فصلنامه سرامیک ایران

بررسی و مشخصه‌یابی اثر غلظت کاتیون‌های روی–نیکل–منگنز بر خواص پوشش فسفاته فولاد 41Cr4

غلامرضا خلج[1]، ابوالحسن نجفی[1]، عادل حیدریان[2]

[1] دانشکده فنی و مهندسی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران
[2] دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

نویسنده اول و مسئول:
دکتر غلامرضا خلج
دانشگاه آزاد اسلامی ساوه
* gh.khalaj@srbiau.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۲۰ تا ۳۵
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۲/۱۱/۱۷
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲/۱۲/۲۸
DOR: 20.1001.1.17353351.1402.0.0.8.4

چکیده: *در این تحقیق اثر افزودن یون‌های نیکل و منگنز در فرآیند فسفاته‌کاری با غلظت کم روی بر سطح فولاد 41Cr4 مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا محلول فسفاته‌کاری پایه بر اساس تجربیات قبلی شامل اسید فسفریک، اسید نیتریک، شتاب دهنده‌ها و مواد اصلاح کننده برای ایجاد ساختار بهینه پوشش تهیه شد. غلظت ترکیبات و پارامترهای عملیاتی دما، زمان و pH محلول، در طول فرایند ثابت شد. مقادیر کاتیون‌های روی- نیکل- منگنز توسط اکسید روی ۰/۵-۱-۱/۵-۲ g/lit؛ ۲/۵ نیترات نیکل ۱-۲-۳-۴ g/lit و کربنات منگنز ۰/۸-۱/۶-۲-۳/۴ g/lit به حمام افزوده شد. بررسی تغییرات وزن و چگالی ظاهری واحد سطح پوشش نشان داد که مقدار بهینه ترکیب حمام شامل ۱/۵ اکسید روی، ۴ نیترات نیکل و ۳/۸ g/lit کربنات منگنز است. با افزایش غلظت یون‌های نیکل و منگنز موجود در حمام، وزن پوشش کاهش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که ساختار پوشش سه کاتیونی بهینه شده روی- نیکل- منگنز اغلب به صورت مکعبی و ورقه‌ای است. بررسی‌های EDX نیز نشان داد که با افزایش غلظت نیکل و منگنز در حمام، درصد وزنی این عناصر در پوشش فسفاته افزایش می‌یابد. الگوی پراش اشعه X نشان داد که فازهای حاوی ترکیبات فسفاته جهت پوشش بر روی زیرلایه به طور موفق‌آمیزی تشکیل شده است. نتایج بررسی‌های زبری، آزمایش پاشش نمک و چسبندگی رنگ نشان می‌دهد که پوشش فسفاته سه کاتیونی با بلورهای ریز، یکنواختی بالا، تخلخل کم و در حضور عناصر نیکل و منگنز، باعث بهبود چسبندگی رنگ و جلوگیری از هیدراسیون مجدد پوشش شده است. لذا جدا شدن رنگ در محل خراش اتفاق نمی‌افتد و پوشش رنگ فاقد تاول و زنگ‌زدگی است.*

کلمات کلیدی: *پوشش فسفاته، سه کاتیونی، روی، نیکل، منگنز، مقاومت خوردگی، چسبندگی رنگ.*

۱– مقدمه

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[1] قطعات به‌کار می‌روند [۱–۵]. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی جهت بهینه کردن پوشش‌های فسفاته انجام شده است از جمله استفاده از تکنولوژی روی کم، پایین آوردن مصرف انرژی، استفاده از یون‌های فلزات سنگین بیش‌تر از یک کاتیون در حمام فسفاته‌کاری [۶–۱۰]. به علت اقتصادی بودن، سرعت ایجاد شدن، مقاومت به خوردگی بسیار بالا، مقاومت سایشی، خواص چسبندگی و روان‌کاری و تنوع، پوشش‌های فسفاته نقش مهمی در صنایع‌های مختلفی دارند [۱۱، ۱۲].

فرآیند فسفاته کردن از حساسیت زیادی برخوردار است و عوامل مختلفی از قبیل شرایط آماده‌سازی سطح فلز، ترکیب شیمیایی حمام، pH، دما و زمان فسفاته‌کاری بر روی خواص پوشش حاصل اثر می‌گذارند [۱۳، ۱۴]. مشکل عمده در مورد فسفاته روی

[1] Formability

تخلخل زیاد این پوشش‌ها است. بنابراین برای بهبود خواص این پوشش‌ها از فسفات‌های چندکاتیونی استفاده می‌شود [۱۵، ۱۶]. اضافه کردن یون‌های کلسیم، بور، سیلیسیم، زیرکونیوم و تیتانیم باعث ریز شدن دانه‌های بلور می‌شود و عواملی که بر اندازه بلورها تاثیر می‌گذارند در نهایت بر روی چسبندگی رنگ موثر هستند [۱۷، ۱۸]. برای بهینه‌سازی بیش‌تر پوشش‌های فسفاته، از ترکیبات روی، نیکل و منگنز به صورت هم‌زمان استفاده می‌گردد. این پوشش‌ها دارای سطحی صاف و مناسب برای زیرلایه رنگ هستند. از طرف دیگر به علت استفاده از ترکیبات نیکل و منگنز مقاومت به حلالیت قلیایی و مقاومت به خوردگی پوشش نیز افزایش می‌یابد [۱۹]. همچنین با اضافه کردن منگنز به حمام‌های روی حاوی نیکل، درصد نیکل در پوشش کاهش می‌یابند، 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 فسفاته سه‌کاتیونی روشی اقتصادی‌تر نیز محسوب می‌شود [۲۰].

معرفی حمام فسفاته‌کاری با غلظت کم روی اصلاح شده با منگنز و نیکل مهم‌ترین اصلاح در زمینه‌ی پوشش‌های فسفاته‌ای است که زیرلایه‌ی پوشش الکتروفورتیک هستند [۲۱-۲۴]. 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 [۲۱]. همچنین گزارش شده است که یون‌های منگنز در جوانه‌زنی بلورها تاثیر بیش‌تری نسبت به نیکل دارد. علاوه‌بر 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. حمام فسفاته‌ی سه‌کاتیونی شامل اسیدفسفریک، ترکیبات روی، نیکل و منگنز، تسریع‌کننده‌ها و ترکیبات ترکننده هستند. ترکیبات روی شامل اکسید روی، نیترات روی و یا کربنات روی است. 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 [۲۳]. سینکووسی[1] و همکاران [۲۵]، حمامی را برای ایجاد پوشش فسفاته‌ی سه‌کاتیونی روی-منگنز-نیکل پیشنهاد داده‌اند برای افزایش قدرت تسریع‌کنندگی تا مقادیر g/lit ۲ یون نیترات، g/lit ۱,۵ فلوراید و حدود g/lit ۶ یون سولفات به حمام فوق اضافه نمود، به علاوه اینکه می‌بایست نسبت وزنی مجموع مقادیر یون‌های منگنز و نیکل به مقدار یون روی در حمام در حدود ۰/۵-۲/۵، نسبت وزنی یون‌های فسفات به یون‌های روی در حدود ۱۰-۲۰ و نسبت یون‌های نیکل به منگنز در حدود ۰/۵-۱/۵ باشد.

