

بررسی تاثیر پوشش روی فسفات بر ویژگی‌های سطحی قطعه‌های فولادی مورد استفاده در فرایندهای شکل‌دهی

ابراهیم عابدینی*، مژگان فتحی

دانشکده شیمی کاربردی، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، صندوق پستی ۱۷۷۴ - ۱۵۸۷۵ اصفهان، ایران

چکیده: پوشش‌های فسفات به علت بهبود ویژگی‌های مانند چسبندگی رنگ، روان‌کاری، مقاومت بالا در برابر خوردگی و سایش، هزینه کم و امکان تولید انبوه، به‌طور گسترده به عنوان یک مرحله آماده‌سازی بر روی سطح‌های فلزهای آهنی و غیر آهنی اعمال می‌شوند. در این پژوهش، بهینه‌سازی فرمولاسیون حمام روی فسفات و آماده‌سازی سطح فولاد کم کربن St37 برای آسان کردن کشش و شکل‌دهی سرد بررسی شد. ترکیب فاز پوشش توسط دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز عنصری پرتو ایکس (EDS)، ویژگی روان‌کاری و مقاومت در برابر سایش و اصطکاک توسط دستگاه سایش (Pin On Disk)، شکل بلورها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میزان حفاظت در برابر خوردگی پوشش توسط روش مه نمکی (محلول سدیم کلرید ۵٪) مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتیجه‌های به دست آمده، بلورهای سوزنی شکل پوشش روی فسفات، از هوپتیت $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ و فسفوفیلیت $(Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ تشکیل شده است. نتیجه‌های آزمون بین روی دیسک نشان داد، پوشش فسفات کشش صابونی شده، ضریب اصطکاک فولاد را از ۰/۶ به حدودا ۰/۱۵ کاهش داد، همچنین با توجه به نتیجه‌های آزمون مه نمکی میزان مقاومت قطعه پوشش داده شده در برابر خوردگی، تا ۵۲ ساعت افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: فسفات‌کاری؛ روی فسفات؛ فولاد St37؛ مقاومت در برابر سایش و اصطکاک.

Keywords: Phosphating, Zinc phosphate, St37 Steel, Wear and Friction resistances.

مقدمه

پوشش‌های تبدیلی^(۱) هستند که باعث تبدیل سطح‌های فلزی به سطح‌های جدید غیرفلزی و نارسانا می‌شوند. این پوشش‌ها برای اولین بار در سال ۱۹۰۸ میلادی به صورت تجاری، توسط شرکت کسلت^(۲) به بازار وارد شدند. پس از آن شرکت دیگری به نام پارکر^(۳)، با افزودن منگنز دی‌اکسید، توانست منگنز فسفات را در سال ۱۹۱۸ میلادی به بازار عرضه کند. از این رو به فرایندهای فسفات‌کاری، نام‌های

روش‌های گوناگونی برای حفاظت از فلزها در برابر خوردگی و فرسایش وجود دارد. عملیات فسفات‌کاری در مقایسه با همه این روش‌ها ارزان‌تر، ساده‌تر و سریع‌تر است؛ بنابراین این عملیات به طور گسترده‌ای در صنایع خودروسازی، رنگ، پتروشیمی، هوافضا، نظامی و ... به عنوان یک مرحله آماده‌سازی، بر روی سطح‌های فلزهای آهنی و غیر آهنی اعمال می‌شود. پوشش‌های فسفات از جمله

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: e.abedini@mut-es.ac.ir

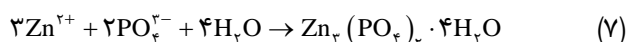
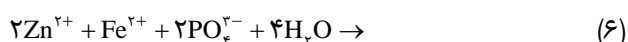
(۱) Conversion coating

(۳) Parker

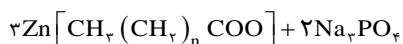
(۲) Coslet



در یک حمام روی فسفات، یون‌های فسفات با یون‌های آهن ناشی از انحلال سطح و یون‌های روی موجود در حمام، واکنش داده و رسوب‌های انحلال ناپذیر فسفات آهن-روی (فسفوفیلیت)^(۶) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و روی فسفات (هوپیت)^(۷) $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به ترتیب بر اساس واکنش‌های (۶) و (۷) روی سطح فلز تشکیل می‌شود [۱۰-۱۲].



پوشش‌های فسفاته، روی سطح اصلی فلز مانند یک سطح چسبیده برای روان‌کاری عمل کرده و فلز پایه را از ابزار شکل‌دهی جدا می‌کنند. روان‌کننده‌ها موادی هستند که به‌عنوان کاهش‌دهنده اصطکاک بین سطح‌های در تماس مستقیم با یک‌دیگر کاربرد دارند [۱۳]. در حال حاضر روان‌کننده اصلی مورد استفاده در بسیاری از فرایندهای شکل‌دهی سرد، روی فسفات واکنش داده با صابون فلزی است [۱۴، ۱۵]. بدین ترتیب فولاد پوشش داده شده با روی فسفات در محلول صابون سدیم استتارات قرار می‌گیرد و بخشی از لایه‌ی روی فسفات به لایه‌ی روی استتارات تبدیل می‌شود، چنین تبدیلی از نوع تبدیل شیمیایی است و صابون با پیوندهای شیمیایی به سطح قطعه متصل می‌شود. بر روی این لایه، یک لایه متشکل از سدیم استتارات تشکیل می‌شود که با سطح واکنش نداده و تنها جذب فیزیکی سطح شده است [۱۷، ۱۶، ۱۷]. معادله (۸) واکنش شیمیایی بین پوشش روی فسفات و صابون سدیم استتارات را نشان می‌دهد [۴].



