

تأثیر پیش فعال سازی مکانیکی سطح فولاد ساده کربنی بر ساختار پوشش فسفات Zn اعمالی

لیلا فتح یونس^{۱*}، مازیار آزادبه^۲ و فضا حیدری^۳

چکیده

عملیات فسفات کاری دما پایین، برای کامل شدن عملیات پوشش دهی به زمان های طولانی نیاز دارد و بنابراین، جهت کاهش زمان عملیات می توان از تسریع کننده های مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی استفاده کرد. در این مقاله تاثیر روش های گوناگون فعال سازی مکانیکی سطح فولاد ساده کربنی، نظیر ساچمه پاشی، سنباده زنی با ورق سنباده شماره 180 و ماسه پاشی، بر ویژگی های نظیر زبری و ساختار لایه فسفات اعمالی فلز پایه مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه پوشش های حاصله به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نشان داد که عملیات ساچمه پاشی به دلیل افزایش بیش از حد زبری سطح، تاثیری منفی بر ساختار لایه فسفات حاصله داشته، سبب درشت تر شدن و توزیع نایکناخت بلورهای فسفات می شود. از سوی دیگر، مشاهده شد که آماده سازی سطح به وسیله عملیات ماسه پاشی، به دلیل تشکیل پروفیل زبری مناسب روی سطح، سبب افزایش مراکز جوانه زنی بلورهای فسفات در مقایسه با حالتی شد که آماده سازی سطح به وسیله عملیات سنباده زنی انجام گرفت. در نتیجه، با پرداخت سطح به وسیله عملیات ماسه پاشی، پوشش هایی ریزدانه و متراکم تری بدست آمد. در ادامه نیز با توجه به اندازه گیری زمان بهینه فسفات کاری، ضخامت، وزن و چگالی پوشش های اعمالی روی سطوح با بافت سطحی گوناگون، مشاهده شد که فعال سازی سطح به وسیله روش ماسه پاشی، سبب تشکیل پوششی چگال تر با وزن کمتر در زمان های فسفات کاری کوتاه تر شد.

واژه های کلیدی: فولاد کربنی، پوشش فسفات Zn، آماده سازی مکانیکی سطح، ساچمه پاشی، سنباده زنی، ماسه پاشی، ریخت شناسی پوشش، ساختار ریزدانه.

1- کارشناس ارشد مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی سهند.
2- دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی سهند.
3- کارشناس مهندسی شیمی.
* نویسنده مسئول مقاله: l_fathyunes@yahoo.com

پیشگفتار

روش‌های پیشگیری از خوردگی بسیار متنوع هستند، ولی رایج‌ترین روش حفاظت در برابر محیط‌های خورنده، اصلاح سطح فلز به وسیله تشکیل یک سد فیزیکی روی آن است و بسته به نوع روش بکار رفته، درجه حفاظت فرق دارد. روش‌های مورد استفاده برای حفاظت در دو گروه روش‌های مدرن نظیر رسوب فیزیکی بخار (PVD)¹، رسوب شیمیایی بخار (CVD)²، نیتروژن‌دهی، کربن‌دهی، کاشت یونی³ و روش‌های مرسوم‌تر شامل اعمال رنگ، آندایز کردن و پوشش‌های تبدیلی طبقه‌بندی می‌شوند. روش‌های مرسوم در مقایسه با روش‌های مدرن، مقرون به صرفه‌ترند. از سوی دیگر، معمولاً جهت بهبود عملکرد حفاظت از سطح، ترکیب دو روش پوشش‌دهی تبدیلی و اعمال رنگ استفاده می‌شود. بنابراین، پوشش‌های تبدیلی نقشی مهم در صنایع گوناگون بویژه خودروسازی بازی می‌کنند [1].

این پوشش‌ها به دلیل خاصیت عایق بودن، سبب افزایش مقاومت قطعه در مقابل رطوبت، بخار آب و مواد خورنده می‌شوند. از سوی دیگر، فیلم رنگ به علت نفوذ خوب در ساختار زیگزاگی شکل پوشش فسفات، سبب بهبود کیفیت چسبندگی می‌شود [2 و 3].

هم‌چنین، پوشش‌های فسفات به گونه‌ای گسترده در عملیات شکل‌دهی نظیر خمش، کشش عمیق و فرایندهای آهنگری که در آن‌ها فلز تغییر شکل بالایی را تحمل می‌کند، استفاده می‌شوند. در این فرایندها که فشارهای تماسی بین سطح فولاد و قالب زیاد است، پوشش‌های فسفات می‌توانند از تماس بین این دو سطح در مراحل ابتدایی تغییر شکل جلوگیری کنند، اما به علت تردی و شکنندگی، ویژگی‌های سایشی بالا و مناسبی ندارند. بنابراین، یک روان‌ساز پیش از انجام شکل‌دهی روی لایه‌های فسفات اعمال می‌شود [4].

فسفات‌کاری سطوح به روش غوطه‌وری، پاششی و یا ترکیبی از هر دو روش انجام می‌شود [2]. انتخاب روش فسفات‌کاری به پارامترهای گوناگونی نظیر شکل، اندازه و تعداد قطعات؛ جنبه اقتصادی روش؛ امکانات و فضای

موجود و هم‌چنین، کیفیت مورد انتظار از پوشش بستگی دارد [5 و 2].

قطعات ریزی مانند پیچ و مهره، میخ، اجزای ترمز، کلاچ و اجزای موتور را در محفظه استوانه‌ای دوار و به روش غوطه‌وری در محلول فسفات پوشش می‌دهند. در حالی که قطعات بزرگ نظیر بدنه یخچال را روی یک نوار نقاله و از راه پاشش محلول فسفات پوشش‌دهی می‌کنند [6 و 7].

مهم‌ترین بخش در طول فرآیند فسفات‌کاری، تشکیل جوانه‌های فسفات در زمان‌های اولیه غوطه‌وری است و تعداد جوانه‌ها، ویژگی‌های پوشش فسفات، ضخامت آن و اندازه بلورهای تشکیل شده را تحت تاثیر قرار می‌دهند [8 و 9]. تعداد زیاد جوانه‌ها، سبب تشکیل یک پوشش ریزدانه می‌شوند. در حالی که تعداد کم آن‌ها، پوششی زبر و درشت دانه‌تر را ایجاد می‌کنند که به زمان زیادی برای کامل شدن عمل پوشش‌دهی نیاز دارند [8]. از سوی دیگر، جوانه‌های تشکیل شده در زمان‌های اولیه غوطه‌وری، مکان‌های جوانه‌زنی را برای رسوب بعدی بلورها فراهم می‌کنند [9 و 10].