با توجه به مروری بر منابع، نوآوری تحقیق بهینه‌سازی ترکیب حمام پوشش فسفاته با مقدار کم‌فلز 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 علاوه‌بر ساختار بلوری ریز و یکنواخت، مقاومت به خوردگی و چسبندگی رنگ مناسبی نیز داشته باشد. هدف از انجام این تحقیق بررسی و مشخصه‌یابی اثر غلظت کاتیون‌های روی-نیکل-منگنز بر خواص پوشش فسفاته فولاد 41Cr4 است. بدین منظور با تغییر غلظت یون‌های روی، منگنز و نیکل، چگالی ظاهری و ضخامت پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مشخصه‌یابی ساختاری-فازی و نیز زبری، آزمایش پاشش نمک و چسبندگی رنگ بر روی نمونه‌های فسفاته شده انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

در این مطالعه، فولاد 41Cr4 با ترکیب شیمیایی ۰/۴۶۲ کربن، ۰/۹۸ کروم، ۰/۱۳۱ سیلیسیم و ۰/۷۴۸ منگنز به‌عنوان زیرلایه پوشش انتخاب شد. نمونه‌های با ابعاد ۵۰ ×۲۰× ۴ میلی‌متر بریده شد. پس از آماده‌سازی مکانیکی نمونه‌ها، برای چربی‌گیری، در محلول استون به مدت ۱ دقیقه در حمام ماوراء صوت و سپس در چربی‌گیر صنعتی به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس قطعات توسط آب مقطر به مدت ۳۰ ثانیه شستشو داده شدند. برای فعال‌سازی سطح در دمای محیط از محلول حاوی ترکیب فسفات

[1] Sienkowski

تیتانیم (با نام تجاری Fixodine50) با غلظت ۱ g/lit در آب مقطر، با زمان غوطه‌وری به مدت ۳ دقیقه استفاده شد. نمونه‌ها پس از خروج از محلول فعال‌سازی و قبل از خشک شدن سطح در محلول فسفاته‌کاری وارد شدند.

برای فسفاته‌کاری براساس تجربیات قبلی نویسندگان از یک محلول پایه استفاده شد که در جدول ۱ ملاحظه می‌شود. در این تحقیق، آزمایش‌ها با غلظت‌های ثابت از عناصر سازنده حمام فسفاته‌کاری شامل اسید فسفریک، اسید نیتریک، نیترات و نیتریت سدیم، تسریع‌کننده، فلوراید سدیم انجام شد. غلظت‌های متغیر اکسید روی، نیترات نیکل و کربنات منگنز به ترتیب مورد آزمایش قرار گرفتند به نحوی که در ابتدا غلظت یون روی تغییر کرد و غلظت یون‌های نیکل و منگنز، ثابت و به مقدار ترکیب پایه بود. پس از بهینه‌سازی مقدار یون روی، غلظت یون نیکل تغییر کرد و یون منگنز در غلظت ترکیب پایه و ثابت بود. در انتها با بهینه‌سازی غلظت یون روی و نیکل، یون منگنز تغییر کرد. روند انجام بررسی‌ها جهت بهینه‌سازی محلول به تفصیل در ادامه ارایه می‌شود. باید در نظر داشت یکی از عوامل خطا در این تحقیق، بهینه‌سازی جداگانه عوامل است. در حضور عامل دوم، وضعیت بهینه‌سازی عامل بهینه‌سازی شده نیز تغییر می‌کند.

جدول ۱: ترکیب پایه حمام فسفاته سه‌کاتیونی روی-نیکل-منگنز و شرایط کاری حمام (دما ۵۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۸ دقیقه و pH= ۲/۹-۳/۱)

نوع ماده مصرفی	واحد	ترکیب پایه	مقادیر مورد بررسی
ZnO	g/lit	۲	۲/۵-۲-۱/۵-۱-۰/۵
$Ni(NO_3)_2$	g/lit	۴/۵۵	۶-۴-۳-۲-۱
$MnCO_3$	g/lit	۴/۴۵	۴/۸-۴-۳/۲-۱/۶-۰/۸
H_3PO_4	ml/lit	۱۰	۱۰
HNO_3	ml/lit	۲	۲
$NaCO_2$	g/lit	۰/۱۸	۰/۱۸
$NaCO_3$	g/lit	۰/۸	۰/۸
NaF	g/lit	۰/۵	۰/۵
Fixodine 50	g/lit	۰/۳	۰/۳

برای انجام مطالعات ریزساختار پوشش‌های فسفاته از میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] (SEM) Tescan مدل VEGA مجهز به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی[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 CuKα (۵۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر)، سرعت ۰/۰۲۵ درجه بر ثانیه، محدوده ۵ تا ۷۵ درجه. برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش، از دستگاه Elcometer استفاده شد. ابتدا این دستگاه قبل از اندازه‌گیری، با استفاده از تست بلوک‌های استاندارد، کالیبره شد. برای انجام ضخامت ۸ نقطه از پوشش اندازه‌گیری شد و سپس میانگین اعداد به‌دست آمده به عنوان ضخامت پوشش ثبت گردید.

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 ۱۵ دقیقه، پخت شد. رنگ اعمالی با ضخامت ۳۰ تا ۵۰ میکرون بر نمونه‌های مورد آزمایش، قرار گرفت. در نمونه‌های رنگ‌شده توسط کراس کاتر خراش‌های متقاطع (به‌صورت 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

[1] Scanning electron microscope
[2] Energy dispersive spectroscopy
[3] Atomic force microscope
[4] X-ray diffraction

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.

تست چسبندگی رنگ به روش تست چسب نواری مطابق با استاندارد ASTM D-3359 -09 انجام شد. به کمک چاقویی مخصوص، یک مدل شبکه‌ای در سطح، برش داده شد. نوار حساس با فشار بر شبکه اعمال می‌شود و تحت زاویه ۱۸۰درجه کنده می‌شود. تعداد مربعات یا خطوط کنده شده، مقدار چسبندگی را مشخص می‌کند که از طریق مقایسه با مراجع موجود تعیین می‌شود.

