



## تأثیر روش‌های مختلف فعال‌سازی مکانیکی سطح فولاد ساده کربنی بر ساختار پوشش فسفاته روی و کیفیت چسبندگی رنگ

لیلا فتح یونس<sup>۱</sup>, مازیار آزادبه<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۵۱۸۹-۶۶۳۸۳

۲- دانشیار، مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۵۵۱۸۹-۶۶۳۸۳

تاریخ دریافت: ۹۱/۳/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۳/۲۰

### چکیده

در تحقیق کنونی به بررسی تأثیر روش‌های مختلف فعال‌سازی مکانیکی سطح فولاد ساده کربنی، بر ویژگی‌های پوشش فسفاته حاصله نظری ساختار و قدرت بهبود چسبندگی رنگ پرداخته شد. تصاویر SEM نشان داد که فعال‌سازی سطح توسط عملیات ماسه‌پاشی، به دلیل افزایش مراکز فعال جوانه‌زنی، سبب تشکیل پوشش ریزدانه و متراکم‌تر شامل بلورهای فسفاته با متوسط ابعاد طولی  $57.65\text{ }\mu\text{m}$  شد که در مقایسه با بلورهای تشکیل شده بر روی سطوح فعال‌سازی شده توسط ساقمه‌پاشی و سنباده‌زنی به ترتیب با متوسط ابعاد طولی  $169.72\text{ }\mu\text{m}$  و  $118.14\text{ }\mu\text{m}$  کاهش چشمگیری را داشت. همچنین، بیشترین و چشمگیرترین کاهش در متوسط ابعاد طولی بلورهای فسفاته به حدود  $24.99\text{ }\mu\text{m}$  در پوشش اعمالی به روش ابداعی معرفی شده در این تحقیق تحت عنوان فسفاته کاری مجدد مشاهده شد. مقایسه نتایج آنالیز عنصری SEM و EDX از سطح فلز پایه پس از سنباده زنی اولیه و نیز پس از پوشش زدایی سطح توسط سنباده‌زنی مجدد نشان داد که ذراتی از بلورهای فسفاته اولیه در طول پوشش زدایی در نواحی انحلال یافته سطح فلز پایه و شیارهای حاصل از سنباده‌زنی مجدد به دام افتاده‌اند که این ذرات در طول فسفاته کاری مجدد به عنوان مراکز جوانه‌زنی عمل می‌کنند. نتایج آزمون چسبندگی نیز نشان داد که فسفاته کاری، قدرت اتصال لایه رنگ به سطح فلز پایه را افزایش می‌دهد و هر چه ساختار پوشش اعمالی ریزدانه و یکنواخت‌تر باشد، بهبود بیشتری در کیفیت چسبندگی رنگ حاصل می‌شود. از طرفی نتایج نشان داد که با اعمال لایه عایق فسفاته بر روی سطح و افزایش خواص حفاظتی آن در نتیجه کاهش اندازه بلورهای فسفاته و تراکم بالای پوشش، کیفیت چسبندگی تر به دلیل ممانعت بیشتر از خوردگی زیر لایه رنگ، ترجیح یافت.

واژه‌های کلیدی: فعال‌سازی مکانیکی سطح، فسفاته کاری مجدد، ساختار ریزدانه و متراکم، کیفیت چسبندگی رنگ.

## Mechanical Activation Effect of Plain Carbon Steel on Morphology and Paint Adhesion Quality of Zinc Phosphate Coating

L. Fathyunes, M. Azadbeh\*

Materials and Metallurgical Engineering Department, Sahand University of Technology, P. O. Box: 55189-66383, Tabriz, Iran

Received: 11-12-2012

Accepted: 11-09-2013

Available online: 10-06-2014

### Abstract

In this study, the effect of different surface activation methods on characteristics of phosphate coating, such as morphology and paint adhesion quality, was investigated. The SEM micrographs showed that, surface activation by sandblasting, leads to formation of fine-grained and more compact coating including phosphate crystallites with the average length of  $57.65\text{ }\mu\text{m}$  due to increasing the active centers for nucleation. While, the phosphate crystallites size of formed coating on the shot blasted or grinded surface were with the average length of  $169.72\text{ }\mu\text{m}$  and  $118.14\text{ }\mu\text{m}$ , respectively. Also, the SEM investigations showed that by using rephosphating as an innovative method, further reduction in the phosphate crystallites size to about  $24.99\text{ }\mu\text{m}$  was obtained. EDX analysis and further SEM investigation confirmed that the formation of such coating could be in consequence of dissolution of base metal during first stage coverage and entrapping the small debris of initial phosphate layer in these regions, which can be act as nucleation sites during rephosphating. However, paint adhesion increases using phosphate coating, significant improving in adhesion was obtained with applying dense phosphate layer. On the other hand, by formation of denser coating with improved protective properties, the quality of wet adhesion of paint increases. J. Color Sci. Tech. 8(2014), 13-25©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Mechanical activation, Rephosphating, Fine grain and compact structure, Quality of paint adhesion.

\*Corresponding author: azadbeh@sut.ac.ir

لازم به ذکر است که باقی ماندن محصولات خوردگی و روغن بر سطح فلزپایه قبل از عملیات فسفاته کاری، در کیفیت پوشش حاصله و چسبندگی رنگ تاثیر مستقیم می‌گذارد. وجود هرگونه آلودگی و اکسید سطحی، باعث تشکیل پوششی غیریکنواخت بر روی سطح فلز و عدم چسبندگی خوب رنگ شده، در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. همچنین لمس کردن سطوح فسفاته با دست سبب می‌شود که نمک‌ها و چربی‌های موجود روی دست و بدن انسان، آن را آلوده می‌کنند و مناطق آلوده شده منجر به بروز نقص در لایه رنگ می‌شوند [۶-۹].

از عوامل دیگری که بر چسبندگی رنگ موثر است، زبری<sup>۵</sup> سطح فلزپایه و پوشش است. بدیهی است که هر چه پوشش فسفاته ایجاد شده بر روی زیرلایه یکنواخت‌تر و اندازه بلورهای آن ریزتر باشد، میزان زبری سطح کمتر شده و در نتیجه به دلیل کاهش تعداد بلورهای درشت فسفاته با لبه‌های تیز، باعث مهیا شدن سطحی مناسب برای اعمال رنگ می‌شود. از طرفی با کاهش اندازه بلورهای فسفاته، کمترین صدمه به فیلم رنگ در حین اعمال تغییر شکل‌های مکانیکی وارد می‌شود [۱۰].

بنابراین دسترسی به پوشش ریزدانه و یکنواخت جهت بهبود چسبندگی رنگ و مقاومت به خوردگی مفید است. بنابراین در راستای بهبود کیفیت لایه فسفاته اعمالی، مطالعات بسیاری در مورد تاثیر فاکتورهای مختلفی نظیر دما و زمان عملیات فسفاته کاری، ساختار و ترکیب شیمیایی فلز پایه، ترکیب شیمیایی محلول فسفاته، پیش عملیات محلول با میدان‌های مغناطیسی، پرتوافکنی فراصوت و انواع روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح بر روی ویژگی‌های پوشش حاصله انجام گرفته است [۷-۱۱].

هدف از تحقیق حاضر بررسی روش‌های مختلف آماده‌سازی سطح نظیر سنباده‌زنی، ماسه پاشی و ساجمه‌پاشی بر روی ساختار پوشش فسفاته حاصله به روش مرسوم تک مرحله‌ای و کیفیت چسبندگی رنگ است. تا در ادامه، به معروفی یک روش ابداعی تحت عنوان فسفاته کاری مجدد، در جهت رائمه راه حلی برای افزایش کیفیت پوشش فسفاته و بهبود قدرت چسبندگی رنگ پرداخته شده و در نهایت نیز با توجه به نتایج حاصل از کیفیت پوشش حاصله پس از فعال‌سازی سطح توسط روش‌های ماسه‌پاشی و ساجمه‌پاشی، راه کاری عملی تر در صنعت در راستای اجرای پوشش‌زدایی و انجام فسفاته کاری مجدد انتخاب شود. در این حالت، مراحل اجرایی فسفاته کاری مجدد از <فسفاته کاری، پوشش‌زدایی توسط سنباده‌زنی، فسفاته کاری مجدد> به <فسفاته کاری، پوشش‌زدایی توسط ماسه‌پاشی، فسفاته کاری مجدد> تغییر یافت. روش ابداعی معرفی شده در این مقاله، تاکنون در مقالات مرتبط با این نوع پوشش‌ها مشاهده نشده و در این حوزه کمبود اطلاعات وجود دارد.