بنابراین، فرایند فسفات‌کاری از حساسیت زیادی برخوردار است و پارامترهای شیمیایی و متالورژیکی زیادی نظیر ریزساختار، بافت سطحی و ترکیب شیمیایی فلز پایه، اسیدیته کل، اسیدیته آزاد، pH، دما، زمان فسفات‌کاری، مقدار شتاب دهنده، درجه حرارت خشک کردن پوشش و غیره بر تعداد جوانه‌های اولیه فسفات، ویژگی‌ها و کیفیت پوشش بدست آمده تاثیر می‌گذارند [11 و 6].

اشاره شد که دما یکی از فاکتورهای موثر بر تعداد جوانه‌های فسفات شکل گرفته در مراحل اولیه فسفات‌کاری و در نتایج ویژگی‌های پوشش بدست آمده است، ولی استفاده از حمام‌های فسفات‌کاری دما بالا به دلیل مشکلات ناشی از نگهداری کوپل‌ها، گرمایش نامناسب و فوق گرم کردن حمام‌های فسفات‌کاری دارای مشکلاتی است. یکی از راه‌های ممکن برای کاهش انرژی و حذف چنین مشکلاتی، استفاده از حمام‌های دما پایین است. استفاده از این حمام‌ها از سال 1940 آغاز شد و امروزه به علت محدود کردن هزینه‌های انرژی، بیش‌تر مورد توجه است، اما فرایندهای فسفات‌کاری دما پایین

¹-Physical Vapor Deposition

²-Chemical Vapor Deposition

³-Ion Implantation

سپس بمنظور حذف مواد خارجی و لایه های زنگ از سطح، آماده سازی مکانیکی سطح به سه روش گوناگون سنباده زنی با ورق سنباده شماره 180، ماسه پاشی به وسیله ماسه های سیلیس با محدوده اندازه ذرات 10 تا 180 میکرومتر یا ساچمه پاشی به وسیله ساچمه های فولادی با سختی 40 تا HRC 45 و دانه بندی گزارش شده در جدول 2 به مدت زمان 10 دقیقه انجام گرفت. گفتنی است که سطح تمامی نمونه ها پس از ماسه پاشی، در شرایط مشابهی به کمک هوای فشرده و برس سیمی نرم از گرد و غبار و ذرات سیلیس باقی مانده تمیز شدند زیرا بقایای سیلیس و گرد و غبار روی سطح، چسبندگی و کیفیت پوشش اعمالی را تحت تاثیر قرار می دهند. از سوی دیگر، سطوح فعال ماسه پاشی شده، مستعد خوردگی هستند. بنابراین، چنانچه این سطوح برای مدتی طولانی در معرض هوا و رطوبت قرار بگیرند، اثر مفید آن عملیات از بین رفته و سطح دوباره آلوده می شود [1] پس باید بلافاصله عملیات پوشش دهی روی آن ها انجام شود.

پس از فعال سازی مکانیکی سطح نمونه ها، جهت ارزیابی درجه آماده سازی از استاندارد ISO S501-1 استفاده شد که در میان سایر استانداردها برای سطوح فلزی از جامعیت بیشتری برخوردار است. در این استاندارد، درجه آماده سازی سطوح فولاد، بسته به نوع روش بکار رفته با علامت های اختصاری گوناگونی ارائه شده است. درجات زنگ زدگی با علائم A، B، C و D نام گذاری شده اند. درجه A مربوط به حالتی است که زنگ زدگی در صورت وجود روی قطعه بسیار کم است و در دیگر درجات نیز به ترتیب شدت زنگ زدگی افزایش می یابد. درجات تمیزکاری پاششی نیز با علائم Sa1 (تمیزکاری سبک)، Sa2 (تمیزکاری متوسط)، Sa2¹ (تمیزکاری کامل) و Sa3 (تمیزکاری به رنگ اصلی فولاد) طبقه بندی شده اند.

در مرحله بعدی، عملیات آماده سازی سطح برای اعمال پوشش، چربی زدایی نمونه ها در محلول 10% NaOH با دمای 70 درجه سانتی گراد، به مدت زمان 10 دقیقه انجام شد. در نهایت، نمونه ها به وسیله آب مقطر شستشو داده شده و به مدت زمان 3 دقیقه به وسیله محلول استون با دمای محیط در داخل دستگاه آلتراسونیک تمیز شدند. برای اسیدشویی نمونه ها نیز از محلول حاوی اسید

خیلی آهسته است. بنابراین، نیاز به تسریع کننده هایی برای کاهش زمان پوشش دهی است. این تسریع کننده ها می توانند شیمیایی، مکانیکی و یا الکتروشیمیایی باشند [12 و 13].

در مورد تسریع کننده های مکانیکی می توان چنین گفت که سرعت فسفات کاری، ضخامت و اندازه بلورهای پوشش فسفات نه تنها به ترکیب حمام بلکه به نوع پوشش آماده سازی سطح فلز پیش از فسفات کاری نیز مربوط است زیرا ویژگی های پوشش بدست آمده بیش تر به وسیله واکنش هایی که در سطح جامد، در مناطق کاملاً مشخصی رخ می دهد، تعیین می شود و مناطق اولیه جوانه زنی بلورها همان سطح فلز هستند. در نتیجه، تشکیل جوانه ها، تعداد آن ها، سرعت جوانه زنی و هم چنین، رشد بلورها به تعداد مکان های فعال موجود در روی سطح و انرژی آن ها بستگی دارد. تمام عملیاتی که تعداد مراکز فعال را تحت تاثیر قرار می دهند، در ایجاد پوشش نازک با بلورهای ریز، تخلخل کم و مقاومت به خوردگی بالا در زمان های فسفات کاری کوتاه تر، موثرند [14 و 11]. در مقاله ها اشاره شده که تسریع کننده های مکانیکی با تغییر زبری سطح و در نتیجه، تغییر انرژی سطحی آن، موجب فراهم آوردن تعداد زیادی از مراکز فعال برای جوانه زنی بلورهای فسفات می شوند [15 و 11].

هدف از این مقاله بررسی و مطالعه تاثیر روش های گوناگون آماده سازی سطح نظیر سنباده زنی با کاغذ سنباده شماره 180، ماسه پاشی¹ و ساچمه پاشی² روی بافت سطحی فلز پایه و در نتیجه، ویژگی های پوشش فسفات حاصله است.

روش آزمایش

مراحل اعمال پوشش

در این مطالعه، زیرلایه هایی از جنس فولاد ساده کربنی، St 37 با ابعاد 2×40×50 میلی متر بکار گرفته شدند. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول 1 آورده شده است.

¹ - Sand blast

² - Shot blast

آماده‌سازی مکانیکی و ساختار پوشش‌های فسفات‌ها اعمالی روی آن‌ها، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به EDX مدل Cam Scan MV2300 انجام گرفت. اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ها نیز پس از فعال‌سازی مکانیکی آن‌ها، به وسیله دستگاه زبری‌سنج Talor & Hobson surtronic 25 و به روش سوزنی انجام گرفت.