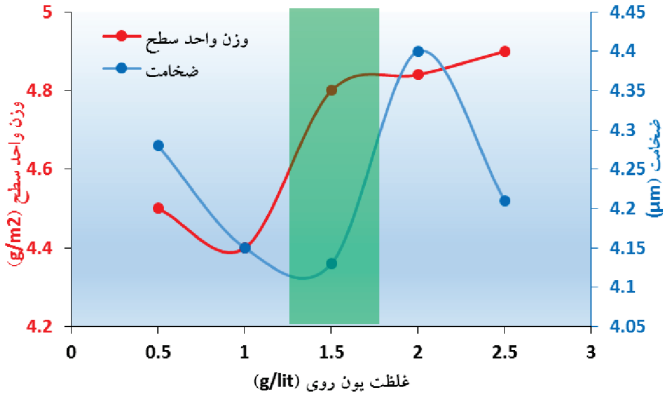
۳- نتایج و بحث

۳-۱-بهینه‌سازی میزان یون روی در حمام سه کاتیونی روی- نیکل- منگنز

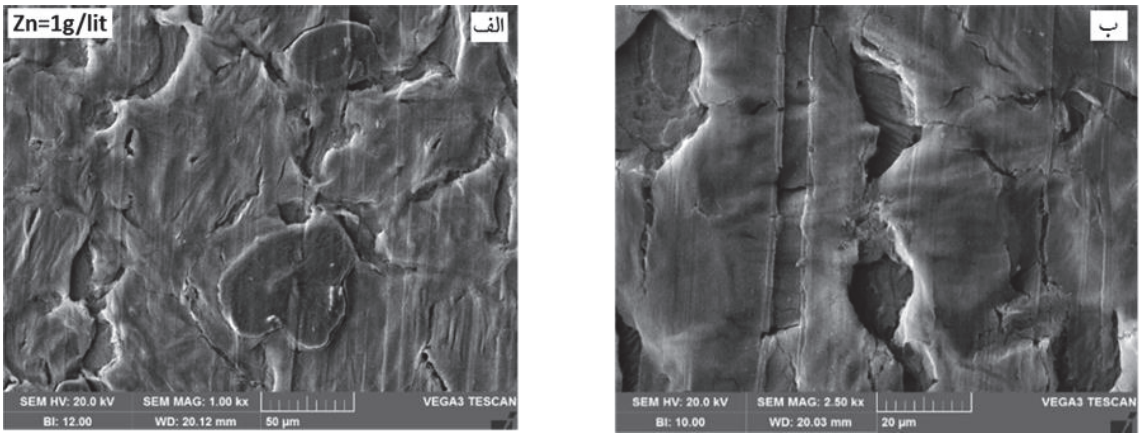
نتایج حاصل از تغییر وزن واحد سطح پوشش فسفاته روی درحمام فسفاته‌کاری روی در جدول ۲ و شکل ۱ آورده شده است، به‌طور کلی با افزایش یون روی در حمام، وزن واحد سطح پوشش افزایش می‌یابد. بر اساس مشاهدات انجام شده اگر میزان یون روی در محلول فسفاته‌کاری کم‌تر از g/lit ۱/۵ باشد، محلول قدرت پوشش‌دهی کامل و یکنواخت سطح را نخواهد داشت. در شکل ۲ به نظر می‌رسد که مقدار کاتیون روی در پوشش با g/lit ۱ بسیار کم است. بلورهایی به شکل گل‌برگ و پهن در این فرآیند تشکیل شده‌اند. به این صورت که رشد آنان از مرکز بلور شروع شده است و با تشکیل برگ‌های پهن و مسطح به طرفین، پس از برخورد گل برگ‌های بلوری متوقف شده‌اند [۲۱]. تقریباً طول و عرض این گل برگ‌های بلوری فسفاته روی μm ۷۰-۵۰ است. لبه‌های این برگ‌ها به‌صورت مجزا از بلور مجاور بوده و بر سطح لایه‌های پایینی تشکیل شده است. بیش‌تر شدن یون‌های روی، منجر به افزایش وزن پوشش و ایجاد رسوب در محلول فسفاته می‌شود و با توجه به اینکه پوشش‌های حاصله در کاتیون روی g/lit ۱/۵ به طور کامل سطح را پوشانده و یکنواخت و مناسب به نظر می‌رسد، لذا غلظت g/lit ۱/۵ یون روی به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

جدول۲: تغییرات وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش نسبت به غلظت یون روی، نیکل و منگنز در حمام سه‌کاتیونی

چگالی ظاهری (g/m^2)	ضخامت (μm)	وزن واحد سطح (g/m^2)	غلظت یون (g/lit)
۱/۰۵	۴/۲۸	۴/۵	۰/۵
۱/۰۶	۴/۱۵	۴/۴	۱
۱/۱۶	۴/۱۳	۴/۸	۱/۵
۱/۱	۴/۴	۴/۸۴	۲
۱/۱۶	۴/۲۱	۴/۹	۲/۵



شکل ۱: تغییرات وزن واحد سطح و ضخامت پوشش نسبت به غلظت یون روی در حمام سه‌کاتیونی



شکل ۲: تصاویر پوشش فسفاته از حمام با غلظت روی g/lit ۱ (نیکل ۴/۵۵ و منگنز ۴/۴۵)

در غلظت بیش‌تر از g/lit ۲ یون‌های روی در حمام اندازه بلورهای پوشش افزایش یافته و پوشش‌دهی بر سطح زیرلایه، غیریکنواخت است. همچنین افزایش حجم رسوب در حمام فسفاته‌کاری، منجر به افت خواص پوشش از طریق کاهش فازهای مقاوم در برابر خوردگی به دلیل قرار نگرفتن یون‌های روی- نیکل- منگنز به میزان کافی برای ایجاد این فازها در پوشش فسفاته، خواهد شد [۲۱، ۲۲]. پس از بهینه‌سازی یون روی (۱/۵ g/lit) در حمام فسفاته، با اضافه کردن نیترات نیکل در غلظت‌های مختلف به حمام فسفاته‌کاری، تاثیر افزودن یون نیکل به حمام فسفاته‌کاری بررسی شد.

۳-۲- بهینه‌سازی میزان یون نیکل در حمام سه کاتیونی روی- نیکل- منگنز

در جدول ۳ و شکل ۳ تغییرات وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش در غلظت‌های مختلف نیترات نیکل در حمام فسفاته‌کاری مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده افزودن مقدار مناسب از یون نیکل به حمام فسفاته‌کاری روی باعث افزایش چگالی ظاهری و یکنواختی پوشش ایجاد شده بر سطح زیرلایه خواهد شد.

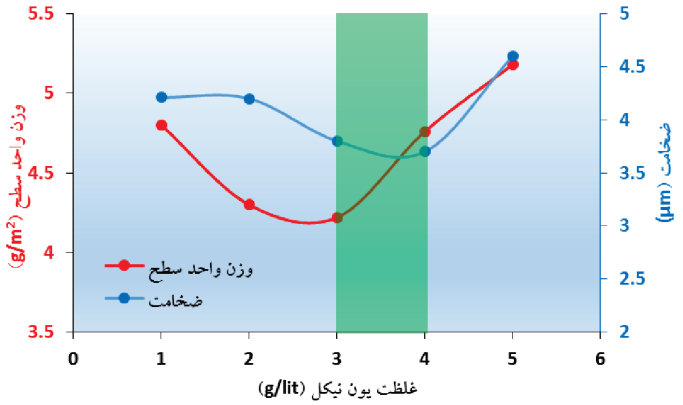
در شکل ۴ مقدار کاتیون نیکل g/lit ۲، رشد بلور بر روی برآمدگی‌ها و سطوح برجسته و یا فرورفته به‌صورت غیریکنواخت و انباشته‌ای است که حتی تشکیل بلورهای ریز و مجزا در این مناطق کاملاً مشهود است. با افزایش درصد وزنی نیکل در پوشش، دانه‌های ریزتر حاصل می‌شوند که باعث چسبندگی رنگ بهتر، تخلخل پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بالاتر می‌شود.

