

تاثیر افزودنی اگزالات پتاسیم و اکسید نیکل بر ساختار، مقاومت خوردگی و سایش پوشش فسفات منگنز

ابراهیم عابدینی^{*}، شهره بنی اسد^۲

۱- استادیار، دانشکده شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

۲- کارشناس ارشد، دانشکده شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق، فرمول بندی حمام فسفات منگنز به منظور ایجاد لایه‌ای مقاوم در برابر خوردگی، سایش و اصطکاک بر روی سطح فولاد کم کربن (St37) مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ابتدا محلول پایه فسفات منگنز با بهینه سازی غلظت هرکدام از اجزا سازنده حمام، تهیه شد. سپس اثر افزودنی‌های اگزالات پتاسیم و اکسید نیکل بر روی خواص پوشش نظیر ضخامت، وزن واحد سطح (با مقدار بهینه $1 \pm 0.1 \text{ gr/l}$ اکسید نیکل وزن پوشش مقدار $39.8 \pm 0.2 \text{ gr/m}^2$ و با مقدار بهینه $0.5 \pm 0.1 \text{ gr/l}$ اگزالات پتاسیم وزن پوشش مقدار $48.99 \pm 0.3 \text{ gr/m}^2$ ، ریخت شناسی، مقاومت به خوردگی و سایش بررسی گردید و در نهایت بهترین پوشش‌ها مشخص شد. نتایج آزمون‌های مختلف نشان داد که فاز عمده پوشش فسفات منگنز، هوراولیت می‌باشد که در پوشش‌های حاصل از محلول فاقد هرگونه افزودنی، شکل بلورها، به صورت مکعب می‌باشد، که البته با اضافه کردن افزودنی‌ها شکل بلورها تغییر کرده و اندازه ذرات نیز ریزتر و فشرده‌تر می‌گردد. بالاترین مقاومت خوردگی به دست آمده تحت آزمون مه نمکی (۹۸ ساعت) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) (با مقاومت انتقال بار $(R_p) 77983 \pm 253 \Omega \cdot \text{cm}^2$) مربوط به پوشش فسفات حاوی اکسید نیکل می‌باشد. مطابق نتایج حاصل از آزمون پین روی صفحه (Pin on disk) نمونه‌های فسفاته و صابونی شده، ضریب اصطکاک سطح را از حدود ۰.۶ (برای فولاد بدون پوشش) به حدود ۰.۱۵ کاهش داده، که این مسئله نشان‌دهنده خاصیت ضد سایش و اصطکاک این پوشش‌ها می‌باشد. واژه‌های کلیدی: فسفات منگنز، افزودنی‌ها، اگزالات پتاسیم، اکسید نیکل، هوراولیت، مقاومت در برابر خوردگی و سایش.

The Effect of Potassium Oxalate and Nickel Oxide as Additives on The Structure, Corrosion Resistance and Abrasion Properties of Manganese Phosphate Coating

E. Abedini*, Sh. Baniasad

Faculty of Applied Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box 15875-1774, Isfahan, Iran

Received: 29-07-2018

Accepted: 24-04-2019

Available online: 10-03-2020

Abstract

During this research, the formulation of manganese phosphate bath was designed to create layers on the surface of low carbon steel alloys (St 37) to enhance corrosion, abrasion and friction resistance. At the first a basic solution of the manganese phosphate bath was prepared by optimizing the concentration of each components of the bath. Then, the effects of potassium oxalate and nickel oxide additives on coating properties such as thickness, unit weight of surface) With optimal value of $1 \pm 0.1 \text{ gr/l}$ nickel oxide, the weight of the coating $39.8 \pm 0.2 \text{ gr/m}^2$ was obtained and optimal value of $0.5 \pm 0.1 \text{ gr/l}$ potassium oxalate, the weight of the coating $48.99 \pm 0.3 \text{ gr/m}^2$ was obtained), morphology, corrosion and abrasion resistance were investigated and finally, the best coating determined. The results of various experiments showed that the major phase of manganese phosphate coating is Hureaulite, which is in the form of cubic crystals in the basic solution that does not contain any additives, of course, with the addition of additives, the shape of the crystals is changed and the particle size becomes smaller and denser. The highest corrosion resistance obtained during the salt spray test (98 hours) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (with Polarization $77983 \pm 253 \Omega$) is related to phosphate coating containing nickel oxide. According to the results of the Pin on disk test the specimens which were phosphated and soaped reduced the coefficient of surface friction from about 0.6 (for uncoated steel) to about 0.15 and this indicated the anti-abrasion and friction properties of these coatings. J. Color Sci. Tech. 13(2020), 305-315©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Manganese phosphate, Additives, potassium oxalate, nickel oxide, Hureaulite, Corrosion and abrasion resistance.

۱- مقدمه

حمام فسفات‌ها اضافه می‌گردند. این مواد می‌توانند بر اساس نیاز، ضخامت و وزن پوشش را کم یا زیاد کنند و یا چسبندگی پوشش به سطح را بالا برده و یا باعث تغییر اندازه بلورهای پوشش شوند. همچنین افزودنی‌ها می‌توانند مقاومت خوردگی پوشش را تغییر دهند، نرخ رشد بلور را زیاد کرده و حتی روی میزان لجن تولیدی نیز تاثیر بگذارند [۲۳].

به‌عنوان نمونه می‌توان به نمونه‌هایی از کاربرد افزودنی‌ها اشاره کرد. فانگ^۲ و همکارانش برای شتاب‌دهی به فرآیند فسفات‌کاری منگنز از نیترات نیکل، $Ni(NO_3)_2$ ، به‌جای اسید نیتریک استفاده کردند. $Ni(NO_3)_2$ به‌طور همزمان دو عمل در حمام انجام می‌دهد که شامل تولید یون‌های Ni^{2+} به‌عنوان افزودنی در محلول که باعث کاهش اندازه بلورهای پوشش می‌گردد و تولید NO_3^- که رسوب‌دهی فسفات نامحلول را شتاب می‌دهد و نقش شتاب‌دهنده را برای فرآیند بازی می‌کند [۹].

شانمیوگامل^۳ و همکارانش با استفاده از پرمنگنات به‌عنوان یک افزودنی به حمام فسفات منگنز، کیفیت پوشش را ارتقا دادند و پوششی با وزن بیشتر، تخلخل کمتر و در زمان کوتاه‌تری ایجاد کردند [۲۴].

کویی^۴ و همکارانش اثر سه افزودنی را روی ساختار پوشش فسفات منگنز بررسی کردند. این سه افزودنی سدیم فلوئورید^۵، سیترات سدیم ($C_6H_5Na_3O_7$) و اسید سیتریک ($C_6H_8O_7$) بودند که بلورهای پوشش حاصل از حمام دارای افزودنی NaF ریزتر و هموارتری نسبت به دو افزودنی دیگر بوده و ساختار پوشش تشکیل‌شده از حمام دارای اسید سیتریک یکنواختی پوشش NaF را دارا نمی‌باشد ولی به دلیل داشتن ساختار ورقه‌ای، بیشترین مقاومت خوردگی را نسبت به دو مورد دیگر نشان می‌دهد و پوشش حاصل از افزودنی سیترات سدیم دارای کیفیت مناسب نمی‌باشد [۲۷-۲۵].