در ادامه، اندازه‌گیری ضخامت لایه فسفات‌ها تشکیل شده روی سطح، به وسیله ضخامت‌سنج رنگ و پوشش مدل Surfifix® Pro ساخت کمپانی Phynix آلمان اندازه‌گیری شد. محدوده اندازه‌گیری ضخامت به وسیله این دستگاه، 0-100 میلی‌متر و دقت آن $\pm 0/1$ میکرومتر است. در این مطالعه، ضخامت در دوازده نقطه متفاوت سطح نمونه اندازه‌گیری شد و میانگین آن‌ها به عنوان ضخامت نهایی گزارش شد.

هم‌چنین، اندازه‌گیری وزن پوشش فسفات‌ها و رسم نمودارهای وزن پوشش- زمان غوطه‌وری بمنظور تعیین وزن نهایی پوشش و زمان بهینه فسفات‌کاری روی هر یک از سطوح آماده‌سازی مکانیکی شده با بافت سطحی گوناگون، بر اساس استاندارد ASTM B767-88 انجام شد. بر اساس این استاندارد اگر W_1 وزن نمونه پس از پوشش‌دهی و W_2 وزن نمونه پس از انحلال پوشش فسفات‌ها Zn موجود بر سطح فولاد، در محلول 50 گرم بر لیتر CrO_3 به مدت زمان حداقل 15 دقیقه و دمای 75 درجه سانتی‌گراد باشد، رابطه 1 می‌تواند برای اندازه‌گیری وزن واحد سطح پوشش استفاده شود. S_k نیز مساحت کل نمونه بر حسب مترمربع است. در این مطالعه، حجم محلول پوشش‌زدایی برای نمونه‌ها با ابعاد $2 \times 40 \times 50$ میلی‌متر، حدود 100 میلی‌لیتر انتخاب شد. هم‌چنین، بمنظور اجتناب از بروز خطا در حین اندازه‌گیری، نمونه‌ها پیش از توزین کاملاً خشک شدند.

$$\left(\frac{g}{m^2}\right) = \frac{W_2 - W_1}{S_k} \quad (1)$$

سولفوریک و اسید هیدروفلوریک با نسبت حجمی بیان شده در جدول 3، طی دو مرحله جداگانه برای پوسته‌زدایی و ماسه‌زدایی (در مورد سطوح ماسه‌پاشی شده) استفاده شد. پس از هر مرحله، نمونه‌ها دو بار آب‌کشی شده و در انتها در هوای گرم خشک شدند تا سطحی تمیز و عاری از هر گونه آلودگی و ذرات اکسید بدست آید.

پوشش‌دهی نمونه‌ها نیز با غوطه‌وری آن‌ها در داخل یک محلول فسفات‌ها با ترکیب 10 گرم بر لیتر ZnO؛ 2 گرم بر لیتر $NaNO_3$ 65٪؛ 15 میلی‌لیتر H_3PO_4 85٪ و 4/2 میلی‌لیتر HNO_3 ، با اسیدیته کل و آزاد به ترتیب 21 و 8/4، به مدت زمان 15 دقیقه انجام گرفت. اندازه‌گیری عدد اسیدیته کل و آزاد به روش تیتراسیون که در مراجع [5، 16-18] به آن اشاره شده، انجام گرفت. بدین صورت که برای اندازه‌گیری اسیدیته آزاد از بورت 50 میلی‌لیتری استفاده شد که ابتدا با آب مقطر و سپس با محلول هیدروکسید سدیم 0/1 نرمال شسته شده بود. برای تهیه شناساگر نیز 0/5 گرم از پودر متیل اورانژ¹ را در داخل 100 میلی‌لیتر الکل طبی حل و از این محلول به عنوان معرف جهت تیتراژ کردن استفاده شد. سپس مقدار دقیق 10 میلی‌لیتر از محلول فسفات‌ها، به داخل یک ارلن مایر ریخته و با 50 میلی‌لیتر آب مقطر رقیق شد. در ادامه، این محلول در حضور شناساگر متیل اورانژ با سود 0/1 نرمال تا تغییر رنگ از صورتی به زرد تیتراژ شد. برای اندازه‌گیری اسیدیته کل نیز، به همین روش عمل شد. با این تفاوت که برای تهیه شناساگر مناسب برای تیتراژ کردن، مقدار 1 گرم پودر فنل فتالین² را در 100 میلی‌لیتر الکل طبی حل کرده، از این محلول به عنوان معرف استفاده شد و پس از رقیق کردن مقدار 10 میلی‌لیتر از محلول فسفات‌ها با 50 میلی‌لیتر آب مقطر، این محلول در حضور شناساگر فنل فتالین تا رسیدن به رنگ صورتی به وسیله سود مرکب³ 0/1 نرمال تیتراژ شد. دمای حمام فسفات‌کاری نیز حدود 60 تا 65 درجه سانتی‌گراد بود.

مقایسه بین تغییرات ایجاد شده در ویژگی‌های سطحی نمونه‌ها پس از انجام روش‌های گوناگون

¹ - Methyl Orange

² - Phenol Phetalein

³ - Merck

بحث و نتایج

درجه بندی تمیزی سطح پرداخت شده بر اساس استاندارد ISO S501-1

شکل های 1 و 2 مقایسه نمونه های بکار رفته در این مطالعه را به ترتیب پیش و پس از عملیات پرداخت مکانیکی سطح، با نمونه های ارایه شده در استاندارد نشان می دهد. با مقایسه نمونه اولیه پیش از انجام عملیات پرداخت سطحی روی آن و نمونه های پرداخت سطحی شده به روش های مکانیکی ساچمه پاشی و ماسه پاشی با استاندارد، درجه تمیزی $A Sa 2 \frac{1}{2}$ تعیین شد.

مطالعه ساختار پوشش فسفات

شکل 3 تغییر در ساختار لایه فسفات تشکیل شده روی سطوح فولاد ساده کربنی St 37 آماده سازی شده با روش های مکانیکی متفاوت را نشان می دهد. همان گونه که از تصاویر SEM مشاهده می شود، پوشش اعمالی روی سطح ساچمه پاشی شده در مقایسه با سطح سنباده زنی شده، دارای بلورهای فسفات Zn (هوپیت¹) با ابعاد درشت تر بوده و پوشش دهی سطح به خوبی انجام نگرفته است، اما در مورد نمونه های ماسه پاشی شده در مقایسه با نمونه های سنباده زنی شده، بلورهای ظریف تر و ریزدانه تر با تراکم بالا تشکیل شده اند که به طور یکنواخت روی سطح پراکنده شده و تعداد بلورها در واحد سطح افزایش یافته است. میانگین اندازه طولی بلورهای فسفات Zn برای پوشش وارده روی نمونه ها با بافت سطحی گوناگون در جدول 4 گزارش شده است. اندازه گیری ابعاد بلورها به وسیله نرم افزار Clemex و با میانگین گیری اندازه طولی دست کم ده عدد بلور در سه بزرگنمایی گوناگون از تصاویر SEM، بدست آمده است.