## 5- Roughness

## ۱- مقدمه

روش‌های پیشگیری از خوردگی بسیار متنوع هستند. ولی رایج‌ترین روش حفاظت در برابر محیط‌های خورنده، اصلاح سطح فلز به وسیله تشکیل یک سد فیزیکی بر روی آن است و بسته به نوع روش به کار رفته، درجه حفاظت فرق دارد. روش‌های مورد استفاده برای حفاظت در دو گروه روش‌های مدرن نظری رسوپ فیزیکی بخار (PVD)<sup>۱</sup>، رسوپ شیمیایی بخار (CVD)<sup>۲</sup>، نیتروژن‌دهی، کربن‌دهی، کاشت یونی<sup>۳</sup> و روش‌های مرسوم‌تر شامل اعمال رنگ، آندایز کردن و پوشش‌های تبدیلی طبقه‌بندی می‌شوند.

روش‌های مرسوم در مقایسه با روش‌های مدرن، مقرن به صرفه‌تر هستند. از طرفی در این روش‌ها جهت بهبود عملکرد حفاظت، معمولاً از ترکیب دو روش پوشش‌دهی تبدیلی و اعمال رنگ استفاده می‌شود. بنابراین پوشش‌های تبدیلی نقش مهمی را در صنایع مختلف به خصوص خودروسازی بازی می‌کنند [۱].

در اوایل، پوشش‌های تبدیلی بر پایه یون‌های کرومات بودند. ولی استفاده از محلول‌های شامل کرومات به دلیل سمیت بالا و سرطان‌زا بودن کروم شش ظرفیتی موجود در حمام محدود شد و از این رو مطالعات برای حذف کرومات و جایگزینی پوشش‌های تبدیلی دیگر سازگارتر با محیط زیست توسعه پیدا کرد [۲، ۳]. یک جایگزین مناسب، پوشش‌های فسفاته بودند. اولین ثبت اختراع در ارتباط با این پوشش‌ها، برای جلوگیری از زنگ زدن آهن و فولاد در سال ۱۸۶۹ به شخصی به نام راس<sup>۴</sup> از بریتانیا تعلق گرفت. در روش مورد استفاده توسط او، قطعات داغ فولادی برای جلوگیری از زنگ زدن در اسید فسفریک غوطه‌ور می‌شدند و پس از آن پیشرفت‌های زیادی در زمینه فسفاته کاری به وقوع پیوست [۱].

بررسی‌ها نشان داده که عمر مفید قطعات فلزی رنگ شده اساساً به دوام پوشش آلی و چسبندگی آن به سطح فلزپایه بستگی دارد. در این راستا، پوشش‌های فسفاته به دلیل داشتن ساختاری متخلخل و زیگزاگی، در مقایسه با پوشش‌های کرومات با ساختار آمورف، چسبندگی رنگ بهتری را ارائه می‌دهند [۲]. لایه غیر آلی تشکیل شده در طول عملیات فسفاته کاری، دارای پیوند قوی به سطح فلزپایه بوده و قدرت جذب بالاتری نسبت به آن دارد. در نتیجه به عنوان یک حامل روان‌ساز و یک پایه چسبنده مناسب برای فیلم‌های پلیمری عمل می‌کند [۴، ۵]. همچنین، خاصیت عایق بودن این پوشش‌ها، سبب افزایش مقاومت قطعه در مقابل رطوبت و بخار آب شده، از خوردگی فلزپایه در فصل مشترک رنگ-فلز و یا پخش زنگ از منطقه خسارت دیده و در نتیجه تاول زدن رنگ جلوگیری می‌کند.

- 1- Physical Vapor Deposition
- 2- Chemical Vapor Deposition
- 3- Ion implantation
- 4- Ross

است. رنگ رویه دو جزئی انتخاب شده نیز بر پایه سیستم پلی‌یورتان بود که شامل پلی‌ال‌های اکریلیک هیدروکسی اکریلیک و پلی‌ایزو‌سیانات‌های آلیفاتیک است.

در این تحقیق، از رنگ پلی‌یورتان و اپوکسی پلی‌آمید ساخت شرکت پارس سیمین با مشخصات فنی زیر استفاده شد: رنگ پلی‌یورتان دوجزئی و رزین اکریلیک هیدروکسیل دار با رنگدانه اصلی دی‌اکسید تیتان روتیل و درصد جامد وزنی ۶۷٪ و جامد حجمی ۵٪ و ضخامت فیلم خشک پیشنهادی ۵۰ میکرون و پوشش تئوری  $1,0 \text{ m}^2/\text{l}$ ، گرانروی جزء اول KU ۸۰-۸۲ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان خشکشدن سطحی حدود ۱ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زمان خشکشدن عمقی حدود ۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. سختشدن کامل ۷ روز، طریقه اعمال پاشش معمولی، پاشش بدون هوای برس (قلم مو) و غلطک. شرایط کاربردی در رطوبت نسبی محیط حداکثر ۸۵ درصد و دمای محیطی ۵ الی ۳۰ °C، دمای سطح حداقل ۳ درجه بالاتر از نقطه شبنم، رزین اپوکسی پلی‌آمید دو جزئی و نوع رزین اپوکسی-پلی‌آمید و رنگدانه اصلی دی‌اکسید تیتان روتویل-زینک فسفات، وزن مخصوص مخلوط دو جزء:  $1,2 \text{ m}^2/\text{l}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، گرانروی جزء اول ۸۵-۸۰ ثانیه با فوردکاپ ۴ در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، گرانروی جزء دوم: ۴۰-۴۵ ثانیه با فوردکاپ ۴ در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، درصد جامد وزنی ۷۰-۵۶٪، درصد جامد حجمی ۴۸-۵۰٪، ضخامت فیلم خشک پیشنهادی  $30-50 \mu\text{m}$  میکرون، پوشش تئوری  $9,5-10 \text{ m}^2/\text{l}$  ضخامت فیلم خشک ۵۰ میکرون، زمان خشکشدن سطحی ۲-۳ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، زمان خشکشدن عمقی  $16-18$  ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$ ، طریقه اعمال پاشش معمولی، پاشش بدون هوای برس (قلم مو) و غلطک آمادگی جهت پذیرش لایه بعدی حداقل ۱۸ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  و حداکثر ۳ روز، سخت شدن کامل ۷ روز و نوع رقیق‌کننده مصرفی حلal اپوکسی پارس سیمین

## ۲-۲- روش کار

### ۲-۲-۱- آماده‌سازی سطح و اعمال پوشش فسفاته

جهت دستیابی به کیفیت مطلوب پوشش دهی و رنگ‌آمیزی، آماده‌سازی مناسب سطح ضروری است. بدین معنا که باید هر گونه آلودگی روغنسی [۱۸]، زنگزدگی و مواد خارجی در سه مرحله آماده‌سازی مکانیکی، چربی‌زدایی و اسیدشوبی از روی سطح زدوده شود. در این تحقیق، آماده‌سازی مکانیکی سطح به سه روش مختلف سنباده‌زنی با ورق سنباده شماره ۱۸۰، ماسه‌پاشی<sup>۲</sup> توسط ماسه‌های سیلیس با محدوده اندازه ذرات ۱۰ الی  $180 \mu\text{m}$  و ساقمه‌پاشی<sup>۳</sup>

2- Sand blast

3- Shot blast

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

#### ۲-۱-۱- زیرلايه

در این مطالعه زیرلايهایی از جنس فولاد ساده کربنی St ۳۷، با ابعاد  $50 \times 40 \times 2 \text{ mm}^3$  استفاده شدند. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ ذکر شده است.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد St ۳۷.

عنصر	N	S	P	C	Fe
مقدار (wt.%)	۰,۰۰۹	۰,۰۴	۰,۰۴	۰,۰۴	≤ ۰,۱۷ پایه

### ۲-۱-۲- مشخصات مواد شیمیایی

تمام مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، جهت آماده‌سازی و اعمال پوشش فسفاته روی، از شرکت مرک<sup>۱</sup> تهیه شده بودند که در جدول ۲ معرفی شده‌اند.

جدول ۲: مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.