با افزودن یون نیکل در حمام فسفاته‌کاری نیز وزن واحد سطح پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. با اینکه این یون نیز جزء یون‌های فلزات سنگین است ولی با افزایش جوانه‌زنی بلورها بر سطح باعث شکل‌گیری پوشش نازک و یکنواخت می‌شود لذا وزن واحد سطح را کاهش می‌دهد، توماندل[1] و همکاران [۲۳] نیز به نتایج مشابه در این مورد دست یافته‌اند.

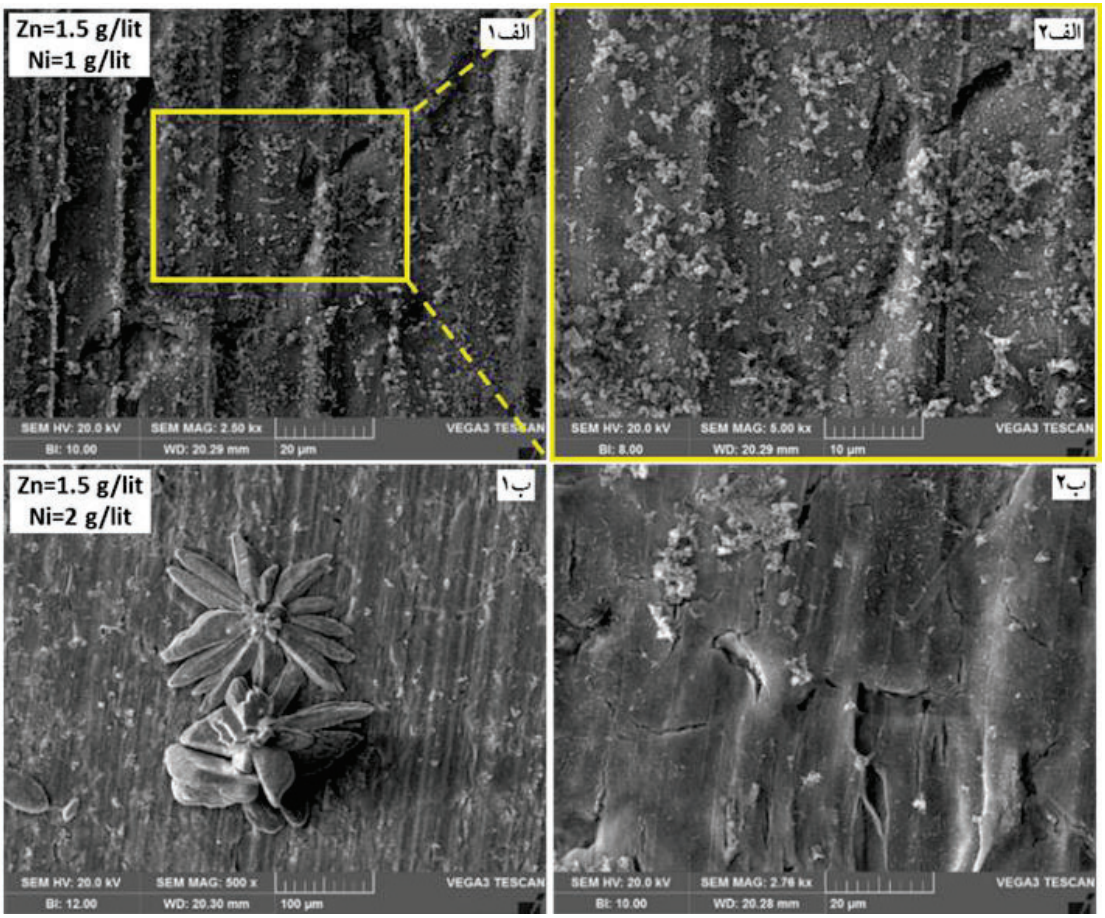
جدول۳: تغییرات وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش نسبت به غلظت یون نیکل در حمام سه‌کاتیونی

چگالی ظاهری (g/m^2)	ضخامت (µm)	وزن واحد سطح (g/m^2)	غلظت یون (g/lit)
۱/۱۴	۴/۲۱	۴/۸	۱
۱/۰۲	۴/۲	۴/۳	۲
۱/۶	۳/۸	۴/۲۲	۳
۱/۲۸	۳/۷	۴/۷۶	۴
۱/۱۲	۴/۶	۴/۱۸	۵

[1] Tomandl



شکل ۳: تغییرات وزن واحد سطح و ضخامت پوشش نسبت به غلظت یون نیکل در حمام سه‌کاتیونی



شکل ۴: تصاویر پوشش فسفاته از حمام با غلظت الف) روی ۱/۵ و نیکل g/lit ۱ (منگنز ۴/۴۵) و ب) روی ۱/۵ و نیکل g/lit ۲ (منگنز ۴/۴۵)

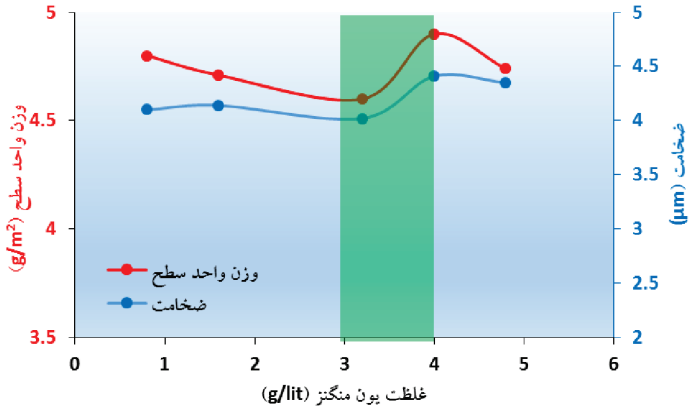
۳-۳- بهینه‌سازی میزان یون منگنز در حمام سه کاتیونی روی- نیکل- منگنز

پس از بهینه‌سازی یون روی و یون نیکل در حمام سه کاتیونی روی- نیکل- منگنز، با اضافه کردن کربنات منگنز در غلظت‌های مختلف به حمام فسفاته‌کاری، تاثیر افزودن یون منگنز در حمام فسفاته‌کاری بررسی شد. در جدول ۴ و شکل ۵ تغییرات وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش در غلظت‌های مختلف کربنات منگنز در حمام فسفاته‌کاری مشاهده می‌شود. با

