

بررسی اثر زمان پوشش‌دهی بر خواص پوشش الکتروفسفاته دوکاتیونی روی - نیکل

قاسم براتی دربند^{۱*}، عبدالله افشار^۲

^۱ کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.
^۲ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

* نویسنده مسئول: qbdarband@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۱

چکیده

در این تحقیق، پوشش الکتروفسفاته دوکاتیونی روی نیکل بر روی زیرلایه فولاد گالوانیزه اعمال شد. مورفولوژی، مقاومت به خوردگی و تخلخل پوشش به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و روش الکتروشیمیایی مشخصه یابی گردید و پوشش فسفاته دوکاتیونی روی - نیکل در زمان‌های مختلف با استفاده از روش الکتروشیمیایی کاتدی بر روی زیرلایه فولاد گالوانیزه اعمال گردید. از زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه جهت پوشش‌دهی استفاده شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با استفاده از روش الکتروشیمیایی کاتدی و در دمای پایین می‌توان به پوششی با مقاومت به خوردگی خوب و مورفولوژی مناسب دست یافت. هم‌چنین نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی نشان داد در زمان ۱۰ دقیقه فقط جزایر کوچکی از کریستال‌های پوشش فسفاته تشکیل می‌شوند که این امر موجب افزایش تخلخل و کاهش مقاومت به خوردگی می‌گردد. هم‌چنین در زمان ۴۰ دقیقه، رشد بیش از حد کریستال‌های پوشش فسفاته موجب افزایش تخلخل می‌شود که این امر موجب افزایش چگالی جریان خوردگی از ۰/۶۸ در ۲۰ دقیقه به ۲/۵۴ میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع در ۴۰ دقیقه می‌شود. علاوه بر این مکانیزم ایجاد پوشش الکتروفسفاته دوکاتیونی روی - نیکل نیز در این مقاله با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی و میکروسکوپی بررسی گردید.

کلمات کلیدی: الکتروفسفاته کاری، فسفاته کاری دوکاتیونی روی - نیکل، مقاومت به خوردگی، فولاد گالوانیزه؛

The Effect of Electrophosphating Time on Zn-Ni Phosphate Coating Properties

G. Barati Darband ^{1*}, A. Afshar ²

¹ M.Sc. Student of Corrosion and Protection of Materials, Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

² Professor of Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

* Corresponding Author: qbdarband@yahoo.com

Submission: 2016, 05, 09 Acceptance: 2017, 01, 30

Abstract

In this study, Zinc-Nickel electrophosphate coating was applied on galvanized steel. microstructure, corrosion resistance and porosity of coating were characterized using scanning electron microscopy, polarization test and electrochemical method respectively, Zn-Ni electrophosphate coating was applied on galvanized steel substrate using cathodic electrochemical method at different operation times, the result of this study indicated that, by using cathodic electrochemical method, coating with the desired properties can be obtained at low temperature bath. Result of microscopic study indicated that, in low operation time, the surface of the substrate not fully covered by phosphate crystals, consequently, coating with poor corrosion resistance can be obtained, also at the high operation time, excessive growth of phosphate crystals leads to high porosity in the coating. Therefore, by increasing the operation time from 20 min to 40 min the corrosion current density increase from $0.68\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $2.54\mu\text{A}/\text{cm}^2$ consequently, the optimized time for obtaining the coating with desired properties is 20 minutes. Also the deposition mechanism of Zn-Ni electrophosphate coating was investigated in this study.

Keywords: Electrophosphating, Zn-Ni phosphating, Corrosion resistance, Galvanized steel;