استفاده	هدف از استفاده	جرم مولی (g/mol)	درصد خلوص	ماده مورد استفاده
NaOH	چربی‌زدایی	۴۰	۹۵	
HF و HCl	اسیدشوبی	۳۶,۴۶	۳۰	
ZnO	تامین‌کننده یون روی	۸۱,۴	۹۹	
NaNO <sub>3</sub>	تسربیع‌کننده	۸۵	۹۹	
HNO <sub>3</sub>	تسربیع‌کننده	۶۳	۶۵	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	تامین‌کننده یون فسفات	۹۸	۸۵	

### ۲-۱-۳- مشخصات رنگ اعمالی

رنگ دومرحله‌ای (آستری: اپوکسی پلی‌آمید؛ رنگ رویه: پلی‌یورتان)

این رنگ که از نوع ترموموست بوده و با واکنش‌های شیمیایی سخت می‌شوند، در دو مرحله آستری و رنگ رویه بر روی نمونه‌ها اعمال شد. آستر مورد استفاده از نوع اپوکسی پلی‌آمید بود که پایه حلال و بر پایه رزین‌های اپوکسی شامل بیسفنل A و سخت‌کننده پلی‌امینو آمید

1- Merck

پس از هر مرحله، نمونه‌ها دو مرتبه آب کشی شده و در انتهای تحت هوای گرم خشک شدند تا سطحی تمیز و عاری از هر گونه آلودگی و ذرات اکسیدی حاصل شود. سپس تعدادی از نمونه‌ها در یک محلول فسفاته با ترکیب شیمیایی و شرایط ذکر شده در جدول ۵، غوطه‌ور شدند. اندازه‌گیری عدد اسیدیته کل و آزاد به روش تیتراسیون که در مراجع [۲۰-۲۱] به آن اشاره شده، انجام گرفت.

در مرحله بعد، لایه فسفاته موجود بر روی تعدادی از نمونه‌ها توسط سنباده‌زنی با کاغذ سنباده شماره ۱۸۰ یا ماسه‌پاشی کوتاه مدت به مدت زمان یک دقیقه، حذف شد. نمونه‌های پوشش‌زدایی شده، بعد از چربی‌زدایی تحت شرایط مشابه ذکر شده و در همان حمام فسفاته کاری مورد استفاده در مرحله اول، پوشش‌دهی شدند (فسفاته کاری مجدد).

جدول ۵: ترکیب شیمیایی حمام فسفاته کاری و شرایط اعمال پوشش.

نوع ماده مصرفی	مقدار	(g/l)	(ml/l)
ZnO	۱۰	-	-
NaNO <sub>3</sub> (%65)	۲	-	-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%85)	-	۱۵	-
HNO <sub>3</sub>	-	۴,۲	-

دمای °C ۶۰-۶۵ و pH= ۲,۴، مدت زمان پوشش‌دهی ۱۵ دقیقه اسیدیته کل حمام: ۲۱ و اسیدیته آزاد ۸,۴

## ۲-۲-۲- مطالعه ساختار پوشش و ضخامت رنگ و پوشش اعمالی

مقایسه بین حالت سطحی نمونه‌ها پس از فعال‌سازی توسط روش‌های مختلف مکانیکی و نیز بررسی ساختار پوشش‌های فسفاته اعمالی بر روی آن‌ها، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبیشی مجهز به EDX مدل Cam Scan MV2300 انجام شد.

اندازه‌گیری زبری سطح نمونه‌ها نیز قبل از فسفاته کاری نهایی، توسط دستگاه زبری سنج 25 Talor & Hobson surtronic به روش سوزنکی انجام شد.

در ادامه ضخامت لایه فسفاته تشکیل شده بر روی سطح توسط ضخامت‌سنج رنگ و پوشش مدل surfix ®pro، ساخت کمپانی Phynix آلمان اندازه‌گیری شد. محدوده اندازه‌گیری ضخامت توسط این دستگاه، ۰-۱۰۰ mm و دقت آن  $\pm 0,1 \mu\text{m}$  است. در این مطالعه، ضخامت در دوازده نقطه متفاوت سطح نمونه اندازه‌گیری شد و میانگین آنها به عنوان ضخامت نهایی گزارش شد.

توسط ساقمه‌های فولادی با سختی ۴۰ الی ۴۵ راکول C و محدوده دانه‌بندی گزارش شده در جدول ۳ به مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام گرفت.

جدول ۳: دانه‌بندی ساقمه‌های فولادی برای انجام عملیات ساقمه‌پاشی.

| دانه‌بندی فولادی |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| S 330            | S 280            | S 230            | S 170            | S 110            |
| ۰,۸۵-۱,۲         | ۰,۷۱-۱,۰         | ۰,۶-۰,۸۵         | ۰,۴۲-۰,۷۱        | ۰,۳-۰,۵<br>(mm)  |

دانه‌بندی فولادی	دانه‌بندی فولادی	دانه‌بندی فولادی	دانه‌بندی فولادی
S 780	S 550	S 460	S 390
۲,۰-۲,۸	۱,۴-۲,۰	۱,۲-۱,۷	۱,۰-۱,۴ (mm)

لازم به ذکر است که سطح نمونه‌ها پس از ماسه‌پاشی، به کمک هوای فشرده و برس سیمی از گرد و غبار و ذرات سیلیس باقی‌مانده تمیز شدند، زیرا مقایی سیلیس و گرد و غبار بر روی سطح، چسبندگی پوشش و رنگ اعمالی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. سپس برای ارزیابی درجه آماده‌سازی سطح، از استاندارد ISO S501-1 استفاده شد که در میان سایر استاندارها برای سطوح فلزی از جامعیت بیشتری برخوردار است. در این استاندار درجهات زنگزدگی به ترتیب افزایش شدت زنگ زدگی، با علائم A, B, C و D نام‌گذاری شده‌اند. درجهات تمیزکاری پاششی نیز با علائم Sa1 (تمیزکاری سبک)، (تمیزکاری متوسط)، Sa2 ۱/۲ (تمیزکاری کامل) و Sa3 (تمیزکاری به رنگ اصلی فولاد) طبقه‌بندی شده‌اند.

در مرحله بعدی عملیات آماده‌سازی سطح، چربی‌زدایی نمونه‌ها در محلول NaOH ۱۰٪ با دمای °C ۷۰، به مدت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. برای اسیدشویی نمونه‌ها نیز از ترکیب ذکر شده در جدول ۴، جهت پوشش‌زدایی استفاده شد [۱۹].

جدول ۴: ترکیب شیمیایی حمام اسیدشویی و شرایط اسیدشویی.

شرط کاری	پوشش‌زدایی
درصد حجمی اسید سولفوریک	٪۷
درصد حجمی اسید هیدروفلوریک	٪۳
درصد حجمی آب	٪۹۰
(°C)	۲۵
(min)	۳



شکل ۲: تصویر درجه تمیزکاری ASa2 1/2، (الف) نمونه استاندارد، (ب) فلزپایه، ساقمهپاشی شده، (ج) فلزپایه، ماسهپاشی شده.

### ۳-۲-۳- بررسی ساختار پوشش‌های فسفاته اعمالی بر روی سطوح با بافت سطحی مختلف

شکل ۳، تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش فسفاته روی اعمالی بر روی سطوح آماده‌سازی شده به روش‌های مختلف مکانیکی را نشان می‌دهد. در این مطالعه، متوسط ابعاد بلورهای فسفاته برای هر گروه از نمونه‌ها توسط نرمافزار Clemex با میانگین‌گیری اندازه طولی حداقل ده عدد بلور در سه بزرگنمایی مختلف از تصاویر SEM محاسبه شد که در جدول ۶ آرائه شده است. همان‌طور که از مقایسه تصاویر SEM و نتایج جدول ۶ مشاهده می‌شود، ابعاد بلورهای فسفاته برای پوشش اعمالی روی سطح آماده‌سازی شده به روش ساقمهپاشی بیشترین مقدار را دارد. اما در مورد نمونه‌های ماسهپاشی شده نسبت به نمونه‌های سنباده‌زنی یا ساقمهپاشی شده، بلورهایی ظریفتر و ریزدانه‌تر با تراکم بالا و یکنواختی بیشتری بر روی سطح تشکیل شده‌اند. در حقیقت، دلیل اختلاف در ساختار پوشش‌های حاصله، تفاوت ایجاد شده در حالت سطح است. زیرا وابسته به پیش عملیات مکانیکی انجام شده، حالت سطح، زبری، فعلیت شیمیایی و الکتروشیمیایی آن تغییر می‌کند. از آنجایی که واکنش‌های تشکیل پوشش فسفاته بر روی سطح انجام می‌شوند و مناطق اولیه جوانه‌زنی بلورها همان سطح فلزی است، در نتیجه، روش‌های مختلف فعال‌سازی سطح بر روی خواص و ساختار پوشش حاصله تأثیر می‌گذارند [۲۳، ۲۴]. بنابراین، جهت بررسی علت تشکیل پوشش‌های فسفاته با ساختاری متفاوت بر روی سطوح

### ۳-۲-۴- مطالعات مربوط به چسبندگی رنگ

اعمال رنگ دو مرحله‌ای (اپوکسی پلی‌آمید؛ پلی‌یورتان) قبل از اعمال رنگ، نمونه‌ها به مدت زمان ۴۵ دقیقه در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  برای آب‌زدایی و افزایش قدرت جذب پوشش فسفاته، حرارت داده شدند. سپس آستر اپوکسی پلی‌آمید با ضخامت خشک ( $\mu\text{m}$ )  $45 \pm 5$ ، بر روی سطح اعمال شد. رنگ رویه انتخاب شده بر پایه سیستم پلی‌یورتان نیز با ضخامت خشک  $\mu\text{m}$   $35 \pm 5$ ، بر روی نمونه‌ها اعمال شد.