توجه به نتایج به‌دست آمده افزودن مقدار مناسب از کربنات منگنز به حمام فسفاته‌کاری باعث افزایش چگالی ظاهری و یکنواختی پوشش ایجاد شده بر سطح زیر لایه خواهد شد. با افزودن بیش از حد g/lit ۴ یون نیکل به حمام فسفاته‌کاری، تاثیری بر نتایج حاصل یافت نشد. در شکل ۶ (الف) پوشش حاصله در غلظت یون روی ۱/۵، یون نیکل ۴ و یون منگنز g/lit ۰/۸، رشد ستاره‌ای یا همان خوشه‌ای فسفاته روی بر سطح فولاد 41Cr4 کاملاً مشهود است. رشد بلورهای روی با توجه به شبکه hcp بدون حضور کاتیون‌ها، نوارهای درشت و خشن و نوک تیز است که شعاع رشد آن محدود است. همه شاخه‌های بلوری پس از رشد در دامنه کوتاه در یکدیگر ادغام می‌شوند. در کنار ادغام شاخه‌ها، رشد جانبی و فرعی از شاخه اصلی مشاهده می‌شود. البته این حالت بیش‌تر در ابتدا و انتهای این رشد شاخه بلوری با حضور کاتیون‌های فلزی روی و نیکل، به‌صورت ادغام با زمینه و بدون تیزی و درشتی بلوری ظاهر می‌گردد. در هنگام رشد جانبی این شاخه‌ها، رشد لایه‌لایه و موجوار بلورهای فسفاته روی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که ابتدا لایه‌های زیرین شکل گرفته‌اند و در ادامه رشد لایه‌های بالایی انجام شده است و این عمل تا انتهای رشد بلوری به‌صورت نرم، پهن و منظم ادامه یافته است. این رشد فقط در بین شاخه‌های بلوری فسفاته روی- نیکل- منگنز مشاهده می‌شود. طول آزاد این شاخه‌های اصلی بلوری از مرکز رشد تقریباً در محدوده، μm ۲۵۰-۱۰۰ است و در صورتی که برخورد شاخه‌های اصلی در حین رشد وجود داشته باشد این مقدار به μm ۵۰ نیز می‌رسد، طول شاخه‌های فرعی نیز بین μm ۱۵۰ تا ۵ و پهنای آن بین μm ۵-۱ است.

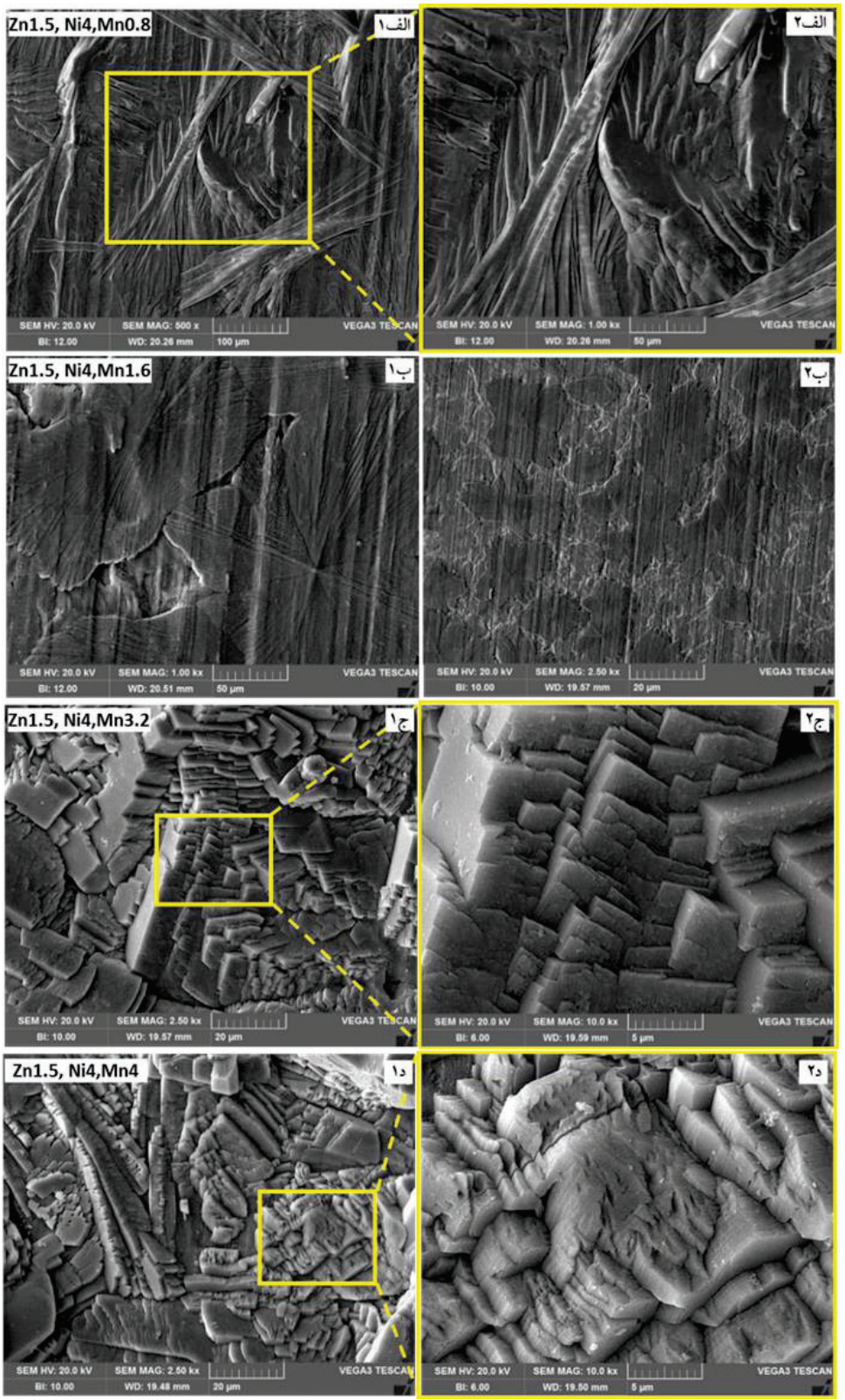
جدول۴: تغییرات وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش نسبت به غلظت یون منگنز در حمام سه‌کاتیونی

چگالی ظاهری (g/m^2)	ضخامت (μm)	وزن واحد سطح (g/m^2)	غلظت یون (g/lit)
۱/۱۷	۴/۱	۴/۸	۰/۸
۱/۱۳	۴/۱۴	۴/۷۱	۱/۶
۱/۱۴	۴/۰۲	۴/۶	۳/۲
۱/۱۱	۴/۴۱	۴/۹	۴
۱/۰۸	۴/۳۵	۴/۷۴	۴/۸



شکل ۵: تغییرات وزن واحد سطح و ضخامت پوشش نسبت به غلظت یون منگنز در حمام سه‌کاتیونی

با کاهش درصد وزنی منگنز در داخل بلورهای روی، رشد hcp بیش‌تر مشاهده می‌گردد. در شکل ۶ (ب) پوشش حاصله در غلظت یون روی ۱/۵، یون نیکل ۴ و یون منگنز g/lit ۱/۶، همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود رشد بلورها و بلورهای روی با حضور نیکل و منگنز تحت تاثیر قرار گرفته است. بلورهای حاصله به‌صورت لایه‌لایه، یکنواخت و با ساختار کاملاً مشابه است. در اینجا، رشد از حالت کشیده و ستونی نسبت به حالت خاص و تک‌کاتیونی مجزا شده است و به‌صورت بلورهای هم‌شکل و تقریباً هم‌اندازه به وجود می‌آید. رشد از مرکز شروع شده و به‌صورت برگ‌های پهن مشاهده می‌شود. پس از رشد و برخورد آن‌ها به یکدیگر، برگ‌ها به وجود می‌آیند. به نظر می‌رسد که این رشد بر سطح لایه‌های قبلی به وجود آمده‌اند.