در این مطالعه تلاش شده است تا علاوه بر بهینه‌سازی محلول پایه فسفات منگنز، با استفاده از دو افزودنی اکسید نیکل و اگزالات پتاسیم کیفیت پوشش فسفات منگنز را از لحاظ ساختار (اندازه ذرات پوشش)، مقاومت خوردگی و سایش پوشش بر روی فولاد کم‌کربن نسبت به موارد مشابه بهتر گردد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

نمونه‌های مورد مطالعه صفحه‌هایی از جنس فولاد St37 با ضخامت

پوشش‌های تبدیلی^۱ به پوشش‌هایی اطلاق می‌شود که از طریق واکنش لایه‌های اتمی سطح فلزات با آنیون‌هایی که از واسطه مناسبی انتخاب شده‌اند، بر روی سطح فلزات ایجاد می‌گردند. فرآیند تشکیل پوشش تبدیلی، یک فرآیند خوردگی کنترل شده است که به طریق مصنوعی ایجاد شده و نهایتاً بر روی سطح فلز لایه‌ای را ایجاد می‌کند. این لایه، اتصال محکمی با فلز پایه دارد و عملاً در آب و محیط واسطه نامحلول است و عایق الکتریکی خوبی می‌باشد. تشکیل پوشش‌های تبدیلی، همانند پوشش‌هایی که به‌طور مثال از طریق آبکاری یا رسوب دادن الکتریکی اعمال می‌شوند، نیست. در اینجا پوشش از طریق مشارکت مستقیم فلز پایه تشکیل می‌شود [۳-۱].

فرآیندهای پوشش‌های تبدیلی بر طبق محتویات سازنده‌شان به فسفات، کرومات و اگزالاته تقسیم‌بندی می‌شوند. پوشش فسفات به علت سمی نبودن در مقایسه با پوشش‌های کرومات که ماهیت سمی و سرطان‌زا دارند و همچنین به علت فراوانی و ارزانی در مقایسه با اگزالات و نیز چسبندگی بسیار بالا مورد توجه روزافزون محققان و کاربران این نوع از پوشش‌ها قرار گرفته است [۵، ۴].

انواع مختلفی از پوشش‌های فسفات وجود دارد که فسفات آهن، فسفات روی و فسفات منگنز پرکاربردترین آن‌ها می‌باشند [۶]. در این بین، پوشش فسفات منگنز به دلیل مقاومت خوردگی بیشتر و مقاومت در برابر سایش، نقش قابل توجهی در صنایع ایفا می‌کند. این پوشش می‌تواند بیشترین مقاومت خوردگی را در قطعات رنگ نشده ایجاد نموده و لغزش را آسان‌تر و سایش بین دو سطح فلزی لغزنده را کاهش دهد. این پوشش برای تسهیل راه‌اندازی اولیه در بخش‌های یک خودرو از جمله سیلندر، چرخ‌دنده دیفرانسیل، دنده‌های انتقال، میل‌لنگ و پیستون استفاده می‌شود [۸، ۷].

پوشش فسفات به چند طریق روی سطح ایجاد می‌شود که شامل روش غوطه‌وری، روش پاششی و ترکیبی از هر دو روش پاششی و غوطه‌وری می‌باشد، که با توجه به اندازه و شکل قطعه فلزی نوع روش اعمال پوشش، روی سطح تعیین می‌گردد [۹-۱۴].

هر چه پوشش فسفات ایجاد شده بر روی سطح متراکم‌تر، یکنواخت‌تر و دارای ذرات پوشش ریزتری باشد، مقاومت خوردگی و سایش پوشش را بهبود می‌بخشد. از این رو، مطالعات بسیاری بر روی عوامل تأثیرگذار بر اندازه ذرات و کیفیت پوشش از جمله روش‌های آماده‌سازی سطح، ترکیب شیمیایی محلول فسفات، دما و زمان عملیات فسفات‌کاری و ترکیب شیمیایی فلز پایه صورت گرفته است، که از این میان یکی از روش‌های پرکاربرد استفاده از افزودنی‌های مناسب می‌باشد [۲۲-۱۵].

افزودنی‌ها برای بهبود کیفیت پوشش حاصله به‌طور مستقیم به

2- Fang
3- Shanmugaml
4- Cui
5- NaF

1- Conversion coating

ظاهری و چشمی پوشش و استفاده از آزمون‌های دستگاهی، انتخاب گردید. آزمون‌های دستگاهی استفاده شده شامل آزمون‌های SEM، EDS، XRD، سایش و خوردگی می‌گردد.

علاوه بر بررسی ظاهری و استفاده از آزمون‌های دستگاهی مورد دیگری که برای تشخیص کیفیت پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت وزن پوشش بود. مقدار وزن پوشش بر اساس واحد گرم بر مترمربع (gr/m^2)، یا بر اساس واحد آمریکایی میلی گرم بر فوت مربع (mgr/ft^2) گزارش می‌گردد. برای تعیین وزن پوشش، وزن قطعه فلزی را قبل از پوشش‌دهی (W_1)، بعد از پوشش‌دهی (W_2) و پس از برداشتن پوشش (W_3) به دست آورده و بر اساس آن‌ها وزن پوشش $(W_2 - W_3) / S$ ، مساحت سطح قطعه فسفات شده (m^2) و وزن مقدار فلز حل شده $((W_1 - W_3) / S)$ به دست می‌آید. برای زدودن پوشش از سطح قطعه، نمونه را به مدت ۱۵ دقیقه در دمای $70^\circ C - 65^\circ C$ در محلول تری اکسید کرم (CrO_3) ۵٪ وزنی، قرار داده تا پوشش فسفات شده از روی سطح قطعه جدا گردد [۹۰، ۲۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- وزن پوشش و فلز حل شده

با توجه به نتایج حاصله از سه بار اندازه‌گیری و نمودارهای تاثیر تغییرات غلظت بر وزن پوشش و فلز حل شده (شکل‌های ۱ و ۲) و کیفیت پوشش‌ها مقدار $1 \pm 0.1 gr/l$ اکسید نیکل و $0.5 \pm 0.1 gr/l$ اگزالات پتاسیم به‌عنوان مقادیر بهینه انتخاب شدند. البته باید این نکته را خاطر نشان کرد که در مقدار $1 \pm 0.1 gr/l$ اکسید نیکل میزان وزن فلز حل شده کمترین مقدار می‌باشد که این مورد یک نکته مثبت برای تولید پوشش می‌باشد ولی در مورد افزودنی اگزالات پتاسیم این نکته مثبت وجود ندارد با این تفصیل پوشش حاصل دارای کیفیت بالایی می‌باشد [۲۴].

- 1- Degreasing
- 2- Cold water rinsing
- 3- Pickling
- 4- Activating
- 5- Phosphating
- 6- Dring

۶ mm و قطر ۴ cm بوده که سطح آن‌ها با کاغذ سمباده شماره ۶۰۰ صیقلی گردید. تجزیه شیمیایی ترکیب شیمیایی این فولاد با استفاده دستگاه کوانتومتری (Metab Lab 75-80 J ساخت ایتالیا) انجام گرفته، (جدول ۱) آمده است. ابتدا محلول پایه فسفات منگنز مطابق محلول استاندارد فسفات منگنز ($8.24 gr/l$ اسید فسفریک، $6.59 gr/l$ کربنات منگنز و $21 gr/l$ اسید نیتریک با $pH=2$) و با انجام بهینه‌سازی‌های لازم ساخته شده، سپس اثر افزودنی اکسید نیکل (مرک) به‌عنوان عاملی اکسنده و پتاسیم اگزالات (مرک) که برای حفاظت سطح فلزات استفاده می‌گردد، مورد بررسی قرار گرفت. در طی این تحقیق از روش غوطه‌وری برای ایجاد پوشش بر روی سطح استفاده گردید [۲۸].