### آزمون چسبندگی رنگ

در این مطالعه، از آزمون چسبندگی رنگ کراس‌کات<sup>۱</sup> استفاده شد که عموماً برای رنگ‌هایی با ضخامت خشک  $\mu\text{m}$   $125 \pm 5$  یا کمتر استفاده می‌شود. این آزمون، چسبندگی رنگ را به صورت کیفی براساس استاندارد ASTM D 3359 از مقیاس B<sup>۰</sup> تا ۵B مورد ارزیابی قرار می‌دهد [۲۲].

قبل از انجام آزمون چسبندگی تر نیز، نمونه‌ها پس از گذشت ۷ روز از اعمال رنگ نهایی، به مدت زمان ۲۴۰ ساعت داخل آب مقطر با دمای  $45^{\circ}\text{C}$  غوطه‌ور شده و سپس میزان چسبندگی رنگ به روش ذکر شده برای بررسی کیفیت چسبندگی خشک، تعیین شد [۱].

### ۳- نتایج و بحث

**۳-۱- درجه‌بندی تمیزی سطح پرداخت شده مطابق استاندارد ISO S501-1**  
نمونه اولیه قبل و پس از پرداخت سطحی به روش‌های مکانیکی ساقمهپاشی و ماسهپاشی، با نمونه‌های ارائه شده در این استاندارد مقایسه شدند (شکل ۱ و ۲) و درجه تمیزی سطح ASa2 1/2 تعیین شد.



شکل ۱: تصویر زنگزدگی درجه ۸، (الف) نمونه استاندارد، (ب) نمونه مورد استفاده قبل از انجام پرداخت سطحی.

1- Dry Film Thickness

2- Cross-cut

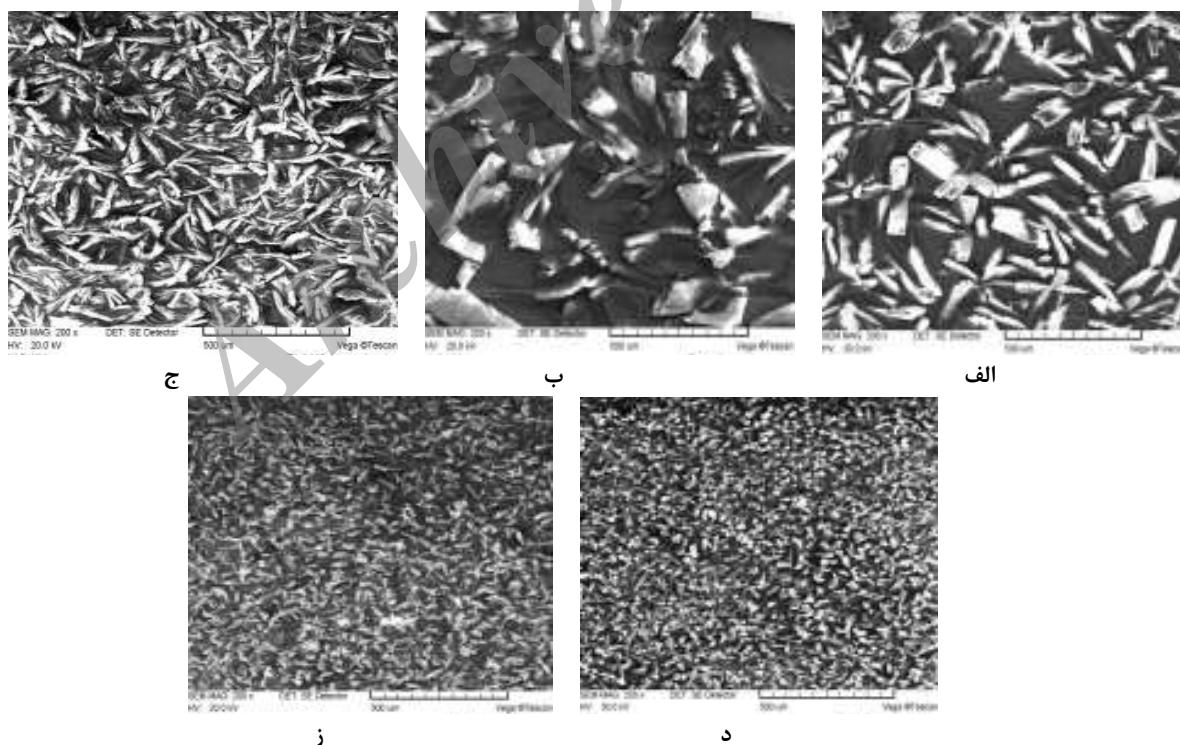
می‌دهد که متوسط زبری حاصله بر روی سطح در اثر آماده‌سازی به روش ساچمه‌پاشی بیشترین مقدار را دارد. قالی<sup>۱</sup> و همکارانش گزارش کردند که زبری سطح همیشه برای فرآیند فسفاته کاری مناسب نیست و چنانچه زبری سطح خیلی بالا باشد، سبب جوانه‌زنی غیریکنواخت بلورهای فسفاته و کاهش میزان اسیدشویی می‌شود [۲۵] و از آنجایی که اسیدشویی اولین مرحله برای تشكیل پوشش فسفاته بر روی سطح است، بنابراین با کاهش میزان اسیدشویی و به دنبال آن کاهش تعداد جوانه‌های اولیه بلورهای فسفاته، کیفیت پوشش حاصله افت می‌کند. بنابراین علت تشكیل پوشش درشت دانه با قدرت پوشش دهنده پایین بر روی سطح ساچمه‌پاشی شده، افزایش بیش از حد زبری بود.

1- Ghali

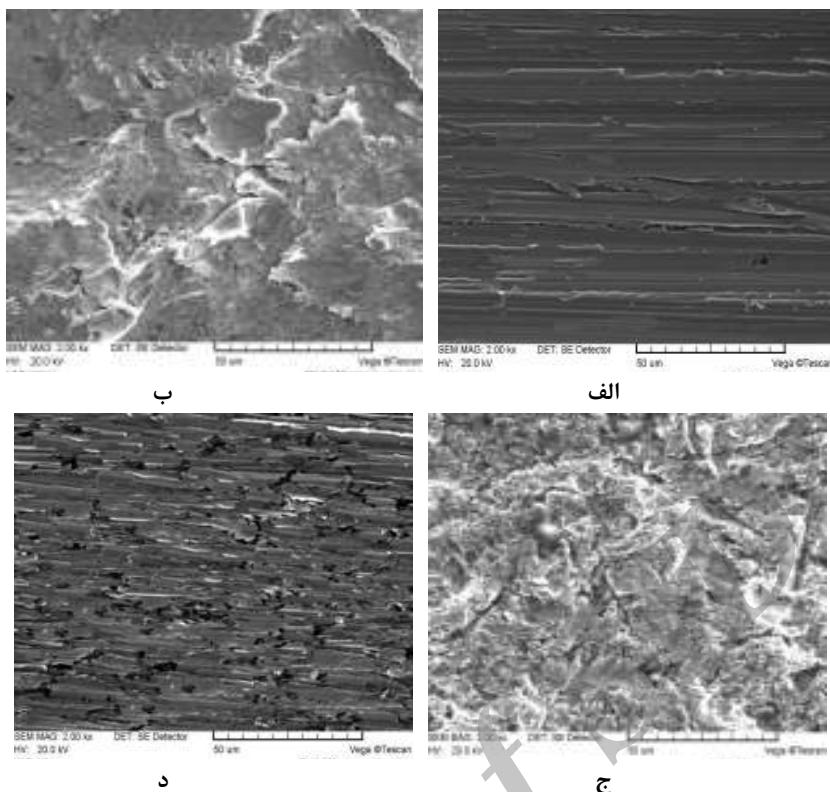
آماده‌سازی شده به روش‌های مکانیکی مختلف، به بررسی حالت سطحی فلزپایه توسط SEM (شکل ۴) و تعیین زبری سطوح با توجه به پروفیل زبری تشکیل شده بر روی آنها، به صورت اندازه‌گیری ارتفاع بین عمیق‌ترین دره تا مرتفع‌ترین قله (Rz) و همچنین پهنای فرورفتگی‌ها (Ra) با دو مرحله تکرار، پرداخته شد. متوسط مقادیر زبری اندازه‌گیری شده در جدول ۷ گزارش شده است. تصاویر SEM شکل ۴، نشان می‌دهد که سطح فلزپایه پس از ماسه‌پاشی دارای تعداد نقاط ریز فرورفتگی و برگشتگی در واحد سطح بیشتری در مقایسه با سطوح ساچمه‌پاشی و یا سنباده‌زنی شده است که مکان‌های مناسبی را برای جوانه‌زنی فراهم می‌کنند. مقایسه مقادیر زبری نیز نشان می‌دهد که تشكیل سطحی فعال و زبر در نتیجه عملیات ماسه‌پاشی، سبب افزایش تعداد جوانه‌های فسفاته در مراحل اولیه فسفاته کاری و در نتیجه کاهش ابعاد بلورهای فسفاته می‌شود. از طرفی نتایج نشان