۱- مقدمه

فسفاته کاری یکی از پرکاربردترین فرآیندهایی است که به عنوان عملیات سطحی نهایی و یا پیش عملیات روی آلیاژهای آهنی و غیر آهنی انجام میشود. با توجه به اقتصادی بودن، سرعت ایجاد بالا، مقاومت به خوردگی خوب، مقاومت سایشی مطلوب، خواص چسبندگی و روان کاری بسیار بالا و تنوع این نوع پوشش‌ها نقش مهمی در صنایع از جمله خودروسازی دارند [۱، ۲، ۳ و ۴] بسیاری از حمام‌های فسفاته که در منابع گزارش شده است نیاز به دمای عملیاتی بالا دارند، عیب اصلی این حمام‌ها نیاز به انرژی زیاد است که یکی از بحران‌های موجود در جهان است. علاوه بر این، استفاده و نگهداری از کویل‌های گرمایی به علت تشکیل رسوب در آنها دشوار می‌باشد، که این امر منجر به گرم شدن نامطلوب حمام شده و نیاز به تعویض کویل‌ها افزایش می‌یابد. مشکل دیگر زیاد گرم شدن محلول حمام می‌باشد. که موجب تبدیل سریع فسفات اولیه به فسفات ثالث می‌شود و در نتیجه سبب افزایش اسیدیته آزاد حمام و تاخیر در رسوب پوشش فسفاته می‌گردد [۵ و ۶]. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکلات، استفاده از حمام‌های دما پایین می‌باشد. اما فرآیند فسفاته کاری دما پایین خیلی آهسته است و باید با روش‌هایی سرعت پوشش‌دهی افزایش یابد. با استفاده از روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی و مکانیکی می‌توان سرعت فرآیند فسفاته کاری را افزایش داد اما هر کدام از این روش‌ها دارای معایب و اثرات زیان بخشی هستند [۷]. در حمام‌های دما پایین در بسیاری از مواقع از نیترات‌ها به عنوان شتاب‌دهنده استفاده می‌شود، اما مقدار زیادی نیترات برای افزایش سرعت رسوب‌گذاری فسفاته مورد نیاز است. علاوه بر این نیترات‌ها به عنوان مواد سمی دسته‌بندی شده‌اند پس بنابراین استفاده از نیترات‌ها به عنوان شتاب‌دهنده‌ها میتواند اثرات مضر بر محیط زیست گذارد. پیشرفت‌های اخیر بکارگیری روش‌های الکتروشیمیایی را برای انجام عملیات فسفاته ممکن ساخته است [۸ و ۹] این کار با هدف دستیابی به لایه‌های ضخیم تر فسفاته در دمای کمتر و زمان کمتر انجام می‌گیرد. از آنجا که عبور جریان الکتروسیسته در این نوع فرآیند به عنوان شتاب‌دهنده عمل می‌کند، میتوان با بکارگیری جریان الکتریکی از به کار بردن شتاب‌دهنده‌های شیمیایی صرف نظر کرد، که به این ترتیب این روش از لحاظ زیست محیطی نیز آلاینده‌گی کمتری دارد [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. به صورت کلی فرآیند الکتروفسفاته کاری به دو صورت الکتروفسفاته کاری آندی و الکتروفسفاته کاری کاتدی قابل انجام می‌باشد. بر طبق مطالعات اخیر ما با استفاده از فرآیند الکتروفسفاته کاری کاتدی پوششی متراکم با مقاومت به خوردگی

بیشتر نسبت به پوشش الکتروفسفاته آندی به دست می‌آید. پس در این مطالعه از روش الکتروفسفاته کاری کاتدی که در آن نمونه مورد نظر به صورت کاتد قرار داده می‌شود استفاده شد [۱۳].

حضور یون‌های مختلف در حمام الکتروفسفاته کاری موجب تغییر در خواص حاصل از پوشش ایجاد شده می‌گردد. از جمله این یون‌ها یون نیکل می‌باشد. حضور یون نیکل در حمام فسفاته کاری موجب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. به طور کلی دلیل این امر این است که یون‌های نیکل در پوشش به عنوان مکان‌های جوانه‌زا عمل می‌کنند و موجب کاهش اندازه دانه پوشش‌های فسفاته و بهبود مقاومت به خوردگی می‌شوند. دلیل دیگر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های فسفاته در اثر حضور یون‌های نیکل، تشکیل آلیاژ غنی از نیکل در انتهای حفره‌ها می‌باشد. از دیگر مزایای پوشش فسفاته روی - نیکل دمای پایین فرآیند نسبت به فسفاته کاری روی و روی - منگنز می‌باشد. و این امر باعث می‌شود تا انرژی کمتری در حین عملیات فسفاته کاری مصرف شود. افزودن یون نیکل باعث می‌شود که تخلخل پوشش کاهش یابد [۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۱۷].