دلیل اختلاف در ساختار پوشش های بدست آمده روی نمونه های پرداخت سطحی شده به روش های گوناگون، تفاوت ایجاد شده در حالت سطح است زیرا با توجه به نوع پیش عملیات انجام شده روی سطح، حالت سطح، فعالیت شیمیایی و الکتروشیمیایی آن تغییر می کند. در نتیجه، از آنجایی که واکنش های تشکیل پوشش فسفات روی سطح

انجام می شوند و مناطق اولیه جوانه زنی بلورها همان سطح فلزی است، بنابراین روش های گوناگون آماده سازی سطح روی ویژگی ها و ساختار پوشش بدست آمده تاثیر می گذارند [19 و 15]. شکل 4، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح فعال سازی مکانیکی شده را پیش از فسفات کاری نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، روش های گوناگون پرداخت سطح، سبب تغییر حالت سطح فلز پایه شده و در نتیجه، بر ساختار لایه فسفات بدست آمده تاثیر می گذارد. شکل 4 (الف) نشان می دهد که روی سطح آماده سازی شده به وسیله عملیات ساچمه پاشی، فرورفتگی های بزرگ و عمیقی نسبت به سطح فعال سازی شده به وسیله سنباده زنی پدید آمده است. عملیات ماسه پاشی نیز (شکل 4 ب)) سبب تشکیل فرورفتگی ها و برجستگی های ریز در کنار هم، روی سطح می شود. بنابراین، سطح خشن ایجاد شده به وسیله عملیات ماسه پاشی، موجب بوجود آمدن شمار زیادی مکان های پرانرژی و فعال روی سطح می شود. گزارش شده که تمام عملیات مکانیکی و یا شیمیایی که تعداد مراکز فعال را تحت تاثیر قرار می دهند، سبب افزایش مراکز جوانه زنی شده و در ایجاد پوشش نازک با بلورهای ریز موثرند [14 و 11].

در نتیجه، با افزایش مکان های فعال و پرانرژی بر واحد سطح ماسه پاشی شده، تعداد بلورهای فسفات افزایش و ابعاد آن ها کاهش یافت، اما عملیات سنباده زنی به دلیل ایجاد سطحی با فعالیت پایین، سبب تشکیل پوششی درشت دانه و نامتراکم شد.

همچنین، دلیل کاهش کیفیت پوشش اعمالی روی سطح ساچمه پاشی شده و تشکیل پوششی نامناسب، به تفاوت در تعداد هسته های تشکیل شده روی سطح فلز در مرحله تشکیل بلورهای سازنده پوشش فسفات برمی گردد زیرا با توجه به حالت سطح فلز پایه پس از عملیات ساچمه پاشی، مشاهده می شود که نقاط برجستگی و فرورفتگی موجود در واحد سطح در مقایسه با سطح ماسه پاشی شده کاهش یافته و در نتیجه، مکان های فعال و پرانرژی کمتری برای جوانه زنی بلورهای فسفات وجود دارد. هم چنین، برای بررسی بیش تر علت تنزل کیفیت پوشش اعمالی روی سطح ساچمه پاشی شده نسبت به

¹ -Hopeite

در حقیقت مکانیزم تشکیل پوشش فسفات را می توان به چند مرحله طبقه بندی و خلاصه کرد که تصویر شماتیکی آن در شکل 6 نشان داده شده است.

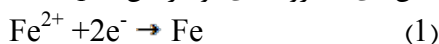
(الف) مرحله انحلال فلز پایه

نمک های فسفات خصوصاً نمک های فلزی دو ظرفیتی، در محلول های اسیدی قابل حل و در محلول های بازی یا خنثی غیر قابل حل هستند. حمام های فسفات کاری به اندازه کافی اسیدی هستند تا یون ها را به صورت محلول نگه دارند. هنگامی که فلز در داخل محلول قرار می گیرد، اسید به سطح فلز حمله می کند. در این حالت دو تغییر در محلول مجاور سطح فلز، بر اساس واکنش های 1 و 2 رخ می دهد که عبارتند از:

- انحلال فلز و افزایش غلظت یون های فلزی در میکروآندهای موضعی

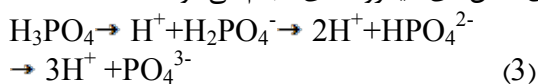
- خنثی شدن اسید (احیای یون های هیدروژن به گاز

هیدروژن در مکان های میکروکاتدی) و افزایش pH



(ب) تفکیک اسید فسفوریک

در این حالت، افزایش مقدار pH در فصل مشترک فلز- محلول، حالت تعادل را در داخل محلول فسفات به هم می زند. برای حفظ دوباره تعادل، تفکیک اسید فسفوریک در مناطقی با pH بالا، بر اساس واکنش 3 انجام می شود. بنابراین، غلظت یون های فسفات افزایش می یابد که رسوب بلورهای فسفات تال را تسهیل می کند [23-21] و بر اساس نظریه ماچو (Machou)، رسوب این بلورها روی مکان های میکروکاتدی انجام می شود [1].



(ج) مرحله انحلال فلز

در مراحل بعدی فسفات کاری، یون های فسفات با یون های آهن تولید شده ناشی از انحلال سطح و یون های روی موجود در حمام، از راه نفوذ یا مهاجرت الکتریکی تماس یافته و رسوبات انحلال ناپذیر فسفات آهن و فسفات

سطح سنباده زنی شده، به بررسی زبری تحمیل شده روی سطح به وسیله هر یک از روش های مکانیکی آماده سازی پرداخته می شود.

زبری با توجه به نیم رخ زبری تشکیل شده روی سطح و اندازه گیری ارتفاع بین عمیق ترین دره تا مرتفع ترین قله (Rz) و همچنین پهنای فرورفتگی ها (Ra)، با دو مرحله تکرار اندازه گیری شد که مقادیر بدست آمده برای سطوح گوناگون در جدول 5 گزارش شده است. با مقایسه نتایج، مشاهده می شود که زبری ایجاد شده در اثر پرداخت مکانیکی سطح به روش ساچمه پاشی بیشترین مقدار را در مقایسه با زبری سایر سطوح دارد که با توجه به افزایش بیش از حد مقادیر Ra (پهنای فرورفتگی ها) در تایید با مشاهده های انجام گرفته به وسیله تصاویر SEM (در ارتباط با کاهش مکان های فعال برای جوانه زنی در واحد سطح به دلیل افزایش فواصل بین پهنای فرورفتگی ها) است. همچنین، قالی (Ghali) و همکارانش گزارش کردند که زبری سطح همیشه برای فرایند فسفات کاری مناسب نیست و چنانچه مقدار زبری خیلی بالا باشد، سبب جوانه زنی نایکخواخت بلورهای فسفات و کاهش مقدار اسیدشویی می شود [20]. از سوی دیگر، از آنجایی که اسیدشویی نخستین مرحله برای تشکیل پوشش فسفات روی سطح است، بنابراین با کاهش مقدار اسیدشویی و در پی آن، کاهش تعداد جوانه های اولیه، کیفیت پوشش بدست آمده کاهش می یابد. در واقع، علت تشکیل پوشش درشت دانه با قدرت پوشش دهی پایین روی سطح ساچمه پاشی شده نیز افزایش بیش از حد زبری بود، اما عملیات ماسه پاشی با تحمیل یک پروفیل زبری مناسب روی سطح، سبب افزایش مراکز جوانه زنی روی آن می شود.