نوع پوشش فسفاته برای فرایند شکل‌دهی سرد بر اساس اندازه‌گیری ضخامت پوشش، وزن پوشش، مشاهده‌های میکروسکوپی

پارکرایزینگ^(۱) و کسلتینگ^(۲) نیز اطلاق می‌شود [۱]. پوشش‌های روی فسفات، به طور گسترده در شکل‌دهی سرد و کشش فولاد و فلزهای غیرآهنی به‌کار می‌روند [۲، ۳]. این پوشش‌ها بازه‌ی گسترده‌ای از وزن ($1\text{g}/\text{m}^2 - 43$) و ویژگی‌های بلوری را در بر می‌گیرند، از فیلم‌های سنگین با بلورهای درشت تا رسوب‌های میکروبلوری نازک تغییر می‌کنند [۴]؛ و باعث پایداری رنگ، افزایش مقاومت در برابر سایش، کشش و خوردگی می‌شوند [۵-۸]. یکی از مشکل‌های اساسی در فرایند شکل‌دهی سرد فلزها، ساییدگی و سایش بین فلز پایه و ابزار شکل‌دهی است. از آنجایی‌که تولید پوشش فسفاته آسان است، در سال ۱۹۳۴ میلادی، سینجر استفاده از پوشش فسفاته را به‌عنوان جایگزین مس و لایه‌های سربی پیشنهاد داد [۱]. محلول فسفاته کاری دارای فسفریک اسید و یک یا چند یون فلزی سنگین می‌باشد [۹]. تشکیل پوشش فسفاته، یک فرایند الکتروشیمیایی است [۱۰]. حمام‌های فسفاته به دلیل داشتن pH اسیدی، محیط خورنده به حساب می‌آیند؛ بنابراین هنگامی‌که فلز در درون محلول فسفاته کاری قرار می‌گیرد، اسید به سطح فلز حمله می‌کند. در این حالت دو تغییر در محلول مجاور سطح فلز، بر اساس واکنش‌های (۱) و (۲) رخ می‌دهد که شامل انحلال فلز و افزایش غلظت یون‌های فلزی در میکروآندهای^(۳) موضعی، خنثی‌شدن اسید و افزایش pH در میکروآندهای^(۴) موضعی می‌باشد [۱۰-۱۲].



افزایش مقدار pH در فصل مشترک فلز-محلول، تعادل شیمیایی داخل محلول فسفاته را از بین می‌برد. برای حفظ تعادل، تفکیک فسفریک اسید در منطقه‌هایی با pH بالا، بر اساس واکنش‌های (۳)، (۴) و (۵) انجام می‌شود [۱۰]؛ بنابراین غلظت یون‌های فسفاته افزایش می‌یابد و رسوب‌گذاری بلورهای فسفاته‌ی نوع سوم را آسان می‌کند. بر اساس نظریه ماچو^(۵)، رسوب این بلورها در مکان‌های میکرو کاتدی انجام می‌شود.



(۱) Parkerizing

(۲) Cosletting

(۳) Microanode

(۴) Micro cathode

(۵) Machu

(۶) Phosphophyllite

(۷) Hopeite

جدول ۱- ترکیب های فولاد St37.

| گرید | Fe | Cu | Mn | Cr | Ni | P | S | Mo | Si | C |
|------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| St37 | ۹۹٫۰۲۰ | ۰٫۰۲۸ | ۰٫۰۲۹۵ | ۰٫۰۷۸ | ۰٫۰۶۳ | ۰٫۰۰۴ | ۰٫۰۳۰ | ۰٫۰۰۷ | ۰٫۱۲۵ | ۰٫۱۱۲ |

بخش تجربی

مواد

فسفات کاری بر روی قطعه های فولاد St37 انجام گرفت. بدین منظور از دیسک هایی با ضخامت ۷ mm و قطر ۴ cm استفاده شد. آنالیز ترکیب شیمیایی این فولاد با استفاده از دستگاه کوانتومتری (Metal Lab 75-80 J ساخت ایتالیا)، در جدول ۱، گزارش شده است. نمونه ها پس از آماده سازی سطح، برای پوشش دهی در حمام روی فسفات بهینه شده (۵ گرم بر لیتر روی اکسید، ۲ گرم بر لیتر سدیم نیتريت، ۱۱ میلی لیتر اسید فسفریک ۸۵٪) غوطه ور شدند. شایان ذکر است که در مرحله های اولیه، انتخاب بهترین حمام و پارامتر بهینه با توجه به ویژگی های ظاهری پوشش و وزن پوشش انجام گرفت و در مرحله های بعدی از روش های دستگاهی برای انتخاب بهترین حمام ها و پوشش ها استفاده شد. منظور از ویژگی های ظاهری، عامل هایی مانند یکنواختی پوشش، میزان زبری آن، تنک بودن یا نبودن، زنگ زدن و تمایل پوشش برای تغییر رنگ به قرمز و قهوه ای شدن، تراکم پوشش و بررسی تصاویر میکروسکوپ دیجیتالی (1000x Microscop Usb Digital) می باشد.