جدول ۶: میانگین ابعاد طولی بلورهای فسفاته پوشش اعمالی بر روی فلزپایه با بافت سطحی مختلف.

نمونه	متوضط اندازه بلورهای فسفاته (μm)	فسفاته کاری	سنباذه زنی و فسفاته کاری	مساهه پاشی و فسفاته کاری	پوشش زدایی توسط مجدد	سنباذه زنی و فسفاته کاری	پوشش زدایی توسط مجدد	مساهه پاشی
	۱۱۸,۱۴	۱۶۹,۷۲	۵۷,۶۵	۲۴,۹۹	۱۵,۸	مجدد	سنباذه زنی	پوشش زدایی توسط



شکل ۳: تصاویری از پوشش فسفاته اعمالی بر روی سطوح با بافت سطحی مختلف پس از آماده‌سازی مکانیکی، (الف) سنباده‌زنی و فسفاته کاری، (ب) ساچمه‌پاشی و فسفاته کاری، (ج) ماسه‌پاشی و فسفاته کاری، (د) پوشش زدایی توسط سنباده‌زنی و فسفاته کاری مجدد، (ز) پوشش زدایی توسط ماسه‌پاشی و فسفاته کاری مجدد.



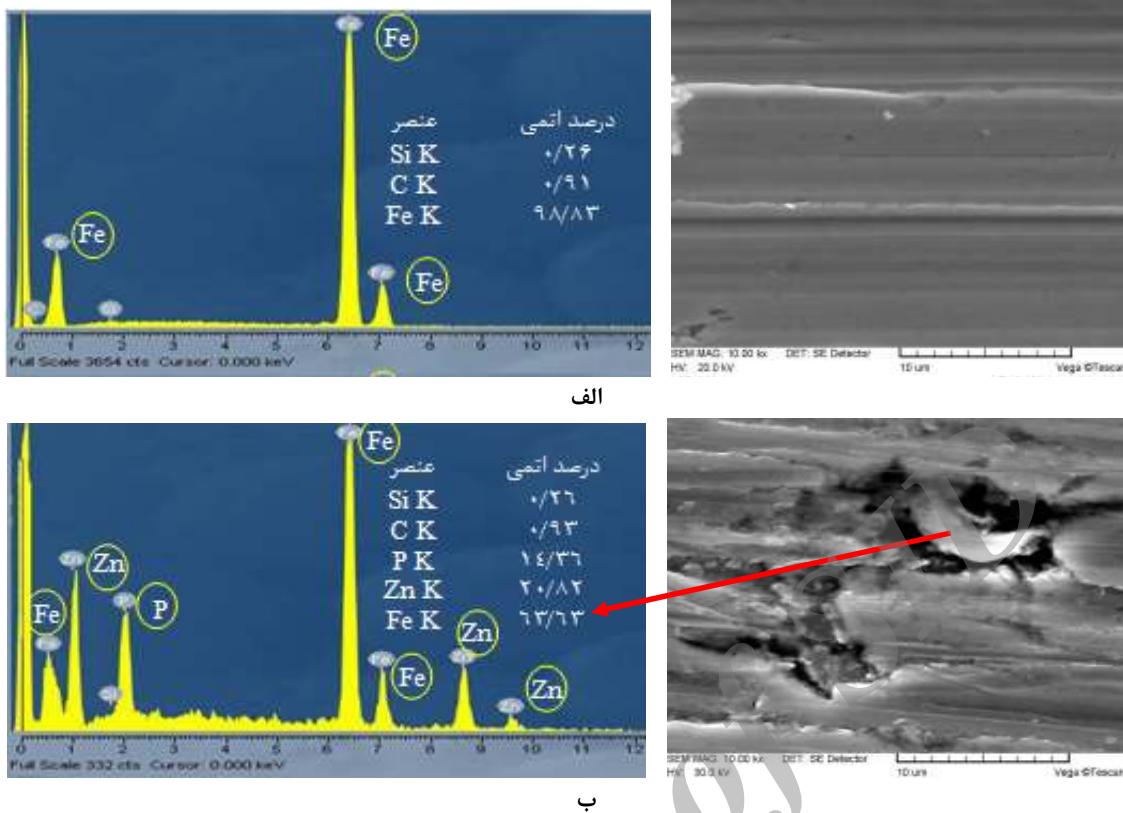
شکل ۴: تصاویر SEM از سطح فلزپایه پس از پرداخت سطحی به روش‌های مکانیکی مختلف، (الف) فلزپایه، سنبادهزنی شده، (ب) فلزپایه، ساجمه‌پاشی شده، (ج) فلزپایه، ماسه‌پاشی شده، (د) فلزپایه، پس از پوشش‌زدایی توسط سنبادهزنی.

جدول ۷: مقادیر زبری سطح اندازه‌گیری شده برای سطوح فعال‌سازی مکانیکی شده.

نمونه	Rz (µm)	Ra (µm)
فلزپایه، سنبادهزنی شده	۳.۵±۰.۰۱۴	۰.۵۳±۰.۱۴۱
فلزپایه، ساجمه‌پاشی شده	۶۸.۹۵±۶.۰۱۱	۲۴.۷۵±۳.۳۲۳
فلزپایه، ماسه‌پاشی شده	۲۶.۶۵±۰.۷۸۷	۴.۶۶۵±۰.۱۶۲
فلزپایه، پوشش‌زدایی شده توسط سنبادهزنی	۴.۰۵±۰.۴۹۴	۰.۶±۰.۰۲۸
فلزپایه، پوشش‌زدایی شده توسط ماسه‌پاشی	۲۹.۴±۰.۴۸۲	۵.۰۱۵±۰.۴۰۳

فسفاته کاری مجدد، به بررسی میکروسکوپی سطح و آتالیز عنصری از آن، قبل از فسفاته کاری اولیه و پس از پوشش‌زدایی، پرداخته شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که انحلال فلز پایه در طول فسفاته کاری اولیه، که بخشی از سازوکار تشكیل پوشش‌های تبدیلی است، و به دام افتادن بقایای پوشش اولیه شامل عناصر Zn و P در این نواحی، می‌تواند دلیل تشكیل چنین پوشش ریزدانه و متراکمی در فسفاته کاری مجدد باشد. زیرا این ذرات که از جنس خود پوشش هستند، به عنوان مکان‌های جوانه‌زنی عمل می‌کنند.

همچنین از تصاویر SEM مشاهده می‌شود که پوشش فسفاته روی، حاصله در روش معمول فسفاته کاری دارای بلورهای درشتی است که به صورت غیریکنواخت پراکنده شده‌اند. تعداد بلورها در واحد سطح نیز کم بوده و پوشش‌دهی کامل نیست. اما با افزایش تعداد دفعات فسفاته کاری و انجام فسفاته کاری مجدد پس از پوشش‌زدایی اولیه توسط سنباده شماره ۱۸۰، پوششی متراکمتر با اندازه بلورهای بسیار کوچک‌تر به دست آمد و تعداد بلورها در واحد سطح پوشش به طور چشمگیری افزایش یافت که به صورت یکنواخت کل سطح را پوشش دادند. برای بررسی دلیل تشكیل چنین پوشش ریزدانه‌ای در روش



شکل ۵: تصاویر فلزپایه، به همراه آنالیز عنصری EDX از سطح قبل و پس از پوشش زدایی توسط سنبادهزنی (الف) فلزپایه، قبل از فسفاته کاری اولیه، (ب) فلزپایه، پس از پوشش زدایی سطح توسط سنبادهزنی.