۲-۲- روش کار

پوشش فسفات طی چند مرحله روی سطح ایجاد می‌گردد که این مراحل به ترتیب شامل چربی‌زدایی^۱، شستشو با آب سرد^۲، اسیدشویی^۳، شستشو با آب سرد، فعال‌سازی^۴، فسفات کاری^۵، شستشو با آب سرد و خشک کردن^۶ می‌باشد [۹].

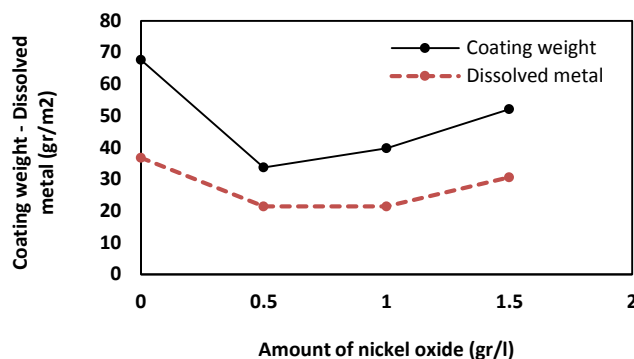
نمونه‌ها قبل از فسفات کاری در محلول چربی‌زدای قلیایی در دمای $60^\circ C$ به مدت ۳-۵ دقیقه چربی‌گیری شده و سپس در محلول اسید هیدروکلریک رقیق شده اسید شویی شده‌اند. بعد از شستشوی نمونه‌ها آن‌ها در محلول فسفات منگنز برای تشکیل پوشش بر روی سطح در دمای $90^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه (مطابق با فرآیند بهینه‌سازی) غوطه‌ور شده و در نهایت بعد از شستشوی سطح، نمونه‌ها در دمای محیط خشک شدند.

۲-۲-۱- بررسی اثر افزودنی‌ها به حمام فسفات منگنز

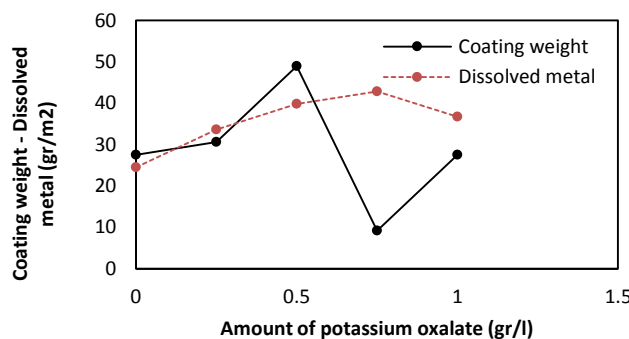
بعد از تهیه محلول پایه برای بررسی اثر افزودنی‌های اکسید نیکل و اگزالات پتاسیم، مقادیر $1 - 0.5 gr/l$ اکسید نیکل و مقادیر $1 - 0.1 gr/l$ اگزالات پتاسیم به حمام پایه اضافه گردید البته باید این نکته خاطر نشان گردد که برای کاهش ضخامت پوشش در هنگام بررسی اثر افزودنی اگزالات پتاسیم مقدار $0.75 gr/l$ اکسید نیکل (این مقدار طی فرآیند بهینه‌سازی مقادیر غلظت به دست آمده است) به حمام اضافه گردید و در نهایت بهترین پوشش از بین این مقادیر با بررسی

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد St37

C	Si	Mo	S	P	Ni	Cr	Mn	Cu	Fe	نوع فولاد
۰.۱۱۲	۰.۱۲۵	۰.۰۰۷	۰.۰۳۰	۰.۰۰۴	۰.۰۶۳	۰.۰۷۸	۰.۰۲۹۵	۰.۰۲۸	۹۹.۰۲۰	St37



شکل ۱: نمودار تاثیر غلظت اکسید نیکل بر وزن پوشش و فلز حل‌شده.



شکل ۲: نمودار تاثیر غلظت اگزالات پتاسیم بر وزن پوشش و فلز حل‌شده.

شده در حمام فاقد افزودنی، حمام حاوی نیکل و حمام حاوی $K_2C_2O_4$ صورت گرفت. نتایج تجزیه عنصری در جدول ۲ آورده شده‌اند.

با توجه به نتایج حاصل از آزمون EDS، تمام پوشش‌ها حاوی عناصر اکسیژن، آهن، منگنز و فسفر می‌باشد که این نشان‌دهنده قرار گرفتن پوشش فسفات منگنز و آهن بر روی سطح قطعات می‌باشد. از طرفی در پوشش فسفات حاصل از حمام بدون نیکل و حمام حاوی نیکل هیچ اثری از حضور نیکل وجود ندارد اما در پوشش‌های حاصل از حمام حاوی $K_2C_2O_4$ در بافت پوشش حضور نیکل مشاهده می‌گردد. دلیل حضور نیکل در پوشش‌های حاصل از حمام‌های حاوی $K_2C_2O_4$ را می‌توان با دو دلیل توجیه نمود. اولاً احتمال دارد که $K_2C_2O_4$ نیکل موجود بر روی سطح قطعات را به توده و سطح پوشش آورده باشد و لذا در آزمون EDS نیکل مشاهده شده باشد. ثانیاً به دلیل نامنظم بودن شکل بلورهای این دو پوشش، بعضی فضاهای خالی، بین بلورها پر نشده باشد و محلی برای عبور تابش EDS و نفوذ آن به سطح قطعه فراهم کرده باشد. در این صورت تابش EDS علاوه بر بررسی سطح پوشش، سطح قطعه را نیز بررسی خواهد کرد که غنی از فلز نیکل است.

۲-۳- نتایج آزمون SEM

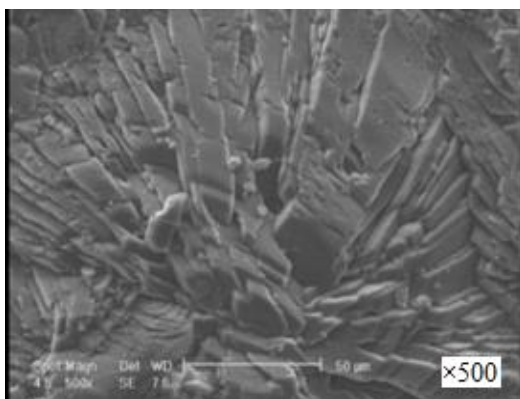
برای بررسی شکل ذرات و بلورهای پوشش فسفات از آزمون (philips SEM XI30, 1994) استفاده گردید. تصویربرداری از نمونه غوطه‌ور شده در حمام فاقد افزودنی، حاوی ۱ gr/l اکسید نیکل و حمام حاوی $K_2C_2O_4$ ۰.۵ gr/l پوشش ایجاد شده توسط حمام فاقد افزودنی (شکل ۳ الف) دارای بلورهای مکعبی، فشرده و درشت می‌باشد، همچنین پوشش ایجاد شده توسط حمام حاوی نیکل (شکل ۳ ب) دارای ساختار مکعبی-سوزنی بوده و اندازه بلورهای آن نسبت به حمام فاقد افزودنی ریزتر است. این مسئله بیان‌کننده اهمیت نیکل در افزایش هسته‌زایی حین فرآیند فسفات‌کاری می‌باشد. طبق تصاویر SEM، پوشش اعمال شده توسط حمام حاوی $K_2C_2O_4$ (شکل ۳ ج) دارای بلورهای بی‌نظم بوده و اندازه ذرات فسفات به مراتب از پوشش مربوط به حمام حاوی نیکل ریزتر و فشرده‌تر می‌باشد [۳۰].