مطالعه وزن و ضخامت پوشش فسفات

بمنظور تعیین زمان بهینه فسفات کاری و وزن نهایی پوشش، نمودارهای وزن پوشش- زمان های گوناگون فسفات کاری پس از فعال سازی سطح فولاد به وسیله عملیات ساچمه پاشی، سنباده زنی و ماسه پاشی در شکل 5 رسم شده اند. چنانچه در تصویر مشاهده می شود، این نمودارها از سه بخش تشکیل شده اند که به مکانیزم پوشش اشاره دارد.

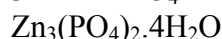
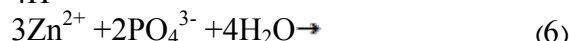
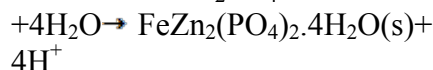
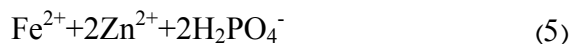
بنابراین، در زمان‌های کوتاه‌تر از زمان بهینه برای فسفات‌کاری، لایه فسفات به طور کامل شکل نمی‌گیرد و خیلی نازک و سست بوده، برای حفاظت زیرلایه ناکافی است. در زمان‌های طولانی‌تر از زمان بهینه برای فسفات‌کاری نیز با افزایش بیش از حد ضخامت پوشش و یا حمله الکترولیت به پوشش، لایه اعمالی ترک‌دار شده و الکترولیت خورنده می‌تواند در سرتاسر این ترک‌ها نفوذ کرده، با زیرلایه واکنش دهد [29 و 28، 6]. در نتیجه، بهترین زمان برای پوشش‌دهی نمونه، زمانی است که از آن به بعد تغییرات در وزن پوشش نامحسوس است. این زمان بهینه برای پوشش‌دهی نمونه‌های آماده‌سازی شده به روش‌های گوناگون سنباده‌زنی، ساچمه‌پاشی و ماسه‌پاشی، در جدول 6 گزارش شده‌اند.

هم‌چنین، ضخامت پوشش‌های بدست آمده برای هر حالت به وسیله ضخامت‌سنج مغناطیسی از دست‌کم ده نقطه گوناگون سطح پوشش‌دار اندازه‌گیری شد و با در دست داشتن وزن و ضخامت پوشش، چگالی آن محاسبه شد. نتایج این اندازه‌گیری‌ها نیز در جدول 2 ذکر شده است.

نتایج نشان می‌دهند که پوشش اعمالی روی سطح فعال‌سازی شده به وسیله عملیات ماسه‌پاشی، دارای چگالی فازی بالاتری بوده و در زمان‌های فسفات‌کاری کوتاه‌تری تشکیل شده است زیرا رشد بلورهای فسفات به وسیله ترکیب محلول و شرایط سطحی کنترل می‌شود [30]. مکان‌های فعال موجود روی سطح مانند حفره‌ها، لبه‌ها و پستی و بلندی‌ها، نظیر آنچه در طی عملیات ماسه‌پاشی بدست آمد، با افزایش مقدار اسیدشویی نمونه در زمان‌های اولیه غوطه‌وری، سبب تشکیل مقدار بیش‌تری از جوانه‌های فسفات می‌شوند [27 و 9] و در نتیجه، ضخامت پوشش و مدت زمان لازم جهت تکمیل عملیات پوشش‌دهی کاهش می‌یابد.

از سوی دیگر، با توجه به نتایج می‌توان گفت که پرداخت سطح به وسیله عملیات ساچمه‌پاشی در مقایسه با عملیات سنباده‌زنی، سبب افت کیفیت پوشش بدست آمده شد و لایه فسفات‌های با تراکم فازی پایین‌تر در زمان‌های فسفات‌کاری طولانی‌تر، روی سطح ساچمه‌پاشی شده شکل گرفت زیرا افزایش در مقدار pH فصل مشترک

آهن- روی (فسفوفیلیت¹) بر اساس واکنش‌های 4 و 5، روی سطح فلز تشکیل می‌شوند. در ادامه نیز با تخلیه یون‌های آهن در مجاور سطح فلز، بلورهای فسفات Zn (هوپیت) با فاصله گرفتن از سطح بر اساس واکنش 6، روی آن رسوب می‌کنند [20].



در نتیجه، با توجه به مکانیزم پوشش‌دهی، می‌توان چنین نتیجه گرفت که بخش نخست نمودارهای وزن پوشش- زمان غوطه‌وری، مربوط به زمان‌های آغازین پوشش‌دهی است. در این مرحله، به دلیل سرعت بالای اسیدشویی نمونه و در نتیجه، احیای تعداد بیش‌تری از پروتون‌ها (H^+)، افزایش pH به محدوده‌ای که در آن بلورهای فسفات به حالت نامحلول وجود خواهند داشت، سریع‌تر رخ می‌دهد. بنابراین، سرعت جوانه‌زنی بلورهای فسفات روی سطح زیرلایه و رشد متعاقب آن‌ها افزایش می‌یابد که سبب افزایش شیب منحنی وزن پوشش- زمان می‌شود. بخش دوم این نمودارها نیز به زمانی مربوط است که مقدار تغییرات شیب منحنی کمتر شده و حتی پس از گذشت مدت زمانی، این تغییرات نامحسوس بوده و وزن پوشش به حالت اشباع می‌رسد. در این حالت نیز به علت اینکه بخش اعظمی از سطح فلز پایه به وسیله یک لایه عایق پوشش داده شده، مقدار اسید شویی فلز پایه کاهش یافته و یون‌های فلزی کمتری ایجاد می‌شود. در نتیجه، تعداد الکترون‌ها برای احیای یون‌های H^+ کاهش می‌یابد که سبب کاهش مقدار جوانه‌زنی و رشد پوشش می‌شود. پس از گذشت یک مدت زمان مشخص نیز تغییرات در وزن پوشش نامحسوس است. هم‌چنین، در زمان‌های طولانی‌تر، مقدار pH در محلول مجاور پوشش دوباره کاهش می‌یابد که سبب حمله به پوشش، ترک‌دار شدن و سایش آن و در نتیجه، کاهش وزن لایه فسفات اعمالی می‌شود [24-28].

