20 - Rinsing | 21 - Activation |
| 22 - Fascination | 23 - Demineralized Water | 24 - Etching |
| 25 - Operation Time | | |