۳-۳- نتایج آزمون EDS

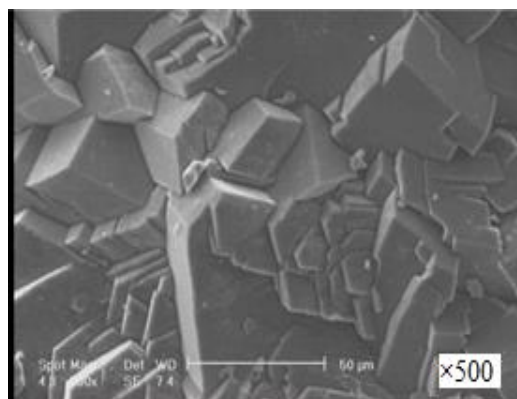
برای تجزیه عنصری سطح پوشش داده شده، از آزمون (Seron AIS EDS (2300, 2012) استفاده گردید. تجزیه عنصری از نمونه غوطه‌ور

جدول ۲: نتایج EDS مربوط به پوشش‌های فسفات منگنز حاصل از حمام فاقد افزودنی، حمام حاوی نیکل و حمام حاوی $K_2C_2O_4$

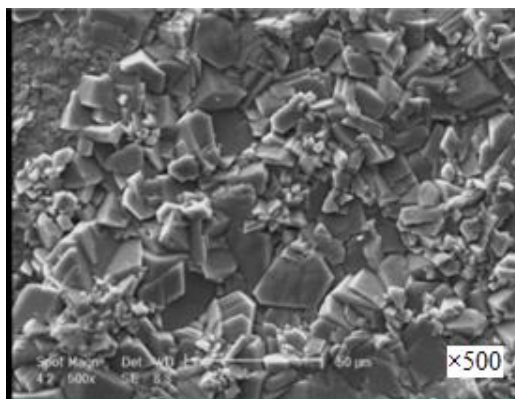
Elt.	پوشش فاقد افزودنی Atomic%	پوشش حاوی نیکل Atomic%	پوشش حاوی $K_2C_2O_4$ Atomic%
O	۵۳,۰۷	۴۵,۹۶	۵۱,۵۶
P	۲۰,۱۷	۲۱,۸۱	۱۹,۱۰
Mn	۱۹,۷۳	۲۱,۸۸	۱۷,۹۲
Fe	۷,۰۲	۱۰,۳۴	۹,۴۰
Ni	۰	۰	۱,۱۸
K	۰	۰	۰,۸۴



ب



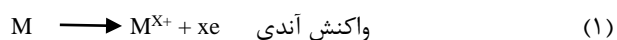
الف



ج

شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM پوشش فسفات منگنز (الف) پوشش حاصل از حمام فاقد افزودنی، (ب) پوشش حاصل از حمام حاوی ۱ gr/l اکسید نیکل و (ج) پوشش حاصل از حمام حاوی ۰,۵ gr/l اگزالات پتاسیم.

حمام‌های فسفات به واسطه‌ی داشتن pH اسیدی، محیط خورنده به حساب می‌آیند. بر اثر ایجاد میکرو سلول‌های الکتروشیمیایی، مناطقی از سطح به صورت آند و کاتد عمل می‌کنند. در مناطق آندی، فلز خورده شده و در مناطق کاتدی گاز هیدروژن آزاد می‌گردد (رابطه‌های ۱ و ۲).



۴-۳- سازوکار واکنش

حمام‌های فسفات از اجزای اصلی مانند اسید فسفریک، نمک فلزی اسید فسفریک $M(H_2PO_4)_2$ (M می‌تواند آهن، روی و منگنز باشد) و شتاب‌دهنده تشکیل می‌شوند. فسفات‌کردن یک فرآیند الکتروشیمیایی به حساب می‌آید از این‌رو میکروسول‌هایی به وجود می‌آیند که شامل مناطق آندی و کاتدی هستند.

فسفات هیدروکسید آبدار $\text{Mn}_5(\text{PO}_3(\text{OH}))_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نام اختصاری هوراولیت منگنز و منگنز هیدروژن فسفات آبدار $\text{MnHPO}_4 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$ توسط دستگاه XRD به‌عنوان ساختارهای پوشش فسفات منگنز تشخیص داده شده‌اند.

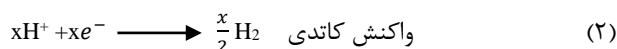
در این تحقیق نیز برای شناسایی شبکه‌های بلوری موجود در پوشش‌های فسفات منگنز، از آزمون XRD (philips) استفاده گردید و نتایج حاصل در شکل ۴ آورده شده‌اند. با توجه به طیف‌های XRD مربوط به پوشش‌های مختلف، مشخص می‌گردد که حمام حاوی نیکل باعث ایجاد پوشش از جنس بلورهای هوراولیت آهن^۵، حمام فاقد افزودنی و حمام حاوی $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ پوشش‌هایی از جنس بلورهای فسفات منگنز ($\text{MnHPO}_4 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$) با نام اختصاری منگنز هیدروژن فسفات آبدار ایجاد خواهند نمود [۲۴، ۹، ۷].

۳-۶- نتایج آزمون سایش (Pin On Disk)

آزمون pin on disk مطابق استاندارد ASTM-G99-17، بر روی سطح قطعات دارای پوشش با نیروی عمودی ۲۲۰۰ گرم، شعاع مسیر ۱.۵ mm، سرعت خطی ۰.۱ m/s و مسافت طی شده ۴۰۰ m انجام گردید.

شکل ۵ نمودارهای نتایج pin on disk، مربوط به قطعات بدون پوشش، قطعات حاوی پوشش فسفات و قطعات فسفات شده حاوی صابون (از محلول ۴۰ gr/l استئارات سدیم استفاده گردید). را نشان می‌دهند. اگر نمودارها در محدوده مسافت ۵۰-۰ m در نظر گرفته شوند، مشاهده می‌شود که کمترین ضریب اصطکاک مربوط به فولاد بدون پوشش (هنگام مقایسه قطعات بدون پوشش و قطعات فسفات شده بدون صابون کاری) می‌باشد و سپس پوشش حاصل از سه حمام دیگر که تقریباً دارای ضرایب اصطکاک یکسانی هستند قرار گرفته‌اند. این ترتیب نشان‌دهنده آن است که پوشش فسفات به‌تنهایی قادر به کاهش ضریب اصطکاک نمی‌باشد و حتی به دلیل زبر بودن سطح فسفات شده، میزان ضریب اصطکاک پوشش، بیشتر از فولاد بدون پوشش می‌گردد. اما دلیل استفاده از پوشش‌های فسفات ضد سایش، قابلیت این پوشش‌ها برای جذب و نگهداری روغن و صابون می‌باشد. پس از صابونی یا روغنی کردن پوشش‌های فسفات، صابون علاوه بر نفوذ فیزیکی در داخل پوشش، نفوذ شیمیایی نیز نموده و یون‌های استئارات با یون‌های فسفات داخل پوشش جایگزین می‌گردند. بدین‌صورت پوشش فسفات، به پوشش چرب و درعین‌حال سخت تبدیل می‌گردد که ضریب اصطکاک را کاهش می‌دهد [۳۲].