¹ - Phosphophyllite

نتیجه‌گیری

مطالعات انجام شده نشان داد که عملیات ساچمه‌پاشی با افزایش بیش از حد زبری سطح و تشکیل تعداد مکان‌های فعال کمتری در واحد سطح، منجر به کاهش مقدار اسیدشویی فلز پایه در طول مراحل فسفات‌کاری شد. در نتیجه، لایه فسفات‌های با کیفیت و چگالی فازی پایین و ساختاری درشت دانه روی سطح ساچمه‌پاشی شده ایجاد شد که در مقایسه با سطوح فعال‌سازی شده به وسیله عملیات سنباده‌زنی و ماسه‌پاشی، زمان‌های طولانی‌تری را برای تکمیل عملیات پوشش‌دهی نیاز داشت.

از سوی دیگر، پرداخت سطح به وسیله عملیات ماسه‌پاشی، به دلیل تحمیل پروفیل زبری مناسب روی آن و افزایش مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی در واحد سطح، نظیر فرورفتگی‌ها و برجستگی‌های تشکیل شده در طول عملیات پیش فعال‌سازی مکانیکی، سبب تشکیل پوششی ریزدانه با چگالی فازی بالاتری شد. در این حالت، زمان بهینه فسفات‌کاری و وزن پوشش نیز کاهش یافت.

بنابراین، نتایج نشان دادند که پیش فعال‌سازی سطح به وسیله عملیات ماسه‌پاشی در مقایسه با عملیات سنباده‌زنی و ساچمه‌پاشی، جهت دستیابی به پوششی با کیفیت مطلوب‌تر، مفید است.

References

- 1- T. S. N. Sankara Narayanan, "Surface pretreatment by phosphate conversion coating-a review", National Metallurgy Laboratory, India, 9, 130-17, 2005.
- 2- W. Rausch, "The phosphating of Metals", ASM International, 434-365, 1990.
- 3- N. L. Yuan, "Cathodic phosphate coating containing nano zinc particles on magnesium alloy", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 18, 365-368, 2008.
- 4- M. C. M. Farias, C.A. L. Santos, Z. Panossian, A. Sinatora, "Friction behavior of lubricated Zinc Phosphate coatings", Wear, 266, 873-877, 2009.
- 5- Metals handbook, 9th Ed, vol. 5, pp: 379-404.

یک شرط لازم برای رسوب پوشش فسفات‌های روی زیرلایه است. بنابراین، برای دست یافتن به شمار وسیعی از جوانه‌ها، باید تا جایی که امکان دارد افزایش مقدار pH مجاور سطح در طول ثانیه‌های اولیه شکل‌گیری پوشش فسفات‌های سریع باشد [8]. هرچه بتوان مقدار اسیدشویی فلز پایه را افزایش داد، الکترون‌های ناشی از آن، احیای یون‌های (H^+) را تسریع بخشیده و سبب افزایش سریع‌تر مقدار pH در فصل مشترک و در نتیجه، افزایش جوانه‌زنی در زمان‌های اولیه فسفات‌کاری می‌شوند [12 و 13] و تعداد این جوانه‌های اولیه، ساختار، ضخامت و سایر ویژگی‌های پوشش اعمالی را تحت تأثیر قرار می‌دهند، اما در مورد سطوح ساچمه‌پاشی شده می‌توان چنین استنباط کرد که انحلال فلز پایه به دلیل زبری بالای سطح به خوبی انجام نمی‌گیرد. بنابراین، تعداد جوانه‌های تشکیل شده در مراحل اولیه فسفات‌کاری کم است و با ادامه فرایند فسفات‌کاری، بلورهای درشتی روی سطح تشکیل می‌شود که سبب افزایش ضخامت، وزن پوشش و مدت زمان لازم جهت کامل شدن عملیات فسفات‌کاری می‌شوند.

از سوی دیگر، تشکیل پوشش با ضخامت و وزن بالا، سبب می‌شود که محلول فسفات‌کاری به سرعت از عناصر پوشش فقیر شود و بنابراین، باید بازیابی شوند.

- 6- G. Song, "Electroless deposition of a pre-film of electrophoresis coating and its corrosion resistance on an Mg alloy", Electrochimica Acta, 55, 2258-2268, 2010 .
- 7- M. Manna, "Characterisation of phosphate coatings obtained using nitric acid free phosphate solution on three steel substrates: An option to simulate TMT rebars surfaces", Surface & Coatings Technology, 203, 1913-1918, 2009 .
- 8- P. E. Tegehall, and N. G. Vanerberg, "Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel", Corrosion Science, 32, 635-652, 1991.
- 9- C. T. Yap, T. L. Tan, L. M. Gan, "Evaluation of zinc phosphate coating on cold rolled steel surface by X-Ray fluorescence technique", Applied Surface Science, 27, 247-254, 1986.

- 10- D. Susaca, X. Suna, R. Y. Lia, K. C. Wonga, P. C. Wonga, K. A. R. Mitchella, R. Champaneria, "Microstructural effects on the initiation of zinc phosphate coatings on 2024-T3 aluminum alloy", *Applied Surface Science*, 239, 45–59, 2004.
- 11- T. Biestek and j. Weber, "Electrolytic and chemical conversion coatings, A concise survey of their production, properties and testing" *Wgdawnictwa Naukowo Techniczne*, 128-224, 1976.
- 12- S. Jegannathana, T.K. Arumugama, T. S. N.Sankara, K. Ravichandran, "Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic", *Progress in Organic Coatings*, 65, 229–236, 2009 .
- 13- S. Jegannathan, T.S.N. Sankara, K. Ravichandran, S. Rajeswari, "Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment", *Surface & Coatings Technology*, 200, 6014–6021, 2006.
- 14- F. Mansfeld, J. B. Lumsden, S. L. J. Jaquet & S. Tsai, "Corrosion control by organic coatings", publisher: NACE National Association of Corrosion Engineers, 227-273, 1989.
- 15- J. K. Yang, J. G. Kim, J. S. Chun, "A study of the effect of ultrasonics on manganese phosphating of steel", *Thin Solid Films*, 101, 193-200, 1983.
- 16- W. J. Wittke, "Phosphate coating", *Metal Finishing*, 576-620, 1980.
- 17- S. Scislowski, "phosphating, part II-Total Acid, free Acid and pH", *Metal Finishing*, 84, 35-40, 1991.
- 18- Din-50942, "Phosphating of metals", 1987.
- 19- L. A. Isaicheva, N. M. Trepak, A. L. L'vov, "The kinetics of phosphate film formation on the type MA 21 magnesium-Lithium Alloys", *Protection of Metals*, 42, 389–393, 2006.
- 20- E. L. Ghali, R. J. A. Potvin, "The mechanism of phosphating of steel", *Corrosion Science*, 12 583-594, 1972.
- 21- G. Y. Li, J. S. Lianand, L. Y. Niu, "Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy", *Surface & Coatings Technology*, 201 1814–1820, 2006.
- 22- L. Y. Niu, Z. H. Jiang, G. Y. Li, C. D. Gu, J. S. Lia n, "A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy", *Surface & Coatings Technology*, 200, 3021– 3026, 2006.
- 23- M. Sheng, Ch. Wanga, Q. Zhong, Y. Wei, Y. Wang, "Ultrasonic irradiation and its application for improving the corrosion resistance of phosphate coatings on aluminum alloys", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 21–25, 2010.
- 24- E. P. Banczek, P. R. P. Rodrigues, I. Costa, "Investigation on the effect of benzotriazole on the phosphating of carbon steel", *Surface & Coatings Technology*, 201, 3701–3708, 2006.
- 25- Ch. M. Wang, H. Ch. Liau, W. T. Tsai, "Effects of temperature and applied potential on the micro structure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating", *Surface & Coatings Technology*, 201, 2994-3001, 2006.
- 26- Sh. L. Zhang, "The growth of zinc phosphate coatings on 6061-Al alloy", *Surface & Coatings Technology*, 202, 1674-1680, 2008.
- 27- B. Cheng, "Studies of phosphate conversion coatings on pure aluminium", the university of Western Ontario London, Department of chemistry, 1996.
- 28- CH. Ying-liang, W. Hai-lan, CH. Zhen-hua, W. Hui-min, "Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings", *Trans. Nonferrous Met. SOCC. Hina*, 16, 1086-1091, 2006.
- 29- L. Kouisnia, M. Azzia, F. D alardb, S. Maximovitch, "Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part 2: Electrochemical behaviour in borate buffer solution", *Surface & Coatings Technology*, 192, 239– 246, 2005 .
- 30- N. Satoh and T. M inami, "Relationship between the formation of zinc phosphate crystals and their electrochemical properties", *Surface and Coating Technology*, 34, 331-343, . 1988.