روش کار

در این طرح، اعمال پوشش فسفات با استفاده از روش غوطه وری انجام شد. مرحله های آماده سازی نمونه برای اعمال پوشش فسفات شامل چربی گیری، آبکشی، اسیدشویی، آبکشی، فعال سازی، فسفات کاری، خنثی سازی، صابونی کردن و خشک کردن می باشد [۲۵]. نمونه ها پس از آماده سازی مکانیکی سطح توسط کاغذ سنباده شماره ۶۰۰، در درون محلول NaOH ۲۰٪ با دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۵ دقیقه چربی زدایی شده و سپس اسیدشویی در محلول HCl یک مولار، به مدت زمان ۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام گرفت. پس از هر مرحله نمونه ها با آب سرد به مدت ۳۰ ثانیه شستشو داده شده و سرانجام به منظور فعال سازی سطح، به منظور افزایش تعداد سایت های جوانه زنی، نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در آب گرم با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. سپس در محلول فسفات با دمای ۷۰-۹۰ درجه سلسیوس

بلورها و بستر فلز پایه تعیین می شود [۱۴، ۱۵]. پارامترهای تأثیر گذار در فرایند شکل دهی سرد فلزها، شامل دما، غلظت محلول فسفات، زمان غوطه وری، نوع فلز زیرلایه و چگونگی آماده سازی سطح می باشد [۱۶، ۱۸]. افزودنی ها می توانند بر اساس نیاز، ضخامت، وزن پوشش، چسبندگی پوشش به سطح، اندازه بلورها و همچنین مقاومت در برابر خوردگی پوشش را تنظیم کنند [۱۹]. به طور نمونه، حضور نانو SiO₂ در حمام روی فسفات منجر به افزایش وزن پوشش، کاهش تخلخل و افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش می شود [۵]. پلی وینیل الکل در حمام روی فسفات منجر به کاهش اندازه بلورها، افزایش تعداد بلورها و کاهش تخلخل پوشش فسفات می شود [۲۰]. افزودن کربن به محلول روی فسفات تحت شرایط فراصوت، باعث بهبود ویژگی های ضد خوردگی و سایشی پوشش می شود [۲۱]. گرافن اکساید در حمام روی فسفات به عنوان شتاب دهنده عمل می کند و باعث کاهش اندازه بلورها و تشکیل پوششی جمع و جور و متراکم می شود [۲۲]. پوشش روی فسفات اصلاح شده با کلسیم، باعث بهبود خاصیت روان کنندگی سطح می شود [۴]. با استفاده از هگزا متا فسفات می توان ضخامت، وزن و زبری پوشش فسفات را تنظیم کرد و باعث بهبود عملکرد پوشش در مقابل کشش و شکل دهی ورقه های فلزی شد. با توجه به پژوهش های انجام شده توسط باروکاس^(۱) و همکاران در زمینه کشش و شکل دهی ورقه های فلزی، مشخص شد وزن پوشش بیش از ۱۲ g/m² باعث مقاومت در برابر تغییر شکل و آسیب نمونه می شود، همچنین زمانی که وزن پوشش کم تر از ۸ g/m² باشد لایه فسفات نازک است و دوباره نمونه آسیب می بیند، بنابراین وزن پوشش مناسب بین ۸-۱۲ g/m² پیشنهاد شده است [۲۳]. آماده سازی سطح فرایندی است که تغییرهای چشمگیری در ویژگی های مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و به طور عمده در استحکام کششی و مقاومت در برابر سایش ایجاد می کند [۲۴]. در این پژوهش سعی شده با بهینه سازی مرحله های آماده سازی سطح پیش از فسفات کاری و همچنین بهینه سازی فرمولاسیون حمام فسفات، بدون استفاده از هیچ ماده افزودنی وزن پوشش فسفات را بین ۸-۱۲ g/m² تنظیم کرد، همچنین مقاومت در برابر سایش پوشش را افزایش داد.