همان‌طور که در تصاویر مشخص است، فولاد صابونی شده تنها قادر می‌باشد که تا مسافت ۱۵۰ m ضریب اصطکاک را نسبت به فولاد

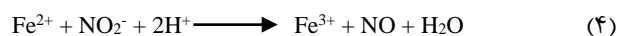


هیدروژن آزاد شده از تشکیل پوشش جلوگیری می‌کند و باعث پف کردن و تخلخل پوشش سطح می‌گردد که این پف کردن، خوردگی در سطح را به وجود می‌آورد. درحالی‌که در ناحیه خوردگی، واکنش آندی (۳) موجب تسریع تشکیل لایه فسفات بر روی سطح می‌گردد.

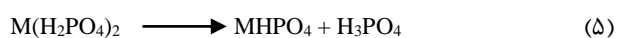


به‌طور کلی پوشش‌های فسفات طی سه مرحله زیر بر روی سطح فلز تشکیل می‌گردند:

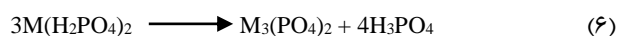
- سطح فلز تحت تاثیر محیط اسیدی خورده می‌شود و در نزدیکی سطح، pH به‌سوی قلیایی شدن گرایش پیدا می‌کند.
- ماده شتاب‌دهنده به‌عنوان یک ماده معدنی دارای خاصیت اکسیدکنندگی عمل کرده و به‌طور مثال طبق رابطه ۴ از آزاد شدن گاز هیدروژن جلوگیری (پلاریزاسیون غلظتی را کاهش می‌دهد تا واکنش آندی ۳ که مربوط به خوردگی سطح می‌باشد تسریع گردد). و آهن حل‌شده در محلول را نیز به آهن سه‌ظرفیتی اکسید می‌کند.



- در سطح تماس فلز و محلول، تعادل شیمیایی نمک حل‌شده $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ که فسفات نوع اول است در جهت تشکیل نمک‌هایی با ظرفیت بالاتر، فسفات نوع دوم و یا فسفات نوع سوم، پیش می‌رود (مطابق واکنش ۵ و ۶). بر اساس نظریه ماچو ترکیب نهایی (فسفات نوع سوم) در منطقه کاتدی به‌عنوان پوشش فسفات، روی سطح رسوب می‌کند [۳۱، ۱۰].



فسفات نوع دوم فسفات نوع اول



فسفات نوع سوم

۳-۵- نتایج آزمون XRD

با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس XRD انواع شبکه‌های بلوری فسفات منگنز نوع سوم از یکدیگر تمایز داده خواهند شد، که هر یک دارای نام اختصاصی مخصوص به خود می‌باشند.

ترکیبات و ساختارهای منگنز آهن هیدروژن فسفات آبدار $(\text{Mn}, \text{Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با نام اختصاری هوراولیت آهن^۲، منگنز

3- Manganese phosphate hydroxide hydrate

4- Manganese hydrogen phosphate hydrate

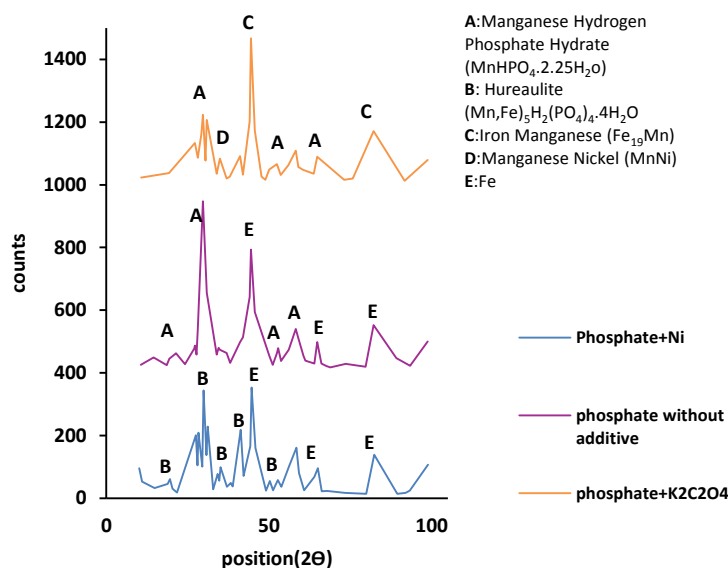
5- Hureaulite

1- Manganese iron hydrogen phosphate hydrate

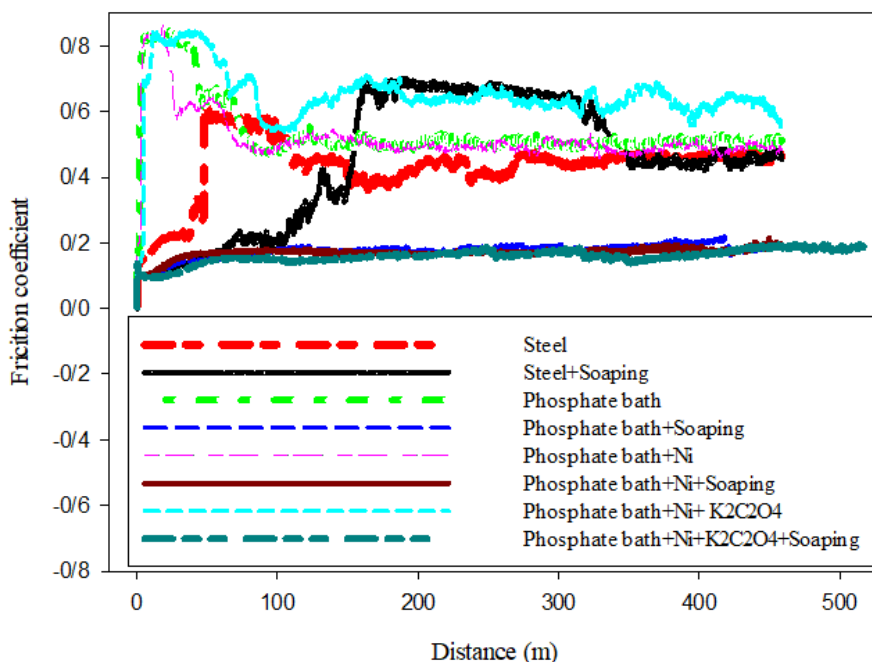
2- Iron hureaulite

دلیل حضور پلیسه‌های مربوط به سطح و صابون، ضریب اصطکاک افزایش ناگهانی پیدا می‌کند. در ادامه با صیقلی شدن مجدد سطح در اثر اصطکاک، ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد و با فلز خام برابر می‌شود. با توجه به شکل، پوشش حاصل از حمام فاقد افزودنی، حاوی نیکل و حاوی $K_2C_2O_4$ ، پس از صابونی شدن، ضریب اصطکاک به زیر ۰,۲ کاهش داده‌اند [۳۳، ۳۰، ۳۱].