تحقیقات کمی در مورد اعمال روش‌های الکتروشیمیایی در فسفاته کاری فلزات انجام شده است که این تحقیقات در مورد کاربرد روش‌های الکتروشیمیایی در حمام‌های تک کاتیونی بوده است. نارایانان^۱ و همکاران [۱۰]، کویت‌ها^۲ و همکارانش [۱۱] و جگانات‌ها^۳ و همکارانش [۷] پوشش الکتروفسفاته تک کاتیونی روی را اعمال کردند و خواص پوشش را بررسی کردند. ولی بررسی خواص پوشش‌های الکتروفسفاته دوکاتیونی صورت نگرفته است. عوامل زیادی از قبیل زمان فرآیند، pH حمام، دمای حمام و افزودنی‌های مختلف بر خواص پوشش تاثیر گذار هستند. هم‌چنین بررسی مکانیزم ایجاد پوشش الکتروفسفاته دو کاتیونی در هیچ پژوهشی مشاهده نشده است. هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر زمان پوشش‌دهی بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی پوشش الکتروفسفاته دو کاتیونی روی - نیکل بر روی فولاد گالوانیزه و هم‌چنین بررسی مکانیزم ایجاد این پوشش می‌باشد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- فلز پایه

جهت اعمال پوشش الکتروفسفاته دو کاتیونی روی - نیکل از ورق فولاد گالوانیزه به‌عنوان زیرلایه استفاده گردید. ضخامت پوشش گالوانیزه ۱۰ میکرو متر بود. جهت اعمال پوشش و بررسی رفتار الکتروشیمیایی و مطالعات میکروسکوپی نمونه‌هایی با ابعاد $20 \times 20 \times 5$ mm³ انتخاب شدند.

۲-۲- آماده سازی سطح زیرلایه

در ابتدا نمونه‌ها به مدت ۱۲ دقیقه توسط استن و به صورت التراسونیک چربی‌گیری شدند و سپس با آب مقطر در دمای محیط شستشو و سپس توسط هوای گرم خشک شدند. جهت اسیدشویی، نمونه‌ها به مدت ۲۰ ثانیه در اسید سولفوریک ۴٪ اسید شویی شدند و آنها با آب مقطر شسته شده و سپس با دمش هوای گرم خشک شدند. پس از اسید شویی و قبل از پوشش‌دهی، فعال‌سازی سطح صورت گرفت، عملیات فعال‌سازی سطح شامل غوطه‌وری نمونه‌ها درون محلولی حاوی یک گرم در لیتر فسفات تیتانیم به مدت ۶۰ ثانیه بود این ماده با ایجاد سوسپانسیونی از ذرات معلق در آب مقطر با قرارگیری در سطح نمونه محل‌های جوانه‌زنی کریستال‌های فسفات رو افزایش می‌دهد و باعث ریزتر شدن کریستال‌های پوشش می‌گردد [۱۸] و نمونه‌ها بعد از خروج از محلول فعال ساز و قبل از خشک شدن وارد حمام الکتروفسفاته کاری شدند.

۲-۳- عملیات پوشش‌دهی

ترکیب شیمیایی و شرایط کاری جهت اعمال پوشش الکتروفسفاته در جدول ۱ ارائه شده است. پوشش‌دهی توسط روش الکتروشیمیایی کاتدی انجام شد و از دو آند فولاد زنگ نزن جهت تکمیل مدار استفاده گردید. شماتیکی از سل به کار رفته جهت اعمال پوشش در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-۴- تشخیصه یابی پوشش ایجاد شده

جهت بررسی ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش‌های ایجاد شده و آنالیز نقطه‌ای (EDAX) از میکروسکوپ الکترونی روبشی