پیوست‌ها

جدول 1- ترکیب شیمیایی فولاد St 37.

عنصر	P	S	N	C	Fe
مقدار (wt.%)	0/04	0/04	0/009	≤0/17	پایه

جدول 2- دانه‌بندی ساچمه‌های فولادی برای انجام عملیات ساچمه پاشی.

کد ساچمه فولادی	S 110	S 170	S 230	S 280	S 330	S 390	S 460	S 550	S 780
اندازه (mm)	0/3-0/5	0/42-0/71	0/6-0/85	0/71-1/0	0/85-1/2	1/0-1/4	1/2-1/7	1/4-2/0	2/0-2/8

جدول 3- ترکیبات حمام و شرایط انجام اسیدشویی.

شرایط کاری	ماسه‌زدایی	پوسته‌زدایی
درصد حجمی اسید سولفوریک	٪5	٪7
درصد حجمی اسید هیدروفلوریک	٪5	٪3
درصد حجمی آب	٪90	٪90
دما (°C)	25	25
زمان غوطه‌وری (min)	3	3

جدول 4- میانگین اندازه بلورهای فسفات‌ها برای فلزات با بافت سطحی 'گوناکون'.

نمونه	سنباده‌زنی + فسفات‌کاری	ساچمه‌پاشی + فسفات‌کاری	ماسه‌پاشی + فسفات‌کاری
متوسط اندازه طولی بلورهای فسفات‌ها (μm)	118/14	169/72	57/65

جدول 5- مقادیر زبری سطوح آماده‌سازی شده به روش‌های مکانیکی مختلف و دارای بافت سطحی متفاوت.

فلز پایه	Ra (μm)	Rz (μm)
سنباده‌زنی شده	0/53±0/014	3/5±0/141
ماسه‌پاشی شده	4/665±0/162	26/65±0/787
ساچمه‌پاشی شده	24/75±3/323	68/95±6/011

جدول 6- مشخصات پوشش‌های فسفات‌ه تشکیل شده بر روی سطوح آماده‌سازی شده به روش‌های مکانیکی مختلف.

نمونه	وزن پوشش (g/m ²)	ضخامت پوشش (μm)	چگالی پوشش (g/cm ³)	زمان بهینه فسفات‌کاری (min)
ساجمه پاشی + فسفات‌کاری	44	25/6	1/718	20
سنباده‌زنی + فسفات‌کاری	38	21/3	1/784	18
ماسه پاشی + فسفات‌کاری	23/25	11/1	2/094	12



فلز پایه، ساجمه پاشی شده

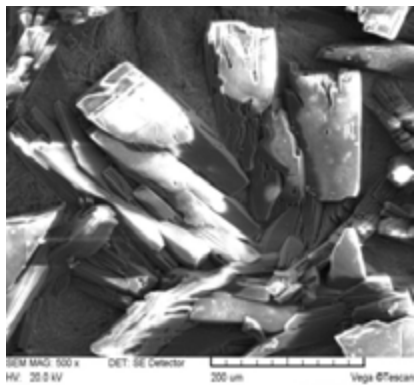


فلز پایه، ماسه پاشی شده

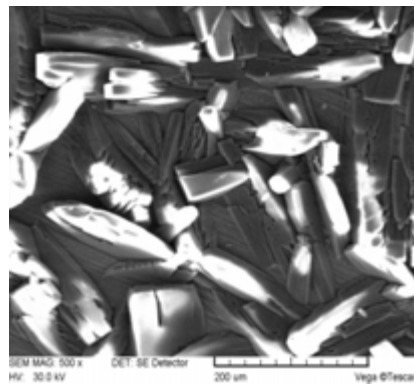


نمونه استاندارد

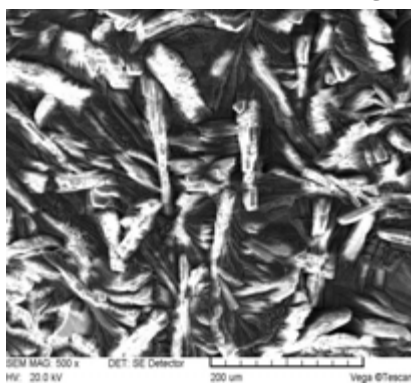
شکل 2- تصویر درجه تمیزکاری $A Sa 2 \frac{1}{2}$.