شکل ۶: تصاویر پوشش فسفاته از حمام محتوی یون‌های الف) روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز ۰/۸، ب) روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز ۱/۶، ج) روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز ۳/۲ و د) روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز g/lit ۴

با توجه به اینکه تعداد مراکز جوانه‌زنی و رشد بلورهای روی زیاد است و با توجه به حضور نیکل و منگنز در سطح فولاد، رشد منظم و برخوردهای بلور با بلورهای دیگر و متوقف شدن رشد نهایی اتفاق می‌افتد و در شکل، رشد نهایی و لایه لایه کاملاً قابل مشاهده است. در نتیجه رشد جدایشی و اسفنجی متمرکز در این مواضع مشاهده می‌شود. در پوشش ایجاد شده در غلظت یون روی ۱/۵، یون نیکل ۴ و یون منگنز g/lit ۳/۲، با افزایش درصد وزنی نیکل از رشد بلورهای فلزی روی به‌صورت hcp جلوگیری و رشد آن‌ها را محدود می‌نماید. فلز نیکل و منگنز به ترتیب از شبکه بلوری fcc و bcc پیروی می‌نمایند و فلز روی نیز دارای شکل بلوری hcp است. بنابراین تعداد بلور در واحد سطح افزایش می‌یابد، یعنی با حضور رشد نیکل جلوی رشد ستونی و کشیده بلوری فسفاته‌های روی گرفته می‌شود. از آنجایی که منگنز نیز از ساختار bcc پیروی می‌کند، مطابق شکل ۶ (ج) مشاهده می‌شود که بلورها و بلورهای مکعبی‌شکل با چیدمان آجری مانند و پله‌ای ولی با همان 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. نتایج تست چسبندگی پوشش فسفاته روی با کاتیون‌های نیکل و منگنز، تاییدکننده این موضوع است. هرچه دانه‌های بلوری ریزتر و با شکل هندسی منظم‌تری به وجود آید، چسبندگی و برقراری اتصال بین پوشش زیرلایه و فسفاته و رنگ بیش‌تر می‌شود. تعداد بلورها و اندازه آنان در واحد سطح افزایش می‌یابد و جرم وزنی بر سطح نیز متعاقباً افزایش می‌یابد. در شکل ۶ (د) در پوشش یون روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز g/lit ۴، با افزایش درصد وزنی منگنز، رشد مکعبی بیش‌تری را در ساختار بلوری روی مشاهده می‌شود. افزودن بیش از ۳/۲ گرم بر لیتر یون منگنز به حمام فسفاته‌کاری، با توجه به شکل ۶ باعث کاهش یکنواختی پوشش و افزایش اندازه بلورها شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پوشش‌های سه‌کاتیونی روی- نیکل-منگنز ترکیبی از دو ساختار مکعبی و ورقه‌ای‌شکل دارند، که این موضوع مطابق با نتایج توماندل و همکاران [۲۳]، در مورد مورفولوژی پوشش‌های سه‌کاتیونی روی- نیکل- منگنز است.

در جدول ۴ نتایج EDX مربوط به درصد روی، نیکل و منگنز موجود در پوشش فسفاته سه‌کاتیونی، مشاهده می‌شود. در نمونه با یون روی g/lit ۱ شکل ۲ مقدار کاتیون روی بسیار کم است، ولی در این منحنی چون مقدار منگنز و نیکل همزمان وجود دارد، جلوی کشیدگی بلور گرفته شده است. در نمونه با یون روی ۱/۵، یون نیکل g/lit ۱ شکل ۳ (الف) همان‌طور که مشاهده می‌شود بلورهای حاصل از تشکیل فسفاته‌های روی با شبکه بلوری hcp است که به‌صورت کشیده و ستونی روی سطح حرکت می‌نماید. این نوع رشد در نقاط دیگر بر سطح فولاد مشاهده می‌شود. در شکل ۴ با افزایش میزان منگنز، رشد یکنواخت پوشش فسفاته روی سطح فولاد، کاملاً مشهود است. منگنز به‌عنوان کاتیون سوم، باعث تغییرات جانبی و عرضی پوشش شده است و در حقیقت پیوستگی جانبی در هر لایه از بین رفته است و در نتیجه رشد جدایش و اسفنجی متمرکز در این مواضع مشاهده می‌شود. رشد دانه‌ها به‌صورت باریک و کشیده گاهاً نوک نیز، مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از EDX، فاز مجزایی از فلز پایه روی در پوشش فسفاته سه‌کاتیونی مشاهده می‌شود. کاتیون‌های نیکل و منگنز به ترتیب درصد وزنی در این فاز بیانگر تشکیل پوشش سه‌کاتیونی است. حضور کاتیون‌های روی در این ناحیه بیش‌تر از کاتیون‌های نیکل و منگنز است. کاتیون منگنز جلوی رشد بی‌رویه بلورهای فسفاته روی حاصله از فرآیند را می‌گیرد و شکل هندسی منظمی را به فازهای بلور نهایی می‌دهد که بدین ترتیب فازهای تقریباً منظم و یکپارچه‌ای را به‌وجود می‌آورند. کاتیون منگنز باعث ایجاد لایه‌های موازی، هم‌شکل و یکنواخت و همچنین با تولید چیدمان منظم تاثیر خود را در این ناحیه نشان می‌دهد.

جدول ۴: نتایج EDX مربوط به درصد روی، نیکل و منگنز موجود در پوشش فسفاته سه‌کاتیونی

ترکیب حمام/غلظت (%Wt)	روی	نیکل	منگنز
روی g/lit ۱ (نیکل ۴/۵۵ و منگنز ۴/۴۵)	۲/۳	۲/۳	۵/۳
روی ۱/۵، نیکل g/lit ۱ (منگنز ۴/۴۵)	۴	۲/۱	۴/۳
روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز g/lit ۰/۸	۱۱	۳/۱	۱/۵
روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز g/lit ۱/۶	۱۰/۵	۲/۴	۳/۴
روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز g/lit ۳/۲	۶/۸	۲/۷	۳/۵
روی ۱/۵، نیکل ۴ و منگنز g/lit ۴	۵/۷	۲/۴	۴/۵

با توجه به نتایج حاصل از بررسی وزن واحد سطح پوشش، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش، تصاویر SEM و آنالیز EDS، ترکیب پوشش بهینه روی- نیکل- منگنز در جدول ۵ آمده است:

جدول ۵: شرایط کاری جهت ایجاد پوشش فسفاته روی- نیکل- منگنز بهینه
(دما ۵۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۸ دقیقه و pH= ۲/۹-۳/۱)