(۱) Burocas

۳۵ °C بود، به مدت ۹۶ ساعت قرار گرفتند [۲۷]. یک عدد نمونه فسفات‌ها نشده نیز به عنوان نمونه شاهد در محفظه قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

مطالعه زمان غوطه‌وری

همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش زمان غوطه‌وری، وزن پوشش نیز افزایش می‌یابد، ولی بعد از یک مدت زمان خاص، دیگر تغییری در وزن پوشش دیده نمی‌شود و ثابت باقی می‌ماند. با توجه به مکانیسم پوشش‌دهی اشاره شده در مقدمه، می‌توان چنین نتیجه گرفت که بخش نخست نمودار تغییرهای وزن پوشش - زمان غوطه‌وری، مربوط به حمله اسید به سطح فلز، احیای یون هیدروژن و به دنبال آن افزایش مقدار pH در فصل مشترک فلز - محلول است که تفکیک فسفریک اسید در منطقه‌هایی با pH بالا رخ می‌دهد، بنابراین غلظت یون‌های فسفات‌ها افزایش می‌یابد و رسوب‌های انحلال‌ناپذیر فسفات، روی سطح تشکیل می‌شود، بنابراین وزن پوشش به سرعت افزایش می‌یابد. پس از مدتی یک لایه عایق روی کل سطح تشکیل شده و اسیدشویی فلز پایه و هسته‌زایی کاهش می‌یابد، و باعث کاهش تغییرهای وزن و تثبیت وزن پوشش می‌شود، در زمان‌های طولانی‌تر مقدار pH در محلول مجاور سطح پوشش دوباره کاهش می‌یابد که سبب حمله اسید به پوشش، ترک دار شدن و کاهش کیفیت آن می‌شود [۱۰-۱۲]. اولین زمانی که وزن پوشش بعد از آن تثبیت شد، یعنی زمان ۶ دقیقه با وزن پوشش ۹/۲۴ گرم بر متر مربع به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. در زمان‌های غوطه‌وری کوتاه‌تر از زمان بهینه، تکامل پوشش به طور دقیق صورت نگرفته و پوششی ناقص، دارای بلورهای درشت و غیریکنواخت تشکیل می‌شود. ولی به مرور زمان، تکامل بلورها، روی سطح انجام می‌گیرد. با افزایش زمان غوطه‌وری بیش از زمان بهینه، بلورها با حفظ وزن پوشش درشت‌تر می‌شوند و با افزایش اندازه بلورها، فاصله‌های بین بلورها رشد کرده که این امر موجب افزایش تخلخل و ایجاد میکرو ترک‌هایی روی سطح می‌شود و کیفیت پوشش را کاهش می‌دهد [۲۸، ۲۹].

آزمون SEM

ریخت شناسی پوشش فسفات‌ها تشکیل شده بر روی سطح فلز توسط آزمون SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) مورد مطالعه

با pH=۱، غوطه‌ور شدند. به منظور کاهش مقدار تخلخل پوشش فسفات‌ها و افزایش مقاومت در برابر خوردگی، نمونه‌های پوشش داده شده در محلول کرومیک اسید ۵٪ در دمای ۶۵-۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱ دقیقه قرار داده شدند. سپس به منظور روان‌سازی سطح پوشش فسفات‌ها و افزایش مقاومت در برابر سایش، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در محلول سدیم استتارات، با pH=۸-۱۰ قرار داده شدند و سرانجام در دمای محیط خشک شدند. برای اندازه‌گیری وزن پوشش فسفات‌ها از روش زیر استفاده شد [۲۶]. نمونه‌های فسفات‌ها خشک و سپس توزین شدند. در مرحله بعد پوشش فسفات‌ها با غوطه‌وری در محلول کروم تری اکسید ۵٪ به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس، از روی فلز زمینه زدوده شد. سپس نمونه‌ها خشک و دوباره توزین شد. جرم پوشش فسفات‌ها بر واحد سطح با توجه به فرمول $(W_2 - W_1) / A$ محاسبه شد. W_1 وزن نمونه با پوشش فسفات‌ها، W_2 وزن نمونه پس از زدودن پوشش فسفات‌ها و A مساحت سطح نمونه را نشان می‌دهد.

به منظور بررسی اثر زمان غوطه‌وری بر ساختار و وزن پوشش، نمونه‌ها در زمان‌های (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ دقیقه) در حمام فسفات‌ها قرار داده شدند. نوع و ترکیب درصد اتم‌های تشکیل‌دهنده پوشش فسفات‌ها توسط آنالیز عنصری پرتو ایکس (EDS) (۱) مدل Seron A152300CE ساخت کشور کره جنوبی، و برای تعیین ساختار و جنس بلورهای پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (۲) مدل Philips x130 ساخت کشور هلند D8ADVANCE ساخت کشور آلمان استفاده شد. همچنین برای تعیین شکل و اندازه بلورها و ریخت شناسی سطح، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (۳) مدل Philips x130 ساخت کشور هلند استفاده شد. برای بررسی توانایی پوشش به دست آمده در کاهش ضریب اصطکاک، نمونه‌های پوشش داده شده تحت آزمون سایش (پین روی دیسک) (۴) قرار گرفتند. این آزمون‌ها در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، به مسافت ۴۵۰ متر، با سرعت خطی ۰/۱ متر بر ثانیه، شعاع ۱۵ میلی‌متر و نیروی عمودی ۲۴ نیوتن انجام گرفتند. مقاومت در برابر خوردگی پوشش فسفات‌ها کشش، توسط آزمون مه نمکی، با استناد به استاندارد ASTM B117 بررسی شد. مطابق با استاندارد بر روی نمونه خراش‌های قطری و متقاطع ایجاد شد. عمق خراش‌ها به گونه‌ای بود که سطح فولاد قابل دیدن باشد. در مرحله بعد نمونه‌ها با زاویه ۳۰ الی ۴۰ درجه نسبت به حالت عمود، درون محفظه دستگاه که دارای مه نمک به دست آمده از محلول آب نمک ۵٪، با pH حدود ۶/۵ الی ۷/۲ و دمای