**۳-۳-آزمون چسبندگی رنگ**  
ضخامت پوشش‌های حاصله و لایه رنگ دو مرحله‌ای اعمالی (آستر و رنگ رویه) بر روی سطوح فعال‌سازی شده به روش‌های مختلف مکانیکی، توسط ضخامت‌سنج مغناطیسی از حداقل ده ندقله مختلف سطح اندازه‌گیری و میانگین‌گیری شد. با مقایسه نتایج ارائه شده در جدول ۸، می‌توان فهمید که ضخامت لایه رنگ اعمالی بر روی تمامی نمونه‌ها تقریباً یکسان است. از آنجایی که ضخامت لایه رنگ و پوشش فسفاته اعمالی می‌تواند بر قدرت چسبندگی رنگ تاثیر گذارد، بنابراین در این مطالعه بررسی کیفیت چسبندگی رنگ مستقل از ضخامت لایه رنگ اعمالی است و تنها به ساختار و ویژگی‌های پوشش فسفاته بستگی دارد که هدف عمدۀ این مقاله است. شکل ۶، مقطع عرضی یک نمونه را پس از اعمال پوشش، لایه آستر اپوکسی و لایه رنگ نهایی بر روی آن نشان می‌دهد. لایه‌های پوشش، آستر و رنگ نهایی در این شکل کاملاً مشخص است.

با مقایسه نتایج حاصل از ضخامت پوشش‌های فسفاته و با توجه به تصاویر SEM پوشش‌های اعمالی پس از فعال‌سازی سطح به روش‌های مختلف مکانیکی، می‌توان فهمید که با افزایش تعداد جوانه‌های فسفاته در طول زمان‌های اول پوشش‌دهی، بر روی سطح فعال شده توسط

همچنین از آنجایی که به دلیل محدودیت زمانی و هزینه نیروی انسانی، امکان عملی استفاده از روش فسفاته‌کاری مجدد با پوشش زدایی سطح توسط سنبادهزنی، در صنعت وجود ندارد، در این مطالعه برای پوشش زدایی اولیه سطح از روش ماسه‌پاشی و ساقمه‌پاشی نیز استفاده شد. مشاهده شد که عملیات ساقمه‌پاشی به خوبی نتوانست عمل پوشش زدایی را انجام دهد و نیز زبری سطح به میزان نامناسبی افزایش یافت. در نتیجه، اندازه بلورهای پوشش حاصله در این روش همچنان درشت و با تراکم پایین بود. اما عملیات ماسه‌پاشی کوتاه مدت به مدت زمان زیر یک دقیقه سبب شد تا پوشش زدایی سطح تا حدی انجام بگیرد. سپس عملیات ماسه‌زدایی توسط یک برس نرم بر روی سطح انجام گرفت و در انتها نمونه مجدداً پوشش دهی شد. بررسی ساختار پوشش حاصله حاکی از کاهش اندازه‌دانه و تراکم بالای لایه فسفاته حاصله است که می‌تواند ناشی از تاثیر هم‌زمان به دام افتادن بقایایی از پوشش اولیه در گودی و زبری‌های ایجاد شده در طول پاشش ماسه به سمت سطح، عدم پوشش زدایی کامل در طول ماسه‌پاشی کوتاه مدت و نیز افزایش مناسب زبری سطح در نتیجه این روش فعال‌سازی مکانیکی باشد.

طرفی بلورهای اولیه نیز ظریف هستند. در نتیجه ضخامت لایه فسفاته کاهش می‌یابد. تصاویر پوشش تشکیل شده در مدت زمان یک دقیقه، به روش مرسوم فسفاته کاری و روش ابداعی فسفاته کاری مجدد، در شکل ۷ مقایسه شده‌اند و بیانگر این واقعیت است که تعداد بلورهای فسفاته تشکیل شده در مراحل اول پوشش دهی بر روی سطح پوشش زدایی شده به طور چشمگیری افزایش یافته است.

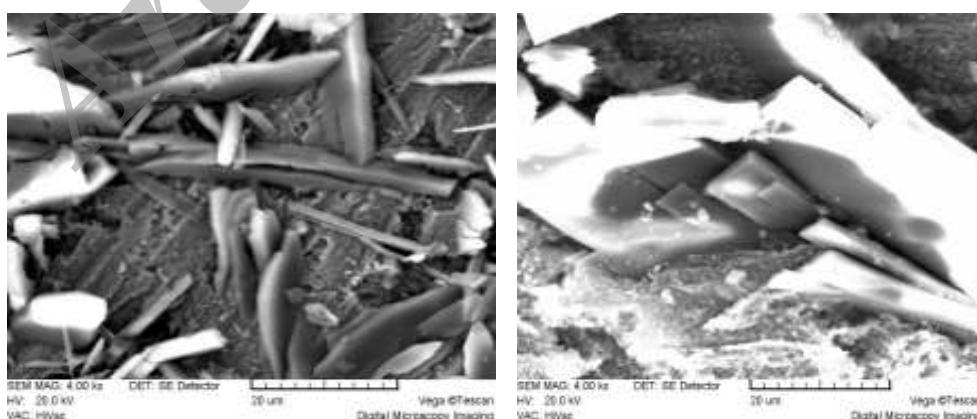
عملیات ماسه‌پاشی شده، در مدت زمان کمتری بخش اعظمی از سطح توسط لایه عایق فسفاته پوشیده شده و از محلول فسفاته کاری جدا شود. در نتیجه، ادامه واکنش‌های فسفاته کاری که شامل انحلال فلز پایه و تشکیل بلورهای فسفاته بر روی سطح است به کمی انجام می‌شود و چون کل فرآیند پوشش دهی در این حالت در زمان‌های کوتاه‌تری خاتمه می‌یابد، بلورها فرصت ضخیم‌تر شدن را ندارند. از

جدول ۸: مقادیر ضخامت پوشش فسفاته و لایه رنگ اعمالی بر روی نمونه‌های مختلف.

نمونه	ضخامت لایه رنگ (μm)	ضخامت لایه فسفاته (μm)	ضخامت لایه فسفاته (μm)
فلزپایه، سنباده‌زنی شده	-	-	۹۱,۷±۸,۱
فلزپایه، ساجمه‌پاشی شده	-	-	۱۰۵,۲±۹,۶
فلزپایه، ماسه‌پاشی شده	-	-	۹۲,۴±۷,۴
سنbadه‌زنی و فسفاته کاری	۲۱,۳±۲,۴	۸۹,۶±۶,۷	
ساجمه‌پاشی و فسفاته کاری	۲۵,۶±۴,۷	۸۸,۴±۷,۱	
ماسه‌پاشی و فسفاته کاری	۱۱,۱±۱,۷	۸۵,۳±۶,۲	
پوشش‌زدایی توسط سنباده‌زنی و فسفاته کاری مجدد	۶,۳±۱,۶	۹۲,۱±۷,۸	
پوشش‌زدایی توسط ماسه‌پاشی و فسفاته کاری مجدد	۵,۴±۱,۴	۸۱,۵±۵,۴	



شکل ۶: نمایش لایه‌های پوشش فسفاته و رنگ اعمالی بر روی زیرلایه فولاد ساده کربنی.



شکل ۷: تصاویر لایه فسفاته اعمالی در مدت زمان یک دقیقه به روش (الف) سنباده‌زنی و فسفاته کاری و (ب) پوشش‌زدایی توسط سنباده‌زنی و فسفاته کاری مجدد.