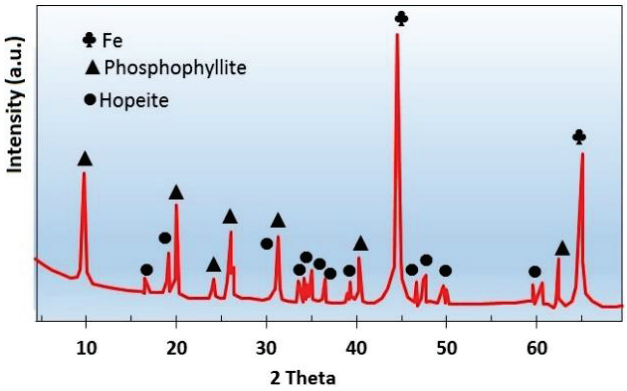
نوع ماده مصرفی	واحد	ترکیب پایه
ZnO	g/lit	۱/۵
$Ni(NO_3)_2$	g/lit	۴
$MnCO_3$	g/lit	۳/۲
H_3PO_4	ml/lit	۱۰
HNO_3	ml/lit	۲
$NaCO_2$	g/lit	۰/۱۸
$NaCO_3$	g/lit	۰/۸
NaF	g/lit	۰/۵
Fixodine 50	g/lit	۰/۳

تجزیه و تحلیل XRD انجام شده بر روی فولاد پوشش داده شده وجود سه فاز 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]:

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

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

دوئر[1] و همکاران [۲۸] نشان داد که فرمول کلی پوشش فسفات تشکیل‌شده در حمام‌های سه‌کاتیونی با غلظت روی کم می‌تواند به‌صورت $Zn_{3-x-z}(Ni_xMn_z)(PO_4)_2\ 4H_2O$ ارائه شود. این توصیف با نتایج XRD حاضر مطابقت دارد، جایی که تشکیل یک فاز فسفات را تشخیص داده می‌شود.



شکل ۷: طرح XRD پوشش فسفاته از حمام محتوی ترکیب بهینه

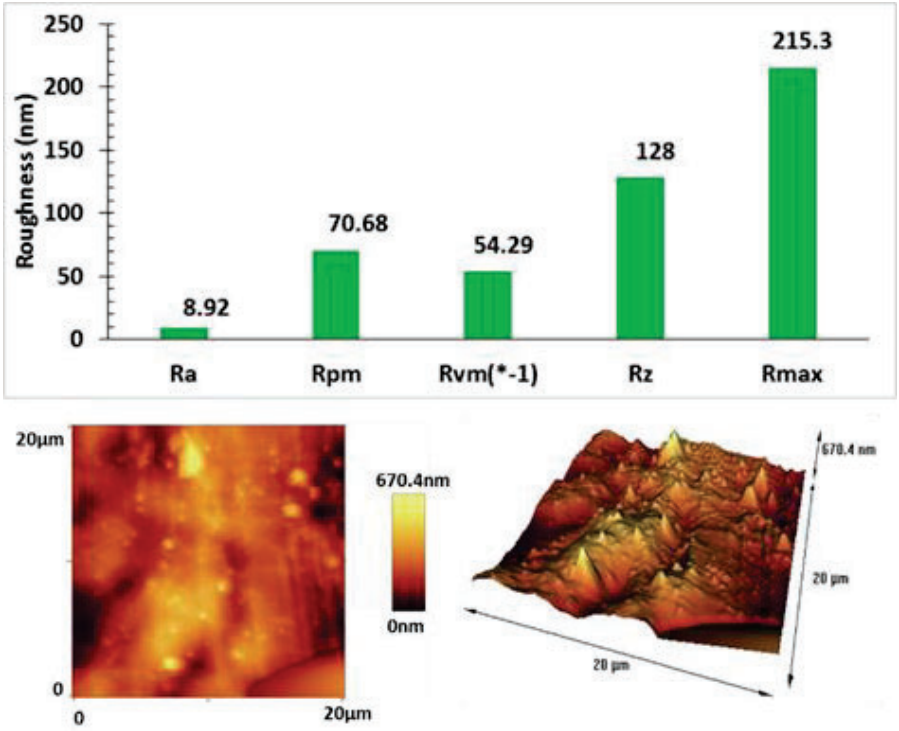
۳-۴- بررسی خواص پوشش فسفاته سه‌کاتیونی

۳-۴-۱-زبری سطح

زبری سطح یکی از پارامترهای موثر بر چسبندگی رنگ است. بدیهی است که هرچه پوشش فسفاته‌ی ایجاد شده بر زیرلایه

[1] Doerre

یکنواخت‌تر و اندازه بلورهای آن ریزتر باشد، میزان زبری سطح مناسب بوده و در نتیجه علاوه‌بر 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 ۸ 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 می‌یابد. یعنی هرچه 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 ۸ تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی این پوشش‌ها را نشان می‌دهد، با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود که با بهینه کردن پارامترهای حمام فسفاته‌کاری، زبری پوشش حاصل کاهش‌یافته و پوششی یکنواخت‌تر با ساختار بلوری ریزتر حاصل می‌شود [۲۸، ۲۹].



شکل ۸: تصاویر سه‌بعدی و دوبعدی و نتایج آنالیز AFM پوشش فسفاته سه کاتیونی

۳-۴-۲- آزمایش پاشش نمک

آزمون پاشش نمک در دو بخش بدون رنگ (فقط فسفاته‌کاری شده) و با رنگ انجام شد. در نمونه‌های فسفاته‌کاری شده با پوشش تک‌کاتیونی روی و سه‌کاتیونی، 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 تک‌کاتیونی روی و سه‌کاتیونی، به‌صورت اسپری رنگ‌آمیزی شدند. سپس بر سطح نمونه‌های رنگ‌شده، 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 ۶ و ۷ 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 ۶: وضعیت ظاهری نمونه‌ها پس از آزمایش نمک‌پاشی بدون‌رنگ

نمونه	زمان پیدایش اولین آثار خوردگی	وضعیت نمونه پس از ۱۰ساعت
پوشش روی	<۸	محصولات خوردگی علاوه‌بر خراش‌های متقاطع به‌صورت پراکنده در سایر قسمت‌های سطح نیز ایجاد گردید.
پوشش فسفاته	≈۱۱	محصولات خوردگی کمی در محل خراش‌ها و به‌صورت پراکنده ایجاد شده است.

جدول ۷: وضعیت ظاهری نمونه‌های فسفاته و رنگ‌شده پس از آزمایش پاشش نمک

نمونه	زمان پیدایش اولین آثار خوردگی	وضعیت نمونه پس از ۲۴۰ ساعت
پوشش روی	≈۸۰	۳-۲ میلی‌متر علاوه‌بر تاول
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 هرچه میزان کندگی رنگ در اطراف خراش کم‌تر باشد، مقاومت به نفوذ و جذب آب در زیرلایه بیش‌تر بوده است. شکل ۹ و ۱۰ وضعیت ظاهری نمونه‌ها را پس از انجام آزمایش پاشش نمک نشان می‌دهند.