(۱) Energy Dispersive X-ray

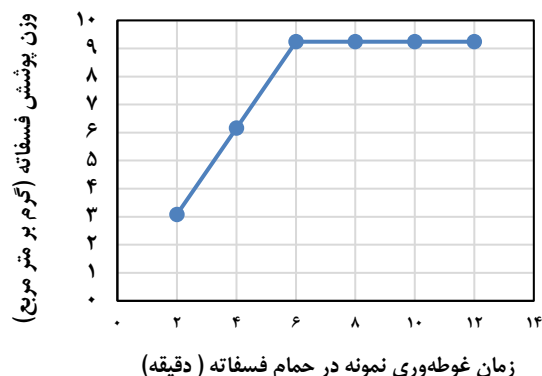
(۲) X-ray Diffraction

(۳) Scanning Electron Microscopy

(۴) Pin On Disk

قرار گرفت. چنانچه در شکل ۲ دیده می شود، پوشش تشکیل شده، دارای ساختاری فشرده، یکنواخت، دارای بلورهای سوزنی و ظریف می باشد. تراکم و ساختار ظریف بلورها، باعث افزایش سطح تماس و بهبود چسبندگی لایه صابونی روی سطح می شود [۳۰].

برای تعیین ضخامت پوشش های فسفات از تکنیک عکس برداری مقطعی^(۱) استفاده شد، ضخامت محاسبه شده ۶ میکرو متر می باشد. در شکل ۳ تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش فسفات نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودار تغییر وزن پوشش (گرم بر مترمربع) بر حسب زمان (دقیقه) غوطه‌وری نمونه در حمام فسفات

آزمون EDS

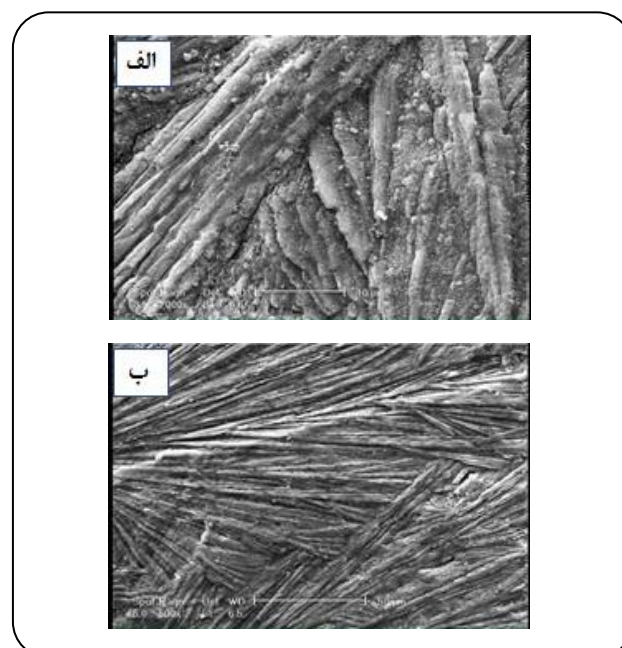
به منظور بررسی عنصرهای تشکیل دهنده پوشش فسفات از آزمون EDS (طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) استفاده شد. با توجه به داده‌های EDS (شکل ۴)، پوشش فسفات دارای عنصرهای اکسیژن، فسفر، آهن و روی می باشد. اندازه و نوع بلورها به مقدار آهن موجود در پوشش بستگی دارد. هرچه نسبت مقدار آهن به روی، بیش تر باشد، وزن پوشش کم تر، اندازه بلورها کوچک تر و تراکم آنها بیش تر است [۳۰، ۳۱].

آزمون XRD

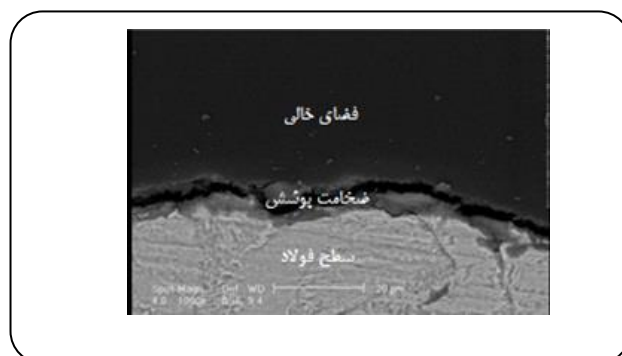
شکل ۵ نتیجه‌های آزمون XRD (پراش پرتو ایکس) پوشش را نشان می دهد. این نتیجه‌ها مبنی بر این است که، پوشش تشکیل شده دارای دو فاز هوپتیت $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ و فسفوفیلیت $(Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ است. با توجه به مقدار فسفوفیلیت [P] و هوپتیت [H] می توان ویژگی های بلورها را به عنوان تابعی از $100 \times \frac{[P]}{[P+H]}$ مورد بحث قرار داد. از آنجایی که فسفوفیلیت از نظر شیمیایی پایدارتر از هوپتیت است، در نتیجه هرچه درصد فاز فسفوفیلیت بیش تر باشد، کیفیت بلورها بالاتر بوده و دارای ساختار ریزتر و یکنواخت تر خواهند بود [۳۰، ۳۱]. با توجه به داده‌های EDS، میزان آهن موجود در ساختار پوشش به تقریب ۱/۶ برابر روی می باشد که این موضوع نشان دهنده حجم بالای فاز فسفوفیلیت نسبت به هوپتیت است [۳۲]. در نتیجه با توجه به این مسئله می توان دلیل یکنواختی، تراکم و کیفیت پوشش فسفات تشکیل شده را به غلظت بالای فاز فسفوفیلیت ارتباط داد.