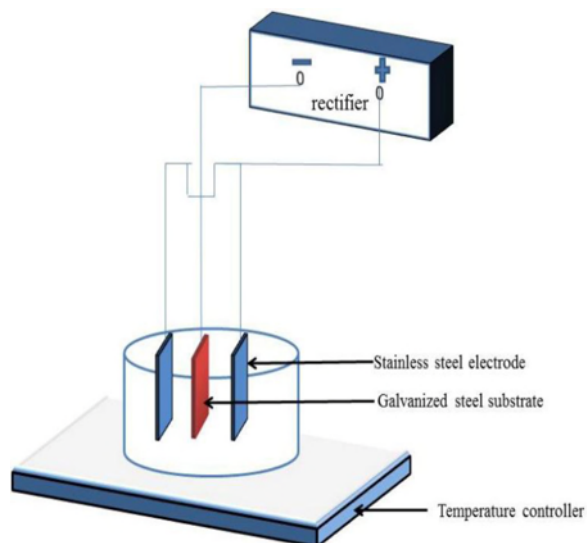
استفاده گردید. جهت اندازه‌گیری ضخامت پوشش الکتروفسفاته ایجاد شده از دستگاه Fisher مدل Mp30 استفاده شد. جهت نیل به این مقصود، ضخامت ۷ نقطه از پوشش الکتروفسفاته ضخامت سنجی شد و سپس متوسط به عنوان ضخامت پوشش گزارش شد. ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده در محلول ۳/۵ درصد NaCl توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G صورت گرفت. جهت انجام این آزمایش از سل سه الکترودی که در آن الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و ۲۱ cm از سطح نمونه به عنوان الکتروود کاری در معرض محلول ۳/۵٪ سدیم کلرید قرار گرفت. از ورقه فولادی زنگ‌نزن ۳۱۶ نیز به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. قبل از شروع آزمایش، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در محلول قرار گرفته و پس از آن آزمایش‌ها انجام شده اند، منحنی‌های پلاریزاسیون در دامنه ۳۰۰- تا +۳۰۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت رویش ۱ mv/sec رسم گردیدند. برای بدست آوردن پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی منحنی‌های پلاریزاسیون از روش پلاریزاسیون خطی و جهت محاسبه میزان تخلخل نیز از روش الکتروشیمیایی استفاده گردید. در این روش تخلخل پوشش‌های فسفات با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌گردد.

$$p = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{-(\Delta E_{corr}/\beta_a)} \quad (1)$$

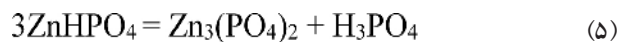
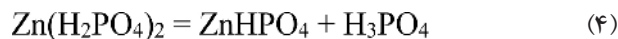
که در آن p تخلخل پوشش بر حسب درصد می‌باشد. R_{ps} مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه، R_p مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه پوشش داده شده می‌باشد. ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل خوردگی

جدول ۱- شرایط کاری و ترکیب شیمیایی حمام مورد استفاده برای الکتروفسفاته کاری روی - نیکل

مقدار	شرایط الکتروفسفاته کاری
11 (ml/lit)	H ₃ PO ₄
۲/۰۴ (g/lit)	ZnO
۰/۳ (g/lit)	NaF
۱ (g/lit)	Ni(NO ₃) ₂
۱/۸	pH
۴۵ (°C)	دما
۲۰ (mA/cm ²)	دانشیته جریان
۱۴۰-۳۰-۲۰-۱۰ (min)	زمان



شکل ۱- شماتیکی از سل مورد استفاده جهت اعمال پوشش.