خام کاهش دهد اما در فاصله ۱۵۰m تا ۳۵۰m، ضریب اصطکاک به یک‌باره نسبت به فولاد خام افزایش می‌یابد و نهایتاً با فولاد خام برابر می‌گردد. این نتایج را می‌توان بدین صورت تفسیر نمود که در مسافت ۰-۱۵۰m، لایه‌ای از روغن بین سطح و پین قرار می‌گیرد که نقش روان‌ساز را ایفا می‌کند اما بعد از مسافت ۱۵۰m، این لایه از بین می‌رود و تماس مستقیم بین پین و سطح انجام می‌شود اما به



شکل ۴: طیف XRD مربوط به پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام فاقد افزودنی، پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام حاوی نیکل و پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام حاوی $K_2C_2O_4$.



شکل ۵: نمودار مربوط به نتایج حاصل از آزمون سایش مربوط به قطعات بدون پوشش، قطعات حاوی پوشش فسفات و قطعات فسفات شده حاوی صابون.

۷-۳- نتایج آزمون خوردگی

۷-۳-۱- بررسی رفتار خوردگی با استفاده از آزمون مه نمکی^۱ برای انجام آزمون خوردگی از دستگاه مه نمکی که مطابق با استاندارد ASTM-B-117 ساخته شده، استفاده شد [۳۴، ۳۵]. قطعات به مدت ۹۶ ساعت در داخل دستگاه قرار گرفت. از محلول آب نمک ۵ درصد با $pH=6.5-7.2$ برای انجام آزمون مه نمکی استفاده گردید. نتایج حاصل از آزمون مه نمکی برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی شده با حمام‌های حاوی نیکل، فاقد افزودنی و حاوی $K_2C_2O_4$ در جدول ۳ نشان داده شده است. مدت زمان مقاومت پوشش‌ها در مقابل آزمون خوردگی بعد از مشاهده اولین علائم زنگ‌زدگی بر روی پوشش گزارش گردیده‌اند. ضمناً بر روی هر کدام از

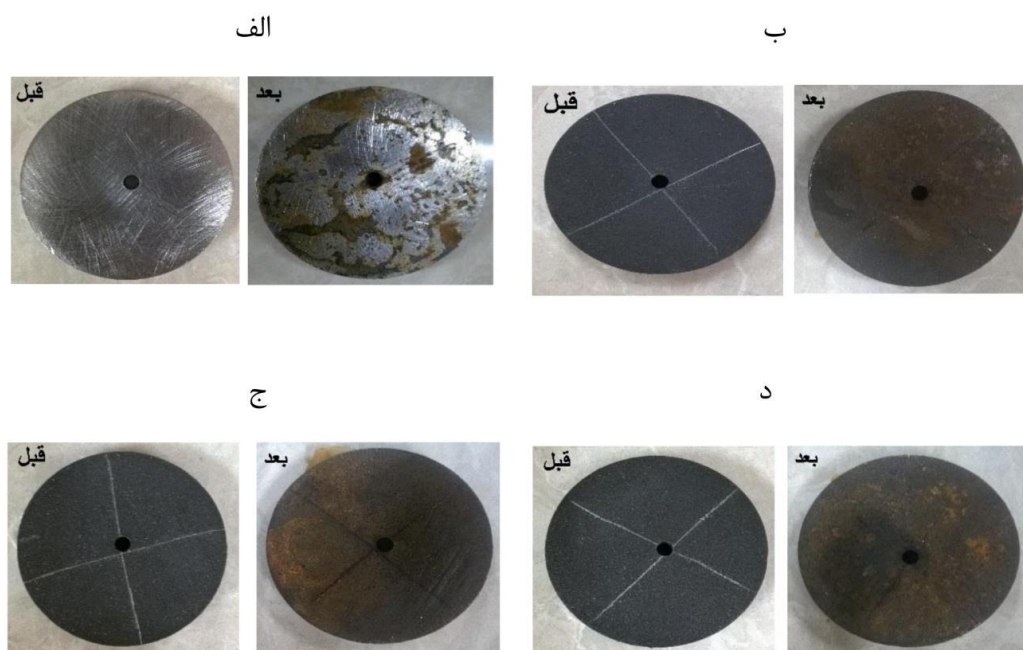
پوشش‌ها دو شیار عمود ایجاد شد به نحوی که سطح لخت فلز به راحتی در معرض محیط قرار گیرد. تصاویر قطعات قبل و بعد از انجام آزمون در شکل ۶ آورده شده است.

بر اساس نتایج حاصل از جدول ۳، بالاترین مقاومت در برابر خوردگی به دلیل فشردگی ذرات بیشتر مربوط به پوشش فسفات منگنز حاوی نیکل می‌باشد، پوشش‌های فسفات بدون نیکل و حاوی افزودنی اگزالات پتاسیم به علت وزن، ضخامت پوشش و تخلخل بین ذرات بیشتر دارای مقاومت خوردگی کمتری می‌باشند.

I- Salt Spray

جدول ۳: نتایج حاصل از آزمون مه نمکی.

مدت زمان مقاومت نمونه در آزمون مه نمکی (ساعت)	نوع نمونه
۲۲	نمونه بدون پوشش
۸۹	پوشش فسفات حاوی نیکل
۶۵	پوشش فسفات فاقد افزودنی
۶۵	پوشش فسفات حاوی $K_2C_2O_4$



شکل ۶: تصاویر قطعات قبل و بعد از انجام آزمون مه نمکی (الف) قطعه بدون پوشش، (ب) پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام حاوی نیکل، (ج) پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام فاقد افزودنی و (د) پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام حاوی $K_2C_2O_4$.

مقاومت مربوط به استیل بدون پوشش می‌باشد. همچنین پوشش حاوی اگزالات پتاسیم و پوشش فاقد افزودنی به ترتیب دارای مقاومت‌های حدوداً ۱۴ و ۷ برابر مقاومت پلاریزاسیون استیل بدون پوشش هستند. لذا با توجه به نتایج مربوط به طیف‌سنجی EIS می‌توان به مقاومت بالای پوشش فسفات‌ها حاوی نیکل، نسبت به بقیه پوشش‌ها پی برد.

می‌توان گفت که به علت کاهش اندازه بلورهای فسفات، افزایش یکنواختی و چگالی ظاهری پوشش فسفات و در نتیجه کاهش تخلخل پوشش، مقاومت لایه ایجاد شده بر روی سطح توسط پوشش فسفات‌ها حاوی نیکل افزایش می‌یابد. به بیان دیگر، کاهش انتقال بار در سطح فولاد به همراه کاهش مناطق فعال مستعد برای خوردگی، در نتیجه تشکیل لایه فسفات‌ها متراکم‌تر و با تخلخل پایین‌تر، رخ می‌دهد. از سوی دیگر یکی از عامل‌های مهمی که در زبری و ضخامت پوشش‌های فسفات‌ها تاثیر می‌گذارد، تعداد بلورهای فسفات می‌باشد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۴ نیز، افزایش در مقادیر n را در نتیجه کاهش زبری سطح، به دلیل کاهش اندازه بلورهای فسفات و افزایش تعداد آن‌ها را نشان می‌دهد که مطلب بالا مربوط به افزایش مقاومت پوشش فسفات‌ها حاوی نیکل را تایید می‌کند. از طرف دیگر می‌توان علت نیم‌دایره کامل نبودن طیف‌ها را مربوط به زبر بودن سطح فسفات‌ها شده بیان کرد [۳۶، ۳۷].