آزمون سایش

نتیجه‌های به دست آمده از آزمون سایش (پین روی دیسک) برای قطعه‌های پوشش داده شده در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۲- نتیجه‌های آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، با بزرگ‌نمایی الف ۲۰۰۰ برابر، ب) ۵۰۰ برابر.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع پوشش فسفات کشش.

(۱) Cross Sectional SEM Imaging

مطابق با شکل ۴، در مسافت کم‌تر از ۱۵۰ متر، ضریب اصطکاک مربوط به فولاد فسفات‌شده صابونی (ج)، دارای کم‌ترین مقدار (به تقریب ۰/۱۵) می‌باشد و بعد از آن به ترتیب فولاد صابونی شده (د)، فولاد خام (الف) و فولاد فسفات‌شده (ب) دارای کم‌ترین ضریب اصطکاک می‌باشند. شایان توجه است که ضریب اصطکاک فولاد فسفات‌شده، از فولاد خام بیش‌تر است که این مسئله به دلیل زبر بودن سطح فولاد فسفات‌شده نسبت به فولاد خام می‌باشد. با صابونی کردن فولاد خام، ضریب اصطکاک تنها تا مسافت ۱۵۰ متر پایین بوده و سپس افزایش می‌یابد، علت افزایش ناگهانی ضریب اصطکاک از بین رفتن لایه صابونی است. در صورتی که فولاد فسفات‌شده صابونی، به علت واکنش شیمیایی بین صابون و پوشش، تا مسافت‌های بسیار زیادی می‌تواند ضریب اصطکاک پایین و پایداری داشته باشد. بنابراین اهمیت پوشش‌های فسفات‌شده در کاهش ضریب اصطکاک از طریق نمودارهای سایش مشخص می‌شود. این نمودارها نشان می‌دهد که، پوشش فسفات‌شده به تنهایی قادر به کم کردن ضریب اصطکاک و سایش نیست، بلکه بستری برای جذب فیزیکی و شیمیایی صابون است در صورتی که سطح فولاد تنها قادر به جذب فیزیکی صابون می‌باشد [۱۷-۱۴، ۱۳].

آزمون مهنکی

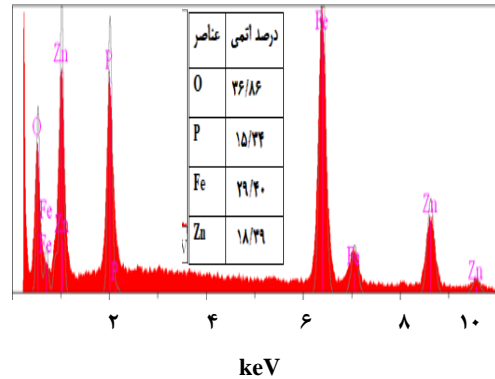
جدول ۲، میزان گسترش خوردگی بر روی نمونه‌ها پس از قرارگیری به مدت ۹۶ ساعت تحت آزمون مهنکی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، ترکیب‌های روی قابلیت حفاظت از فلزها را دارند [۲۳] و پوشش روی فسفات، با اعمال یک لایه عایق روی سطح، باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی می‌شود [۸، ۷، ۲۰].

نتیجه‌گیری

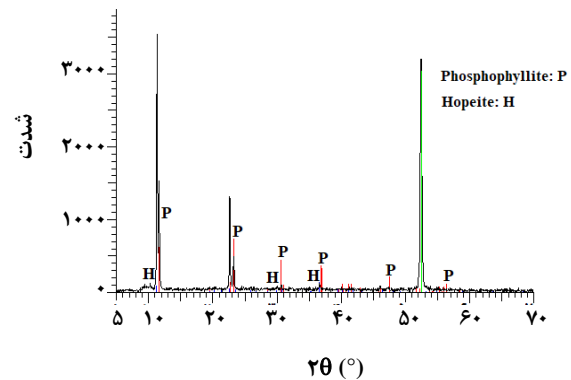
بلورهای سوزنی شکل پوشش فسفات‌شده کشش از فازهای فسفوفیلیت و هوپیت تشکیل شده‌اند. فاز غالب در این پوشش فسفوفیلیت است و می‌توان دلیل یکنواختی و تراکم پوشش‌های فسفات‌شده کشش را به حجم بالای فاز فسفوفیلیت نسبت داد. با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه در حمام فسفات‌شده، وزن پوشش نیز به صورت خطی افزایش یافت و بعد از یک مدت زمان خاص، تغییری در وزن پوشش مشاهده نشد. در حمام فسفات‌شده کشش، زمان بهینه غوطه‌وری نمونه، ۶ دقیقه تعیین شد که وزن