با افزایش زمان پوشش‌دهی احیایی روی و نیکل و یون‌های هیدروژن رخ می‌دهد. مشاهده شدن حباب‌های هیدروژن در کل زمان پوشش‌دهی در پوشش می‌باشد. زیرا هیدروژن می‌تواند از مکان‌های فلزی که رسا نا هستند احیا شود. به دلیل ماهیت غیر رسا نا بودن کریستال‌های فسفات‌ه، اعتقاد بر این است که رسوب روی و نیکل می‌توانند به صورت کانال‌هایی که توسط کریستال‌های فسفات‌ه روی و نیکل احاطه شده‌اند ادامه یابد [۵ و ۶] دلیل این امر این است که فسفات‌ه‌های روی و نیکل به صورت غیر رسا نا می‌باشند و چون رسوب یون‌های روی و نیکل باید بر روی یک سطح رسا نا رخ دهد پس یون‌های روی و نیکل بر روی رسوب روی و نیکلی که قبلا بر روی سطح احیا شده‌اند رخ می‌دهد. نتیجه کلی این امر این است که رسوب روی و نیکل به صورت کانال‌هایی بین کریستال‌های فسفات‌ه روی و نیکل رخ می‌دهد (مرحله سوم). در نتیجه مکانیزم ارائه شده پوشش الکتروفسفات‌ه روی - نیکل ایجاد شده از طریق روش الکتروشیمیایی کاتدی، پوشش فسفات‌ه کامپوزیتی روی - نیکل - فسفات‌ه روی و فسفات‌ه نیکل می‌باشد. بر پایه مکانیزم ارائه شده یک مدل برای فهم بهتر مکانیزم ایجاد پوشش در شکل ۲ ارائه شده است.

۳-۲- ترکیب شیمیایی، ساختار و مورفولوژی پوشش

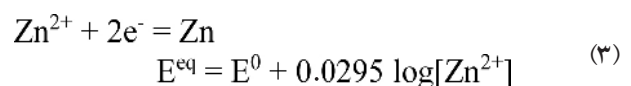
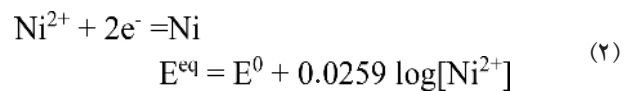
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی، در پوشش ایجاد شده در زمان ۱۰ دقیقه فقط جزایر کوچکی از کریستال‌های پوشش الکتروفسفات‌ه ایجاد شده‌اند که این جزایر به صورت کامل سطح را نپوشانده‌اند. علت این موضوع را می‌توان در مکانیزم ایجاد این پوشش جستجو کرد همان‌طور که بیان شد مکانیزم ایجاد پوشش بدین صورت می‌باشد که ابتدا یک لایه نازک از روی و نیکل بر روی سطح پوشش ایجاد می‌شود و سپس با احیای هیدروژن در سطح فلز pH فصل مشترک بالا رفته و فسفات‌ه اولیه به فسفات‌ه ثانویه تبدیل شده و بر روی سطح رسوب می‌کند. در حین الکتروفسفات‌ه کاری مشاهده می‌شود که در ابتدا هیچ تغییر رنگی بر روی سطح نمونه رخ نداده ولیکن پس از گذشت تقریباً ۵ دقیقه، رنگ سطح نمونه تغییر کرده و سیاه می‌شود. قبل از زمان تغییر

بین زیرلایه و زیرلایه پوشش داده شده و β_a شیب آندی زیرلایه می‌باشد [۱۹ و ۲۰]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مکانیزم ایجاد پوشش

مکانیزم ایجاد پوشش الکتروفسفات‌ه روی - نیکل با استفاده از روش الکتروشیمیایی کاتدی را به سه مرحله می‌توان تقسیم نمود. حمام الکتروفسفات‌ه کاری شامل یون‌های Zn^{2+} و Ni^{2+} و یون‌های فسفات‌ه می‌باشد. پتانسیل‌های احیایی تعادلی یون‌های روی و نیکل به صورت زیر می‌باشد.