1- Electrochemical Impedance Spectroscopy

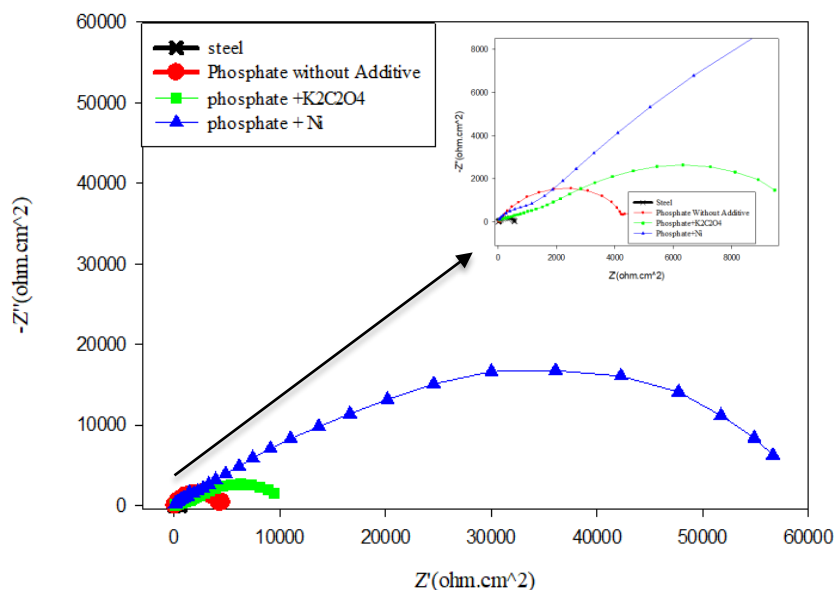
۲-۷-۳- بررسی رفتار خوردگی با استفاده از طیف‌سنجی

امپدانس الکتروشیمیایی^۱ (EIS)

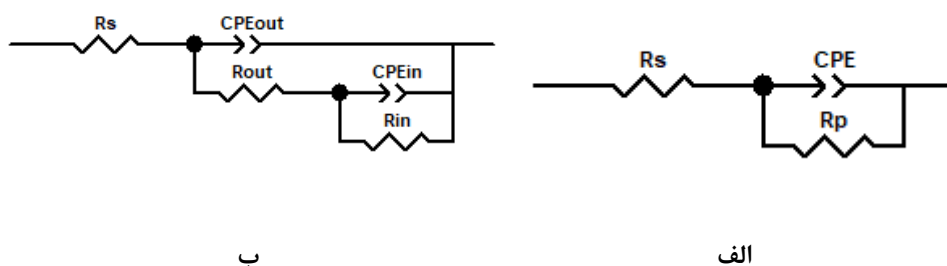
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به عنوان ابزاری قدرتمند در بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش‌ها می‌باشد. در این تحقیق برای انجام آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل parstate 2263 EG & model استفاده شد. این آزمون با دامنه پتانسیل اعمالی ۱۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز، در محدوده فرکانس ۱۰ میلی‌هرتز الی ۱۰۰ کیلوهرتز توسط نرم‌افزار power souit در محلول ۳.۵٪ NaCl انجام شد. سپس از نرم‌افزار Zview برای تحلیل داده‌های امپدانس و ارائه مدار معادل مناسب استفاده شد.

در کار پژوهشی حاضر رفتار خوردگی استیل (St37) بدون پوشش و دارای پوشش فسفات‌ها به کمک روش EIS بررسی گردید که طیف‌های نایکوئیست مربوطه و همچنین مدار الکترونیکی معادل به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همچنین داده‌های مربوط به شبیه‌سازی مدار الکترونیکی در جدول ۴ آورده شده است. در مدارهای معادل R_s معادل مقاومت محلول، CPE_{out} عنصر فاز ثابت در فصل مشترک پوشش/ فلز پایه، R_{out} مقاومت پوشش، CPE_{in} عنصر فاز ثابت در فصل لایه‌ی دوگانه‌ی الکترونیکی و R_{in} معادل با مقاومت انتقال بار در لایه‌ی دوگانه‌ی الکترونیکی است.

همان‌طور که در طیف‌های EIS شکل ۷ و داده‌های جدول ۴ مشخص است، مقاومت انتقال بار یا پلاریزاسیون ($R_p(R_{out}+R_{in})$) مربوط به پوشش فسفات‌ها حاوی نیکل، حدوداً ۱۰۰ برابر بیشتر از



شکل ۷: طیف‌های مربوط به آزمون EIS قطعات استیل بدون پوشش و حاوی پوشش فسفات‌ها در محلول ۳.۵ درصد NaCl.



شکل ۸: مدار الکترونیکی معادل مربوط به (الف) استیل بدون پوشش و (ب) استیل فسفات شده.

جدول ۴: داده‌های مربوط به مدار الکترونیکی معادل استیل بدون پوشش و استیل فسفات شده.

n	CPE _{in} (10 ⁻⁶)	CPE _{out} (10 ⁻⁶)	R _p (R _{out} +R _{in}) (Ω.cm ²)	R _{in} (Ω.cm ²)	R _{out} (Ω.cm ²)	R _s	نمونه
۰,۶۹ ± ۰,۰۲	-	۵۷,۶۱ ± ۹	۷۵۹,۴ ± ۲۳	-	۷۵۹,۴ ± ۲۳	۱۰,۸۳ ± ۲	استیل
۰,۷۹ ± ۰,۰۱	۰,۱ ± ۰,۵	۰,۵ ± ۰,۵	۵۵۳۹ ± ۱۲۰	۳۹۰۰ ± ۱۲۲	۱۶۳۹ ± ۱۲۱	۷۹,۰۲ ± ۳	پوشش فاقد افزودنی
۰,۶۶ ± ۰,۰۲	۰,۱ ± ۰,۱	۰,۳ ± ۰,۱	۱۴۱۵۵ ± ۵۳	۱۲۰۰ ± ۳	۲۱۵۵ ± ۵۰	۱۱,۱۲ ± ۳	پوشش حاوی K ₂ C ₂ O ₄
۰,۹۲ ± ۰,۰۳	۳,۳ ± ۱,۰۵	۰,۳ ± ۰,۵	۷۷۹۸۳ ± ۲۵۳	۷۶۲۱۸ ± ۲۰۰	۱۷۶۵ ± ۵۰	۱۱,۱۲ ± ۳	پوشش حاوی Ni

به کاهش ضریب اصطکاک سطح فلز نمی‌باشند، بلکه ضریب اصطکاک را تا حدودی افزایش نیز می‌دهند، اما قابلیت جذب فیزیکی و شیمیایی این سطوح باعث شده که از آن‌ها به‌عنوان پوشش‌های ضد سایش و اصطکاک استفاده شود. پوشش‌های فسفات صابونی شده، ضریب اصطکاک قطعات را بسیار پایین می‌آورند به‌گونه‌ای که در محدوده‌ی قابل قبول ۰,۱-۰,۲ قرار می‌گیرد. بالاترین مقاومت خوردگی به‌دست‌آمده تحت آزمون مه نمکی (۹۸ ساعت) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) (با مقاومت انتقال بار R_p) $(77983 \pm 253 \Omega.cm^2)$ مربوط به پوشش فسفات حاوی اکسید نیکل می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش فسفات منگنز حاصل از حمام حاوی نیکل به دلیل افزایش هسته‌زایی اکسید نیکل بر روی سطح، بلورهای فشرده‌تر، ریزتر و سوزنی شکل نسبت به نمونه فاقد افزودنی و نمونه فسفات منگنز حاوی K₂C₂O₄ دارای بالاترین مقاومت خوردگی می‌باشد. پوشش حاصل از حمام حاوی افزودنی K₂C₂O₄ دارای ساختار بلوری ریز و نامنظم است. از این افزودنی برای افزایش وزن و ضخامت و کاهش اندازه ذرات می‌توان استفاده نمود. بررسی ریخت‌شناسی از ساختمان بلوری پوشش‌ها نشان می‌دهد که پوشش‌ها دارای ساختمان بلوری یکنواخت و فشرده هستند. همچنین نتایج آزمون سایش نشان می‌دهد که پوشش‌های فسفات، بدون صابون کاری یا روغن کاری، قادر