(ب) ساچمه پاشی + فسفات‌کاری

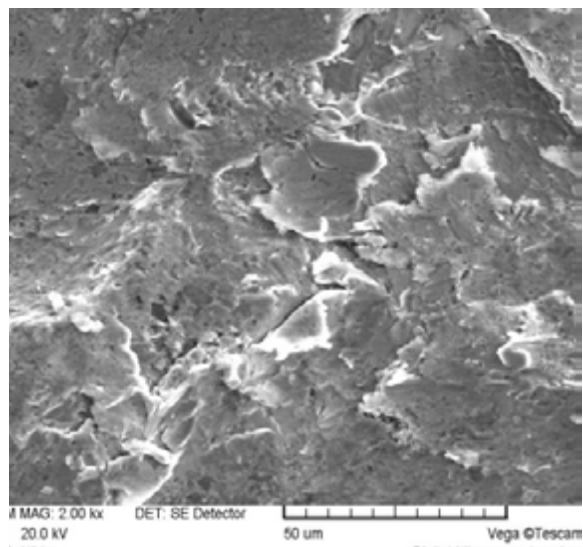


(الف) سنباده زنی + فسفات‌کاری

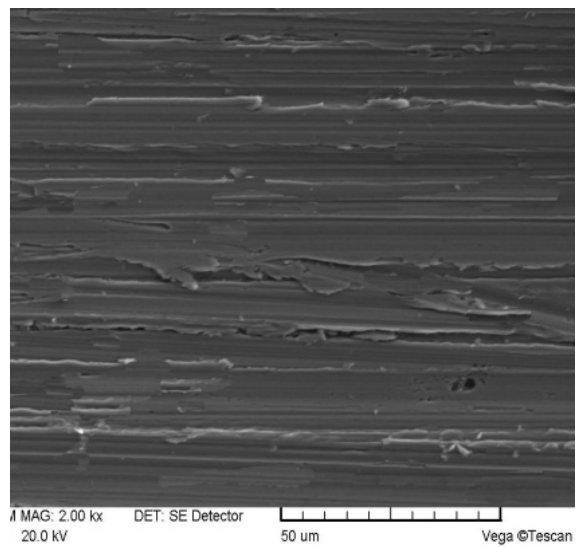


(ج) ماسه پاشی + فسفات‌کاری

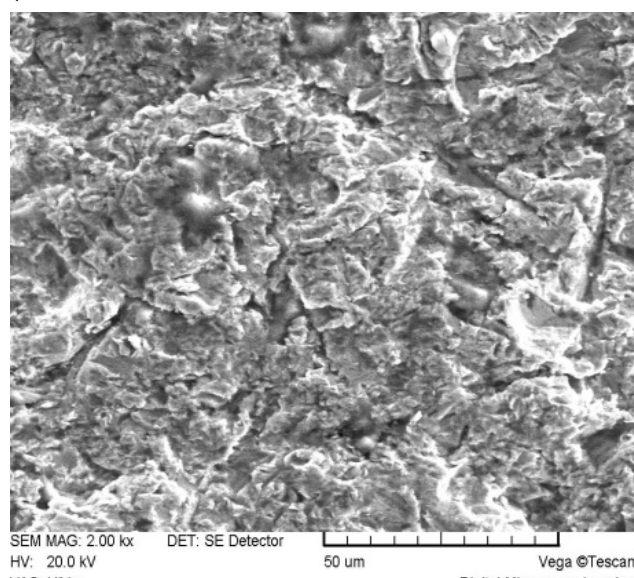
شکل 3- تصاویر SEM از سطح پوشش اعمالی روی نمونه‌ها پس از پرداخت سطح به وسیله عملیات مکانیکی گوناگون.



(ب)

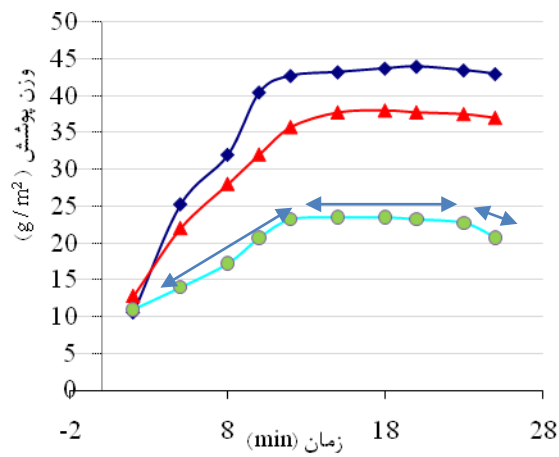


(الف)

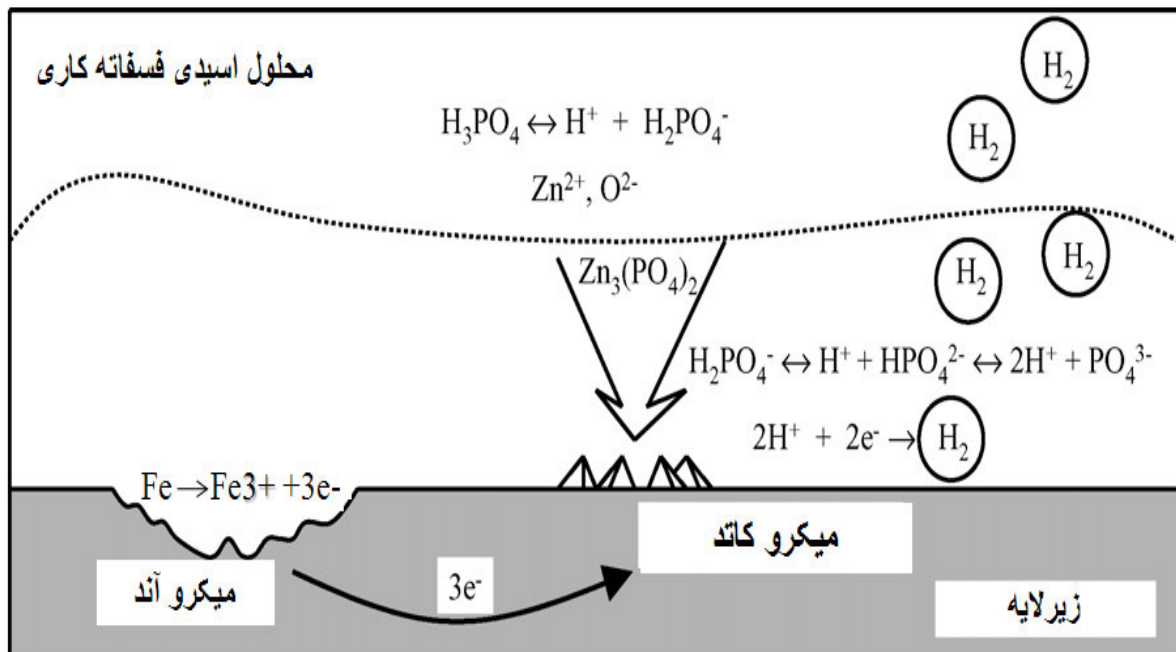


(ج)

شکل 4- تصاویر SEM از سطح فلز پایه با بافت سطحی گوناگون پس از آماده‌سازی مکانیکی به وسیله الف) سنباده- زنی، ب) ساچمه‌پاشی و ج) ماسه‌پاشی.



شکل 5- نمودار وزن پوشش-زمان غوطه‌وری.
 سنباده زنی + فسفات کاری (red triangle) ساجمه پاشی + فسفات کاری (blue diamond)
 ماسه پاشی + فسفات کاری (green circle)



شکل 6- تصویر شماتیکی از مکانیزم فسفات کاری.