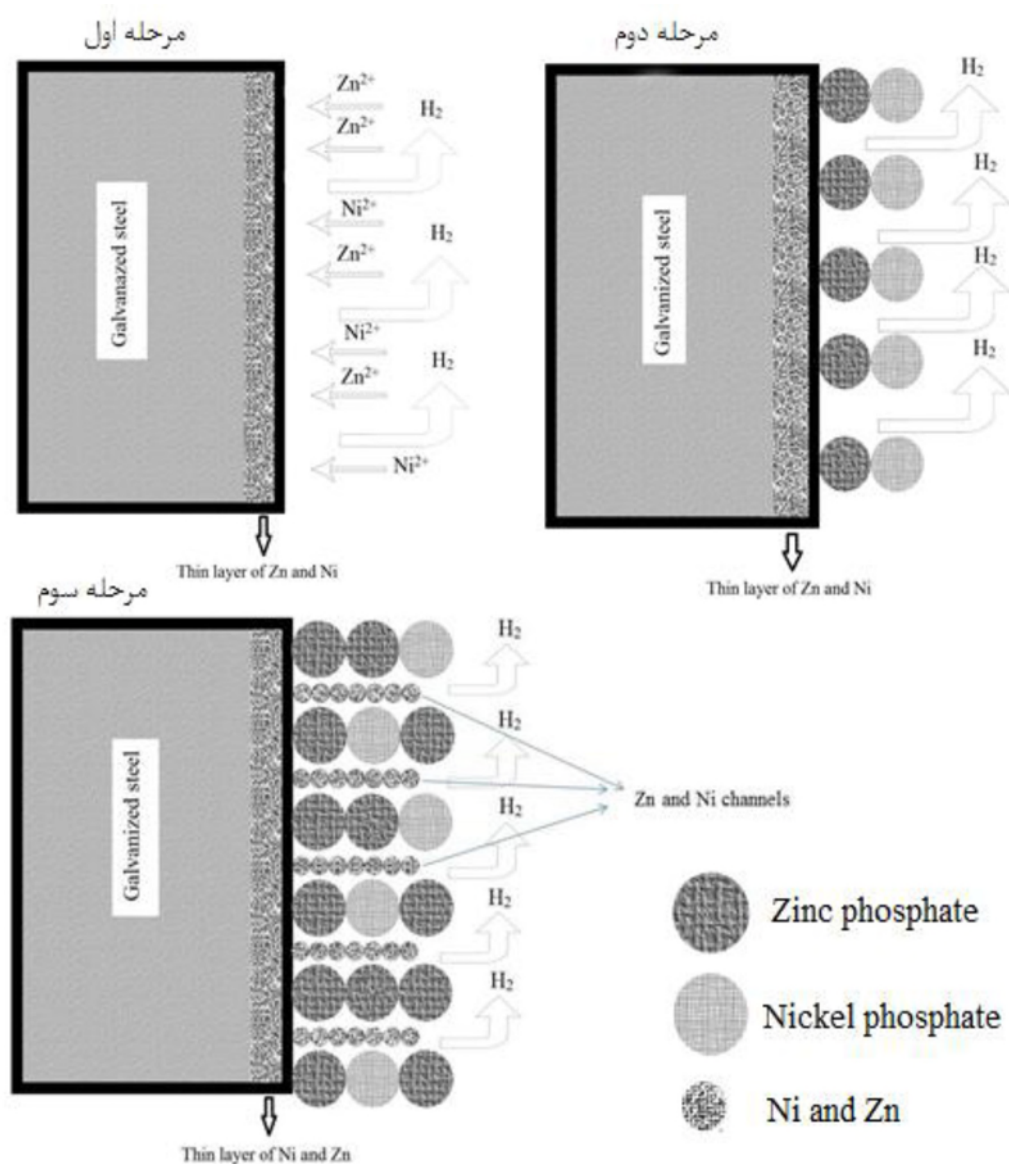
که در آن E^{eq} پتانسیل تعادلی احیایی می‌باشد که آن را می‌توان از معادله نرنست به دست آورد. E^0 پتانسیل استاندارد می‌باشد که به ترتیب برای روی و نیکل -0.763 و -0.230 ولت نسبت به پتانسیل هیدروژن می‌باشد. از آنجایی که اعمال جریان کاتدی یک نیروی محرکه برای احیاء یون‌های روی و نیکل می‌باشد، به محض اعمال جریان، پتانسیل سطح الکتروود کاری به سمت مقادیر منفی پلازیه می‌گردد و یون‌های روی و نیکل به صورت موازی بر روی سطح الکتروود احیا می‌گردند و یک لایه نازک از روی و نیکل بر روی سطح زیرلایه تشکیل می‌گردد. در حین احیاء یون‌های روی و نیکل احیاء هیدروژن نیز بر روی سطح زیرلایه رخ می‌دهد.