شکل ۹: تصاویر سطح نمونه‌های فسفاته‌شده پس از ۱۰ ساعت آزمایش پاشش نمک بدون‌رنگ

شکل ۱۰: تصاویر سطح نمونه‌های فسفاته و رنگ‌شده پس از ۲۴۰ ساعت آزمایش پاشش نمک

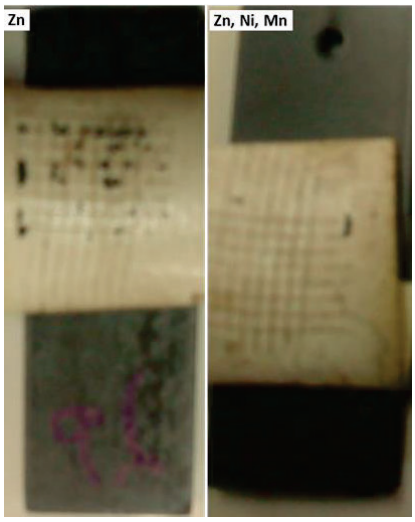
همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه‌ی فسفاته روی- نیکل- منگنز، مقاومت به خوردگی بیش‌تری را در این آزمون نشان داده است، که علت آن یکنواختی بیش‌تر، تخلخل کم‌تر، ساختار بلوری ریز و بالا بودن درصد فازهای مقاوم به خوردگی در ترکیب پوشش و باعث جلوگیری از هیدراسیون مجدد پوشش، است. لذا جدا شدن رنگ در محل خراش اتفاق نمی‌افتد و پوشش رنگ فاقد تاول و زنگ‌زدگی است [۳۰، ۳۱].

۳-۴-۳- چسبندگی رنگ

جدول ۸ و شکل ۱۱ نتایج حاصل از آزمون خراش را در پوشش‌های فسفاته نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش خراش پوشش فسفاته سه‌کاتیونی در گروه B۵ قرار می‌گیرد. پوشش فسفاته تک‌کاتیونی روی دارای کم‌ترین مقاومت به آزمایش خراش است و در گروه B۳ قرار می‌گیرد. با توجه به جدول ۸ نتیجه می‌شود، که با ورود یون‌های نیکل و منگنز به پوشش فسفاته تک‌کاتیونی روی، چسبندگی رنگ افزایش‌یافته که علت آن با توجه به بررسی مورفولوژی پوشش فسفاته روی-نیکل- منگنز، ریز و یکنواخت شدن بلورهای پوشش فسفاته است. همچنین با قرار گرفتن پوشش فسفاته بر سطح زیرلایه، بلورهای پوشش باعث می‌شوند سطح دچار پستی و بلندی شود، که به این ترتیب لایه رنگ بهتر بر سطح قرار می‌گیرد.

جدول ۸: نتایج آزمایش چسبندگی پوشش‌های فسفاته

نوع حمام فسفاته	ضخامت لایه فسفاته (µm)	ضخامت لایه رنگ شده (µm)	وضعیت نمونه	میزان جدا شدن رنگ
پوشش روی	۴/۸۹	۴۷	3B	پوسته‌پوسته شدن در طول لبه (۵-۲۵٪)
پوشش روی-نیکل-منگنز	۳/۹۸	۶۴	5B	صاف بودن تمام لبه‌های برش و کنده نشدن هیچ‌کدام از مربع‌ها



شکل۱۱: نتایج آزمایش چسبندگی پوشش‌های فسفاته

۴- نتیجه‌گیری

۱) با توجه به بررسی اثر غلظت کاتیون‌های روی- نیکل- منگنز بر تغییرات وزن و چگالی ظاهری واحد سطح پوشش، مقدار بهینه ترکیب حمام شامل ۵/۱ اکسید روی، ۴ نیترات نیکل و ۸/۳ g/lit کربنات منگنز است. با افزایش غلظت یون‌های نیکل و منگنز موجود در حمام، وزن پوشش کاهش می‌یابد. همچنین با توجه به تصاویر SEM کم‌ترین ابعاد بلوری در این غلظت حاصل شده است. بررسی‌های EDX نیز نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نیکل و منگنز در حمام، درصد وزنی این عناصر در پوشش فسفاته افزایش می‌یابد.

۲) مقایسه حمام‌های فسفاته‌کاری روی، روی- نیکل، روی- نیکل- منگنز نشان می‌دهد که با ورود یون‌های نیکل و منگنز در حمام فسفاته‌کاری، وزن پوشش کاهش‌یافته است. نقش یون‌های نیکل و منگنز، افزایش مراکز جوانه‌زنی بلورها روی سطح است و باعث می‌شوند تا پوشش یکنواخت و نازک تشکیل گردد.

۳) با ورود یون‌های نیکل و منگنز در حمام پوشش، ابعاد بلورها نیز کاهش می‌یابد. پوشش فسفاته با مقدار کم یون روی، دارای ساختار خوشه‌ای است، در حالی که بلورهای پوشش فسفاته روی- نیکل، خوشه‌ای و ورقه‌ای و پوشش فسفاته سه‌کاتیونی نیز مخلوطی از دو ساختار مکعبی و ورقه‌ای‌شکل است.

۴) پوشش فسفاته روی- نیکل- منگنز، زبری (Ra و Rz) کم‌تری در مقایسه با پوشش فسفاته تک‌کاتیونی روی دارد. هرچه درجه زبری سطح پوشش فسفاته کم‌تر باشد، به علت حذف حفره‌ها و تخلخل‌ها، مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد. به علت اتصال بهتر رنگ با پوشش فسفاته سه‌کاتیونی، چسبندگی در حد 5B است.

۵) نتایج بررسی‌های آزمایش پاشش نمک تاییدکننده این مطلب است که یکنواختی ضخامت پوشش، تخلخل کم، ساختار بلوری 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.

Investigating and Characterizing the Effect of Zinc-Nickel-Manganese Cation Concentration on the Properties of Phosphate Coating of 41Cr4 Steel

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: In this research, the effect of adding nickel and manganese ions in the low- zinc phosphating process on the surface of 41Cr4 steel was investigated. At first, the basic phosphating solution was prepared based on previous experiences, including phosphoric acid, nitric acid, accelerators and modifiers to create an optimal coating structure. The concentration of compounds and operational parameters of temperature, time and solution pH were fixed during the process. The amounts of zinc-nickel-manganese cations by zinc oxide 0-1-1.5-2-2.5 g/lit; Nickel nitrate 1-2-3-4-6 g/lit and manganese carbonate 0.8-1.6-3.2-4-4.8 g/lit were added to the bath. Examining the changes in weight and apparent density of the surface unit of the coating showed that the optimal amount of bath composition includes 1.5 zinc oxide, 4 nickel nitrate and 3.8 g/lit manganese carbonate. By increasing the concentration of nickel and manganese ions in the bath, the weight of the coating decreases. The scanning electron microscope images showed that the structure of the optimized Zn-Ni-Mn triple cation coating is often cubic and lamellar. EDX studies also showed that with the increase in the concentration of nickel and manganese in the bath, the weight percentage of these elements in the phosphate coating increases. The X-ray diffraction pattern showed that the phases containing phosphate compounds were successfully formed to cover the substrate. The results of the roughness, salt spray and paint adhesion tests show that tri-cationic phosphate coating with fine crystals, high uniformity, low porosity and in the presence of nickel and manganese elements improves paint adhesion and prevents re-hydration of the coating. Therefore, paint separation does not occur in the scratched area, and the paint coating is free of blisters and rust.

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