پیوند شیمیایی محکمی با سطح فلزپایه برقرار کرده، سبب بهبود چسبندگی می‌شود. در این حالت، روش آماده‌سازی سطح تاثیر زیادی روی خواص پوشش فسفاته مانند اندازه بلورها و در نتیجه جذب رنگ دارد. به طوریکه، نتایج نشان داد که در مورد سطوح ساچمه‌پاشی شده، به علت زبری بالای سطح، حتی پس از اعمال پوشش فسفاته با ضخامت تقریباً زیاد نیز، هنوز یک سطح صاف و یکدست برای رنگ حاصل نشد. همچنین در این مورد، بلورهای خیلی بزرگ و لبه تیز پوشش فسفاته، سبب آسیب رساندن به لایه رنگ می‌شوند. بنابراین بعد از اعمال پوشش فسفاته بر روی سطح ساچمه‌پاشی شده، هنوز عیوب پوست پرتقالی بر روی رنگ مشاهده شد و همچنان به ضخامت بیشتری از رنگ نیاز است تا یک سطح صاف و یک دست حاصل شود. اما با افزایش ضخامت رنگ، مجدداً چسبندگی رنگ تنزل پیدا خواهد کرد. از طرفی ضخامت بالای لایه فسفاته تشکیل شده بر روی این سطح نیز، سبب کاهش اتصال و پیوند پوشش با سطح فلزپایه شد که بر تنزل کیفیت چسبندگی رنگ تاثیر می‌گذارد.

۱- حالتی مشابه بافت پوست پرتقال که به شکل ناهموار و غیریکنواخت بر روی سطح رنگ تشکیل می‌شود.

### ۳-۱-۳- چسبندگی خشک رنگ

لازم به ذکر است که برای ارزیابی کیفیت چسبندگی رنگ، از هر گروه از نمونه‌ها حداقل سه عدد نمونه انتخاب شده و آزمون چسبندگی کراس-کات مطابق با استاندارد مربوطه بر روی آن‌ها انجام گرفت. نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۹ ذکر شده است. با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که در مورد سطوح آماده‌سازی شده توسط عملیات سنباده‌زنی، به دلیل حضور یک سطح صاف و دارای پستی و بلندی کم، چسبندگی رنگ بر روی آن مناسب نیست. البته باید به این نکته توجه کرد که نوع رنگ اعمالی، ضخامت رنگ و تمیزی سطح اولیه نیز بر روی چسبندگی تاثیر می‌گذارند.

همچنین نتایج نشان داد پرداخت سطح توسط عملیات ساچمه-پاشی، به دلیل افزایش بیش از حد زبری سطح، سبب آسیب رساندن به لایه‌های رنگ شده و کیفیت چسبندگی تنزل پیدا کرده. در این حالت به دلیل زبری زیاد سطح، عیوب پوست پرتقالی شدن<sup>۱</sup> بر روی سطح رنگ مشاهده شد. اما در مقابل عملیاتی نظیر ماسه‌پاشی، به دلیل افزایش مناسب پستی، بلندی و زبری سطح، سبب ایجاد اتصال مکانیکی بیشتری بین فلزپایه و رنگ شده، چسبندگی بهبود یافت. از طرفی پوشش فسفاته به عنوان پایه‌ای برای رنگ عمل می‌کند. در واقع، نفوذ فیلم رنگ در ساختار زیگراگی شکل پوشش فسفاته که

جدول ۹: نتایج آزمون چسبندگی خشک.

نمونه	عکس قطعه	نمونه	عکس قطعه	نمونه	میانگین طبقه‌بندی سه نمونه	طبقه‌بندی طبقه‌بندی
فلزپایه، سنbadه‌زنی شده		او ۲ و ۱		او ۲ و ۰	۱B	۲ و ۰ و ۲
فلزپایه، ساچمه‌پاشی شده		او ۰ و او ۱		او ۰ و ۵	۴B	۴ و ۵ و ۰
فلزپایه، ماسه‌پاشی شده		۴ و ۳ و ۴		۵ و ۵ و ۵	۵B	۵ و ۵ و ۵
سنbadه‌زنی و فسفاته‌کاری		۲ و ۰ و ۲		۵ و ۵ و ۵	۵B	۵ و ۵ و ۵

تبع آن بهبود کیفیت چسبندگی رنگ به سطح، پیش آماده‌سازی توسط عملیات مکانیکی ماسه‌پاشی مفید است.

در مورد نمونه‌های فسفاته کاری مجدد شده نیز به دلیل افزایش یکنواختی سطح، کاهش چشمگیر در اندازه بلورهای فسفاته، ضخامت پوشش حاصله و همچنین تراکم بالای بلورها بر روی سطح، چسبندگی عالی رنگ به زیرلایه حاصل شد. در این حالت یکنواختی پوشش رنگ نیز افزایش یافت.

**۲-۳-۳- چسبندگی تر رنگ دو مرحله‌ای**  
نتایج حاصل از آزمون چسبندگی تر رنگ دو مرحله‌ای اعمالی بر روی نمونه‌های مختلف مورد بررسی، در جدول ۱۰ آمده است.

در مورد نمونه سنباده‌زنی و پوشش‌دهی شده نیز، به دلیل حضور بلورهای فسفاته بانوک تیز و ترد با ابعاد بزرگ که به صورت غیریکنواخت توزیع شده‌اند و نیز ضخامت بالای پوشش اعمالی، سطح مطلوبی برای رنگ فراهم نشد. در مراجع نیز گزارش شده، پوشش‌های فسفاته‌ای که برای زیر رنگ استفاده می‌شوند، باید نازک و یکنواخت باشند تا از بیرون زدن بلورهای درشت از لایه رنگ، جلوگیری شود [۱۰] و به طور کلی می‌توان گفت که پوشش با ساختار کاملاً همگن (از لحظه اندازه دانه)، ریزدانه و با ضخامت و تخلخل پایین، جهت افزایش چسبندگی رنگ و بهبود مقاومت به خوردگی مناسب است [۲۶، ۲۷].

همچنین نتایج نشان داد که به منظور تشکیل یک پوشش یکنواخت با بلورهای فسفاته ریز و تعداد زیاد بلور در واحد سطح و به

جدول ۱۰: نتایج آزمون چسبندگی تر.

نمونه	عکس قطعه	نمونه	عکس قطعه	نمونه	میانگین طبقه‌بندی سه نمونه	طبقه‌بندی سه نمونه	میانگین طبقه‌بندی سه نمونه	طبقه‌بندی سه نمونه
فلزپایه، سنباده‌زنی شده		ساقچمه‌پاشی و فسفاته کاری		۱B	۱ و ۱	۱	۰ و ۰	۰
فلزپایه، ساقچمه‌پاشی		ساقچمه‌پاشی و فسفاته کاری		۳B	۳ و ۲	۰	۰ و ۰	۰
فلزپایه، ماسه‌پاشی شده		پوشش‌زدایی توسط سنباده‌زنی و فسفاته کاری		۴B	۵ و ۴	۰	۰ و ۰	۰
سنباده‌زنی و فسفاته کاری		پوشش‌زدایی توسط ماسه‌پاشی و فسفاته کاری		۵B	۵ و ۵	۱B	۱ و ۱	۰

نفوذپذیری نسبتاً بالای رنگ انتخابی بود. میزان تاول‌زدگی و ابعاد تاول‌ها در مورد نمونه‌های ماسه‌پاشی شده نیز بیشترین بود. زیرا عملیات ماسه‌پاشی، فعالیت شیمیایی سطح فلز را افزایش داده و سبب تسریع واکنش‌های خوردگی در فصل مشترک رنگ-فلز می‌شوند. بنابراین با افزایش خوردگی زیرفیلم، چسبندگی رنگ تنزل پیدا کرد. بهطوریکه در مورد تمام نمونه‌های بدون پوشش، کندگی بدتر از درجه‌ی رنگ از زیرلایه مشاهده شد. از طرفی، معمولاً برای کاهش فعالیت سطح، از پوشش فسفاته

معمولًا چسبندگی رنگ در حالت خشک بالا است. زیرا در این شرایط، چسبندگی به شکست لایه رنگ بستگی دارد. ولی در حالت تر، کیفیت چسبندگی علاوه بر این مورد، به خوردگی زیر فیلم رنگ نیز بستگی دارد و در نتیجه در محیط‌های خورنده و یا مرطوب افت می‌کند [۱۱] که با نتایج حاصله در تطابق است.

بنابراین با بررسی نمونه‌ها پس از ده شبانه روز قرارگیری درون آب با دمای  $45^{\circ}\text{C}$ ، تاول‌زدگی رنگ بر روی نمونه‌های بدون پوشش مشاهده شد که نشان‌دهنده خوردگی زیر فیلم رنگ به دلیل

در مورد سطوح سنباده‌زنی شده نیز به دلیل زبری پایین سطح و در نتیجه کاهش مراکز فعال برای جوانه‌زنی بلورهای فسفاته، پوششی درشت‌دانه با تراکم پایین تشکیل شد. همچنین زبری پایین سطح فلز پایه، سبب افت کیفیت چسبندگی رنگ و اتصال ضعیف مکانیکی بین سطح و لایه رنگ شد.