احیاء هم‌زمان یون‌های هیدروژن بر روی سطح فلز در مرحله اول پوشش‌دهی موجب افزایش pH بین فصل مشترک زیرلایه و الکتروود می‌گردد، افزایش pH بین زیرلایه و الکتروود موجب تبدیل فسفات‌ه اولیه به فسفات‌ه ثانویه می‌گردد. به صورت کلی فسفات‌ه اولیه درون محلول اسیدی حلال و فسفات‌ه ثانویه غیرحلال می‌باشد و ترکیب شیمیایی فسفات‌ه اولیه به صورت $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ و ترکیب شیمیایی فسفات‌ه ثانویه به صورت $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ می‌باشد. پس با تبدیل فسفات‌ه اولیه به فسفات‌ه ثانویه در اثر افزایش pH، فسفات‌ه‌های غیرفلزی روی و نیکل بر روی سطح زیرلایه که قبلا با لایه‌ای از روی و نیکل پوشیده شده است، رسوب می‌کنند (مرحله دوم). احیاء روی و نیکل نیز در این مرحله رخ می‌دهد اما واکنش‌های اصلی این مرحله به صورت زیر می‌باشند.

یکنواخت و متراکم ایجاد شده است به طوری که با افزایش زمان پوشش‌دهی کریستال‌های پوشش فسفات‌ه رشد کرده و در مدت زمان ۴۰ دقیقه اندازه کریستال‌های پوشش بسیار بزرگ شده‌اند و با افزایش اندازه کریستال‌های پوشش فسفات‌ه، فواصل بین کریستالی رشد کرده که این امر موجب افزایش مقدار تخلخل پوشش می‌گردد.

در شکل ۴ تصویر آنالیز EDS از پوشش الکتروفسفات‌ه ایجاد شده نشان داده شده است. حضور عناصر روی، نیکل، فسفر و اکسیژن در پوشش موید تشکیل کریستال‌های فسفات‌ه روی و نیکل می‌باشد. هم‌چنین روی و نیکل به صورت عنصری می‌توانند در پوشش ایجاد شوند. زیرا در روش الکتروشیمیایی کاتدی پتانسیل سطح نمونه به

رنگ سطح، احیا یون‌های روی، نیکل و هیدروژن صورت گرفته است (مرحله اول). پس از گذشت زمان ۵ دقیقه، شرایط برای تبدیل فسفات‌ه اولیه به ثانویه مهیا می‌شود و فسفات‌ه اولیه که محلول است به فسفات‌ه ثانویه تبدیل شده و بر روی سطح نمونه رسوب می‌کند. پس می‌توان نتیجه گرفت در نمونه پوشش داده شده به مدت ۱۰ دقیقه، کسر بزرگی از زمان پوشش‌دهی در مرحله اول گذرانده شده است که در آن احیا یون‌های روی و نیکل صورت می‌گیرد و در نتیجه کریستال‌های پوشش فسفات‌ه به مقدار کمی تشکیل شده و سطح نمونه را به صورت کامل نمی‌پوشانند. در مدت زمان ۲۰ دقیقه سطح کاملاً توسط کریستال‌های پوشش فسفات‌ه پوشیده شده است و پوششی