۵- مراجع

1. D. B. Freeman, Phosphating & metal pretreatment, a guid to modern process & practice, industrial press inc. New York, 1986.
2. M. A. Streicher, Corrosion protection by phosphatization – A Review. *Corros.* 4(1946), 219-227.
3. D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, H. Bochni, Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coating. *Surf. Coat. Technol.* 88(1997), 147-156.
4. J. E. Gray, B. Luan, J., Protective coatings on magnesium and its alloys. a critical review. *Alloys Compd.* 18 (2002), 88-113.
5. L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, S. Maximovitch, Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate film. *Surf. Coat. Technol.* 185(2004), 58-67
6. K. Woods, S. Spring, Zinc Phosphating. *Met. Finish.* 77(1979), 56-60.
7. P. Hivart, B. Hauw, J.P. Bricout, J. Oudin, Seizure behavior of manganese phosphate coating according to the process conditions. *Tribol. Int.* 30(1997), 561-570.
8. A. Talaat El-Mallah, M. Hassib Abbas, Trends in phosphating of metals Part II – Iron and manganese phosphating, bath control and testing of the coatings. *Finish.* 11(1987), 22-27.
9. L. Fanga, L. Xiea, J. Hua, Y. Lia, W. Zhang, Study on the growth and corrosion resistance of manganese phosphate

- coatings on 30CrMnMoTi alloy steel. *Physics Procedia*. 18(2011) 227–233.
10. S. Shanmugam, K. Ravichandran, T. S. N. Sankara Narayanan, Min Ho Lee, A facile electrochemical approach for the deposition of iron-manganese phosphate composite coatings on aluminium. *RSC Adv*. 8(2015) 988-1008.
11. W. J. Gilbert, R. J. Chironna, Metals Handbook, Corrosion of emission-control equipment. Corrosion, United States. 1987, 1367-1370
12. K. Woods and S. Spring, Selection of a paint peretreatment system. *Metal Finish*. 76(1978), 17-22.
13. R. D. E. L. Bridger, Progress in zinc phosphating. *Finish. Ind*. 10(1980), 24-28.
14. Wittke W. J., Phosphate coating, metal finishing, 1980.
15. L. Y. Niu, Z. H. Jiang, G. Y. Li, C. D. Gu, J. S. Lian, A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol*. 200(2006), 3021–3026.
۱۶. ا. متین محمدی، م. محمدزاده عطار، ب. رمضانزاده کراتی، مطالعه خواص ضد خوردگی، ریخت‌شناسی و چسبندگی پوشش فسفات‌دهی دمایی محیط حاوی افزودنی کبات. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۳) ۸، ۲۲۱–۲۲۸.
۱۷. ل. فتح یونس، م. آزادبه، تاثیر روش‌های مختلف فعال‌سازی مکانیکی سطح فولاد ساده کربنی بر ساختار پوشش فسفات‌دهی روی و کیفیت چسبندگی رنگ. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۳) ۸، ۲۵–۱۳.
18. H. Zhang, G. Yao, Sh. Wang, A chrome-free conversion coating for magnesium–lithium alloy by a phosphate–permanganate solution. *Surf. Coat. Technol*. 202(2008), 1825–1830.
19. D. Susac, X. Sun, R.Y. Li, Microstructural effects on the initiation of zinc phosphate coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci*. 239(2004), 45-59.
20. Z. Shenglin, Study on phosphating treatment of aluminum, alloy role of yttrium oxide. *J. rare earths*. 27(2009), 469–480.
21. M. Sheng, Ch. Wanga, Q. Zhong, Ultrasonic irradiation and its application for improving the corrosion resistance of phosphate coatings on aluminum alloys. *Ultrason. Sonochem*. 17(2010), 21-25.
22. G.Y. Li, J. S. Lian, L.Y. Niu, Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol*. 201(2006), 1814-1820.
23. W. Rausch, The phosphating of metals, Finishing publications Ltd, England, 1990.
24. S. Shanmugam, K. Ravichandran, T. S. N. Sankara Narayanan and M. Marappan, Development of permanganate assisted manganese phosphate coating on mild steel. *Corros. Eng. Sci. Technol*. 10(2014), 719-726.
25. R. Thomas, M. J. Umopathy, Nano silicon dioxide accelerated zinc phosphate conversion coating on mild steel using decyltriethylammonium bromide as an additive. *Silicon*. 7(2015), 371–381.
26. F. El-Taib Heakal, N. S. Tantawy, O. S. Shehata, Impact of chloride and fluoride additions on surface reactivity and passivity of AM60 magnesium alloy in buffer solution. *Corros. Sci*. 64(2012), 153–163.
27. X. Cui, Ch. Liu, R. Yang, Q. Fu, X. Lin, M. Gong, Duplex-layered manganese phosphate conversion coating on AZ31 Mg alloy and its initial formation mechanism. *Corros. Sci*. 76(2013), 474–485.
28. S. Ilaiyavel, A. Venkatesan, Experimental investigation of wear characteristics on manganese phosphate coated AISI D2 steel, *Int. J. Precis. Eng. Manufacturing*. 13(2012), 581-586.
۲۹. ر. امینی، ع. ا. سرایی، س. م. کشیری‌ها، تاثیر سدیم دودسیل سولفات بر ساختار و خواص ضد خوردگی پوشش فسفات‌دهی بر روی آلیاژ منیزیم AZ31. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۸۹) ۴، ۱۸۹–۱۸۳.
30. S. Azhaarudeen, A. A. M. Faruck, A. Nevsad, Tribological behavior and wear mechanisms of manganese phosphate coatings under dry reciprocating sliding contact conditions. *Tribol. Int*. 122(2018), 189-199.
31. Machu, Die-phosphatierung, Verlag Chemie, 1950.
32. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin- on -Disk Apparatus, ASTM Standard, G99-17, 2017.
33. M.C.M. Farias, C.A.L. Santos, Z. Panossian, A. Sinatora, Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings. *Wear*. 266(2009), 873-877.
۳۴. ع. خلیج‌زاده، استانداردهای فسفات‌دهی کاری و سیاه‌کاری فلزات، *انجمن صنایع آبکاری ایران* (۱۳۹۲).
35. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM Standard, B117–11, 2011.
36. F. Pastorek, K. Borko, S. Fintova, D. Kajanek, B. Hadzima, Effect of surface pretreatment on quality and electrochemical corrosion properties of manganese phosphate on S355J2 HSLA Steel. *Coat*. 6(2016), 46-55.
37. M. D. Carattino, Effects of long-term exposure to Cu²⁺ and Cd²⁺ on the pentose phosphate. *Ecotoxicol. Environ. Saf*. 57(2004), 311-318.