اما در مقابل مشاهده شد که آماده‌سازی سطح توسط عملیات ماسه‌پاشی به دلیل تحمیل زبری مناسب و افزایش مراکز فعال جوانه‌زنی بر روی سطح، جهت تشکیل پوششی ریزدانه با قدرت پوشش‌دهی و تراکم بالا مفید است. همچنین پستی و بلندی‌های ایجاد شده بر روی سطح در طی عملیات ماسه‌پاشی، سبب بهبود قدرت اتصال بین فلزپایه و رنگ اعمالی شد.

روش ابداعی معرفی شده در این تحقیق نیز منجر به بهبود چشمگیر ساختار پوشش فسفاته در مقایسه با سایر روش‌های فعال سازی سطح شد که در نتیجه انحلال فلزپایه در طول مراحل آغازین فسفاته کاری اولیه و به دام افتادن ذراتی از پوشش در این نواحی و شیارهای حاصل از سنباده‌زنی مجدد و یا ماسه‌پاشی جهت پوشش‌زدایی بود. در واقع به دلیل اینکه این ذرات از جنس خود پوشش هستند، منجر به افزایش مراکز جوانه‌زنی بلورهای فسفاته می‌شوند.

به علاوه، نتایج آزمون کراس‌کات نشان داد که با اعمال پوشش فسفاته بر روی سطح به دلیل نفوذ رنگ در ساختار زیگزاگی شکل این پوشش، کیفیت چسبندگی رنگ بهبود یافت. در این راستا، با کاهش اندازه بلورهای فسفاته و افزایش تراکم و یکنواختی پوشش، قدرت چسبندگی افزایش بیشتری یافت. همچنین نتایج آزمون چسبندگی تر نشان داد که با اعمال پوشش عایق فسفاته بر روی سطح، به دلیل ممانعت بیشتر از خوردگی زیر فیلم رنگ، میزان تاول‌زدگی رنگ کاهش یافته و چسبندگی افزایش یافت. از طرفی، مشاهده شد که پوشش‌های ریزدانه و متراکم به دلیل مسدود کردن مسیرهای برقراری ارتباط بین محیط خورنده و سطح فلزپایه، و در نتیجه دارا بودن خواص حفاظتی بهتر، سبب بهبود قابل توجه‌تری در کیفیت چسبندگی تر شدند.

استفاده می‌شود. این پوشش به صورت یک مانع فیزیکی در مقابل رطوبت عمل کرده، مانع از خرابی و تنزل پیوند به وسیله خوردگی زیر فیلم می‌شود [۴].

بنابراین در مورد نمونه‌های فسفاته کاری شده که در معرض آب با دمای  $45^{\circ}\text{C}$  بودند، خوردگی زیر فیلم رنگ و در نتیجه تاول‌زدگی رنگ کاهش پیدا کرد که به خاصیت عایق بودن پوشش فسفاته مربوط است. با کاهش اندازه بلورهای پوشش فسفاته و افزایش یکنواختی پوشش نیز، خوردگی زیر فیلم کاهش بیشتری پیدا کرد. به طوری که در مورد نمونه‌های فسفاته کاری مجدد شده، تقریباً هیچ گونه تاول‌زدگی بر روی رنگ بعد از ده شبانه‌روز مشاهده نشد و هنوز چسبندگی رنگ بر روی سطح خیلی خوب بود که به عنوان نکته قوت این روش تلقی می‌شود. اما نمونه‌هایی که شامل پوشش درشت دانه‌تری بودند، نسبت به حالت بدون حضور پوشش فسفاته، کیفیت چسبندگی رنگ را به میزان کمتری بهبود دادند. زیرا گزارش شده که درجه حفاظتی که پوشش‌های فسفاته در برابر خوردگی ایجاد می‌کنند، به عواملی نظری یکنواختی پوشش، ضخامت، چگالی و اندازه بلورهای پوشش و همچنین نوع آببندی نهایی بستگی دارد [۲۰]. بنابراین پوشش‌های درشت‌دانه و غیر متراکم به دلیل داشتن خواص حفاظتی پایین، سبب بهبود کمتری در کیفیت چسبندگی تر، در مقایسه با پوشش‌های ریزدانه‌تر، می‌شوند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که روش‌های مختلف فعال‌سازی مکانیکی سطح بر روی ساختار پوشش فسفاته اعمالی و کیفیت چسبندگی رنگ تاثیر می‌گذارند.

به طوری که پرداخت سطح توسط عملیات ساچمه‌پاشی، به دلیل ایجاد زبری بیش از حد بر روی سطح، کاهش میزان اسیدشویی فلز پایه و در نتیجه کاهش تعداد جوانه‌های فسفاته در مراحل اولیه فسفاته کاری، منجر به تشکیل پوششی درشت‌دانه با قدرت پوشش‌دهی پایین بر روی سطح شد. همچنین زبری بالای سطح ساچمه‌پاشی شده، سبب آسیب رساندن به لایه‌های رنگ اعمالی و در نتیجه افت کیفیت چسبندگی رنگ شد.

#### ۵- مراجع

1. T. S. N.Sankara Narayanan, Surface pretreatment by phosphate conversion coating- A review, National Metallurgy Laboratory(NML), 9(2005), 130-177.
2. 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.
3. A. S. Akhtar, K. C. Wong, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell, Effect of  $\text{Mn}^{2+}$  additive on the zinc phosphating of 2024-Al alloy. *Thin Solid Films.* 515(2007), 7899-7905.
4. V. d. Freitas, C. Lins, G. Francisco, Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels. *Appl. Surf. Sci.* 253(2006), 2875-2884.
5. N. L. yuan, Cathodic phosphate coating containing nano

- zinc particles on magnesium alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 18(2008), 365-368.
6. W. Rausch, ASM International, Finishing Publications, the University of Michigan.1990, 434-365.
  7. K. Woods, S. Spring, Selection of a paint pretreatment system. *Met. Finish.* 76(1978), 17-22.
  8. W. G. Wood, American Society for Metals, the University of Michigan.1982, 434-456.
  9. W. J. Wittke, Phosphate coating. *Met. Finish.* 52(1980), 576-620.
  - 10.T. Biestek, J. Weber, Electrolytic and Chemical Coatings, 1st ed. Portcullis Press Ltd, 1976, 128-224.
  11. 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.
  12. G. Bikulcius, V. Burokas, A. Martusiene, Effects of magnetic fields on the phosphating process. *Surf. Coat. Technol.* 172(2003), 139-143.
  13. 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.
  14. Z. Shenglin, Study on phosphating treatment of aluminum, alloy role of yttrium oxide. *J. rare earths.* 27(2009), 469-480.
  15. L. Kouisnia, M. Azzia, F. Dalardb, Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part 2: Electrochemical behaviour in borate buffer solution. *Surf. Coat. Technol.* 192(2005), 239-246.
  16. 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.
  17. 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.
  18. A. Ghanbari1, M. Nayini, H. Fasihi, S. M. Kasiriha, A. Burburi, S. H. S. Maraghe'ee, The effect of oil pollution on the properties of phosphate layer and properties of organic automotive coatings. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 169-173.
  19. Standard test method for cleaning metals prior to electroplating, Annual Book of ASTM Standard, ASTM standard, 02.05, B322-99, 2009.
  20. W. G. Wood, Metals Handbook, 9<sup>th</sup> Edition, surface Cleaning, Finishing, ND Coating, American Society for Metals, 1982, 379-404.
  21. S. Scisłowski, Phosphating, part II-Total acid, free acid and pH. *Met. Finish.* 84(1991), 35-40.
  22. Standard test method for measuring adhesion by tape test Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 06.01, D3359-09, 2009.
  23. 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(1983), 193-200.
  24. L. A. Isaicheva, N. M. Trepak, and A. L. L'vov, The kinetics of phosphate film formation on the type MA 21 magnesium-Lithium Alloys. *Prot. Met.* 42(2006), 389-393.
  25. E. L. Ghali, R. J. A. Potvin, The mechanism of phosphating of steel. *Corros. Sci.* 12(1972), 583-594.
  26. L. Helmut, Trivalent phosphorus compounds stabilized with amines, US Pat. 5534645, 1996.
  27. J. William, Low temperature microcrystalline zinc phosphate coatings, compositions, and processes for using and preparing the same, US Pat. 4140551, 1977.