جدول ۲- نتیجه‌های آزمون خوردگی بعد از ۹۶ ساعت

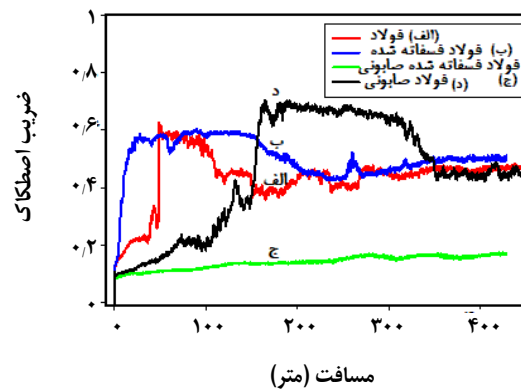
| نمونه | آغاز خوردگی | کاهش وزن (g) بعد از ۹۶ ساعت |
|-----------------|----------------|-----------------------------|
| نمونه فسفات‌شده | بعد از ۵۲ ساعت | -۰/۱۰۷ |
| نمونه شاهد | بعد از ۱۶ ساعت | -۰/۱۰۵۹ |



شکل ۴- نتیجه‌های آزمون EDS مربوط به پوشش فسفات‌شده کشش.



شکل ۵- طیف XRD مربوط به پوشش فسفات‌شده کشش.



شکل ۵- طیف XRD مربوط به پوشش فسفات‌شده کشش.

پوشش به‌دست آمده در این مدت ۹/۲۴ گرم بر متر مربع بود. از ۰/۶ تا حدود ۰/۱۵ کاهش داد. همچنین میزان مقاومت قطعه پوشش فسفات کشش همراه با لایه صابونی، ضریب اصطکاک را پوشش داده شده در برابر خوردگی، تا ۵۲ ساعت افزایش یافت.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۴

منابع

- [1] Freemann D.B., [Phosphating and Metal Pretreatment](#), Wood Head-Faulkner, Cambridge, (1986).
- [2] Li G.Y., Lian J.S., Niu L.Y., Jiang Z.H., [Growth of Zinc Phosphate Coatings on AZ91D Magnesium Alloy](#), *Surface and Coatings Technology*, **201**: 1814-1820 (2006).
- [3] Zhang S.L., Chen H. H., Zhang X. L., [The Growth of Zinc Phosphate Coatings on 6061-Al Alloy](#), *Surface and Coatings Technology*, **202**: 1674-1680 (2008).
- [4] Panossian Z., [Phosphating of Steel for Cold Forming Processes](#), *Encyclopedia of Tribology*, 2513-2523 (2013).
- [5] Sheng M., Wang Y., Zhong Q., Wu H., Zhou Q., Lin H., [The Effects of Nano-SiO₂ Additive on the Zinc Phosphating of Carbon Steel](#), *Surface and Coatings Technology*, **205**: 3455-3460 (2011).
- [6] Wolpers M., Angeli J., [Activation of Galvanized Steel Surfaces Before Zinc Phosphating–XPS and GDOES Investigation](#), *Applied Surface Science*, **179**: 281-291 (2001).
- [7] Ashassi-Sorkhabi H., Seifzadeh D and Harrafi H., [Phosphatation of Iron Powder Metallurgical Samples for Corrosion Protection](#), *Journal of the Indian Chemical Society*, **4**: 72-77 (2007).
- [8] Phuong N. V., Moon S., Chang D., Lee K. H., [Effect of Microstructure on the Zinc Phosphate Conversion Coatings on Magnesium Alloy AZ91](#), *Applied Surface Science*, **264**: 70-78 (2013).
- [9] Lorin G., [“Phosphating of Metals”](#), Finishing Publications Ltd, London (1974).
- [10] Akhtar A.S., Wong K.C., Mitchell K. A.R., [The Effect of pH and Role of Ni²⁺ in Zinc Phosphating of 2024-Al Alloy. Part I: Macroscopic Studies with XPS and SEM](#), *Applied Surface Science*, **253**: 493–501 (2006).
- [11] Abdalla K., Rahmat A., Azizan A., [Effect of Copper \(II\) Acetate Pretreatment on Zinc Phosphate Coating Morphology and Corrosion Resistance](#), *Journal of Coatings Technology and Research*, **10**: 133–139 (2013).
- [12] Sadawy M., Nooman M and Elsharkawy E., [Formation and Characterization of Zinc Phosphate Coating on Reinforcing Steel Rebars](#), *Journal of Materials Science and Engineering A*, **3**: 481-487 (2013).
- [13] Farias M. C. M., Santosb C. A. L., Panossianb Z., Sinatoraa A., [Friction Behavior of Lubricated Zinc Phosphate Coatings](#), *Wear*, **266**: 873–877 (2009).
- [14] Oei H. Y., [“Adhesion Strength of Phosphate Coatings in Cold Forming Proceedings”](#), *The 2nd International Conference of Technology of Plasticity, Springer-Verlag, Stuttgart*, **2**: 893-899 (1987).

- [15] Bricout J. P., Adjerdj S., Hivart P., Oudin J., "General Characterization of Phosphate/Stearate Coatings: Seizure Resistance and Conductivity Measurement", *Proceedings of the 9th International Cold Forging Congress*, UK, 147-153 (1995).
- [16] Lazzarotto L., Marechal C., Dubar L., Dubois A., Oudin J., *The Effects of Processing Bath Parameters on the Quality and Performance of Zinc Phosphate Stearate Coatings*, *Surface and Coatings Technology*, **122**: 94-100 (1999).
- [17] Bricout J.P., Hivart P., Oudin J., Ravalard Y., *New Testing Procedure of Zinc Phosphate Coatings Involved in Cold Forging of Cylindrical Steel Billets*, *Journal of Materials Processing Technology*, **24**: 3-12 (1990).
- [18] Hivart P., Bricout J., *Influence of Cleaning Pretreatments on Tribological Properties of Zinc Phosphated Steels*, *Industrial Lubrication and Tribology*, **55**: 90-96 (2003).
- [19] Rausch W., *The Phosphating of Metals*, Finishing publications Ltd, England, (1990).
- [20] Ramezanzadeh B., Vakili H., Amini R., *The Effects of Addition of Poly (vinyl) Alcohol (PVA) as a Green Corrosion Inhibitor to the Phosphate Conversion Coating on the Anticorrosion and Adhesion Properties of the Epoxy Coating on the Steel Substrate*, *Applied Surface Science*, **327**: 174-18 (2015).
- [21] Díaza B., Freireb L., Mojíoa M., Nóvoaa X.R., *Effect of Carbon on the Corrosion and Wear Performance of Zn-Phosphate Layers*, *Electrochimica Acta*, **202**: 299-309 (2016).
- [22] Xie Y., Chen M., Xie D., Zhong L., Zhang X., *A Fast, Low Temperature Zinc Phosphate Coating on Steel Accelerated by Graphene Oxide*, *Corrosion Science*, **128**: 1-8 (2017).
- [23] Burokas V., Martugien A., Bikulcius G., *The Influence of Hexametaphosphate on Formation of Zinc Phosphate Coatings for Deep Drawing of Steel Tubes*, *Surface and Coatings Technology*, **102**: 233-236 (1998).
- [24] Sinatora A., Tschiptschin A. P., *Propriedade de Superfície de Filmes e Camadas*, *Metalurgia and Materiais*, **60**: 164-166 (2004).
- [25] Garietya M., Ngaileb G., Altan T., *Evaluation of New Cold Forging Lubricants without Zinc Phosphate Precoat*, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, **47**: 673-681 (2007).
- [26] Abdalla K., Rahmat A., Azizan A., *Influence of Activation Treatment with Nickel Acetate on the Zinc Phosphate Coating Formation and Corrosion Resistance*, *Materials and Corrosion*, **64**: 977-981 (2013).
- [27] ASTM Standard B117-11, *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*, (2011).
- [28] Asadia V., Danaeea I., Eskandaria H., *The Effect of Immersion Time and Immersion Temperature on the Corrosion Behavior of Zinc Phosphate Conversion Coatings on Carbon Steel*, *Materials Research*, **18**: 706-713 (2015).
- [29] Phuong N. V., Lee K., Chang D., Kim M., Lee S., Moon S., *Zinc Phosphate Conversion Coatings on Magnesium Alloys: A Review*, *Met. Mater. Int.*, **19**: 273-281 (2013).

- [30] Zayedu M. A., Nour El-Dien F.A and Hassan A. I, [Effect of Chemical Composition of Zinc Phosphating Solution on Phosphate Coating Properties](#), *Egypt. J. Chem*, **52**: 699-709 (2009)
- [31] Noboru S., [Effects of Heavy Metal Additions and Crystal Modification on the Zinc Phosphating of Electroplated Steel Sheet](#), *Surface & Coatings Technology*, **30**: 171 – 181 (1987).
- [32] Fang F., Jiang J., Tan S., Ma A., Jiang J., [Characteristics of a Fast Low-Temperature Zinc Phosphating Coating Accelerated by an Eco-Friendly Hydroxylamine Sulfate](#), *Surface & Coatings Technology*, **204**: 2381–2385 (2010).

[۳۳] خانی، وجیهه؛ شریفی، لیلا؛ پیامی، آرش؛ کوهانی، حسین؛ میرحسینی، سید حسین؛ تهیه نانوپودر روی اکسید به روش سوختن ژل و استفاده از آن در ساخت پوشش های مقاوم به خوردگی کامپوزیتی پلیمر/ روی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲)۳۴: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۴).