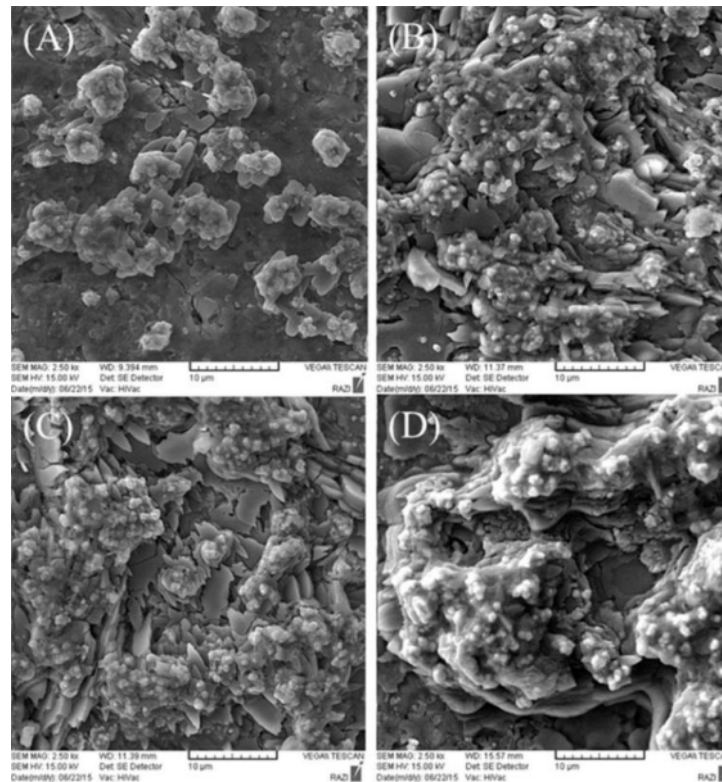


شکل ۲- شماتیکی از مکانیزم تشکیل پوشش الکتروفسفات‌ه دو کاتیونی روی - نیکل.

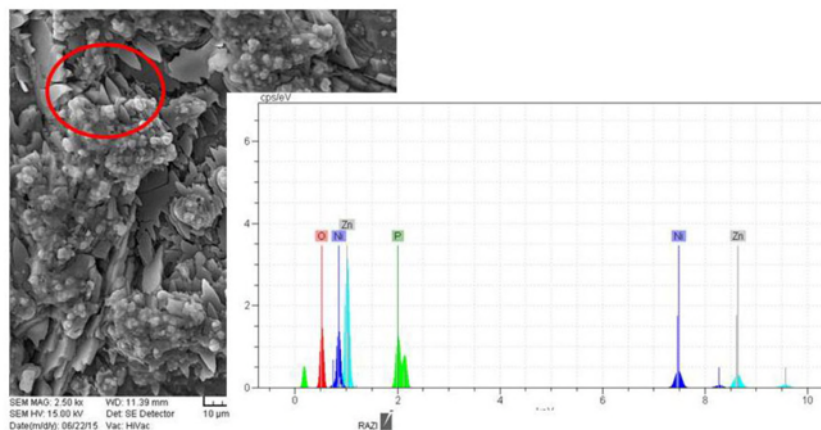
۳-۳- بررسی تخلخل پوشش

نتایج حاصل از محاسبات تخلخل پوشش در زمان‌های مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد در زمان ۱۰ دقیقه و ۴۰ دقیقه مقدار تخلخل پوشش بیشتر می‌باشد که این نتایج در تطابق با تصاویر حاصل

سمت مقادیر کاتدی پلاریزه می‌گردد که نیروی محرکه‌ای جهت احیا یون‌های روی و نیکل به صورت عنصری می‌باشد. بنابراین پوشش فسفاته روی - نیکل ایجاد شده به روش الکتروشیمیایی کاتدی را می‌توان به صورت پوشش فسفاته کامپوزیتی روی - نیکل نامگذاری کرد.



شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پوشش ایجاد شده در زمان‌ها مختلف (A) ۱۰ دقیقه، (B) ۲۰ دقیقه، (C) ۳۰ دقیقه و (D) ۴۰ دقیقه.



عنصر	روی	نیکل	فسفر	اکسیژن
درصد وزنی	40.97	21.38	10.17	27.49

شکل ۴ - آنالیز EDS از نمونه پوشش داده شده.

با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌های خوردگی مقاومت به خوردگی پوشش ایجاد شده در زمانهای ۱۰ و ۴۰ دقیقه کمتر از مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های ۲۰ دقیقه و ۳۰ دقیقه می‌باشند. با توجه به جدول ۳، مشاهده می‌شود که پتانسیل خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های ۲۰ و ۳۰ دقیقه مثبت‌تر از پتانسیل خوردگی پوشش‌های دیگر می‌باشد و با استفاده از این جدول می‌توان استدلال کرد که تمایل به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در زمان ۲۰ و ۳۰ دقیقه نیز کمتر از پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های ۱۰ و ۴۰ دقیقه می‌باشد و پایداری پوشش‌های ایجاد شده در زمان ۲۰ و ۳۰ دقیقه بیشتر است. یکی از عوامل موثر بر رفتار مقاومت به خوردگی پوشش‌ها،

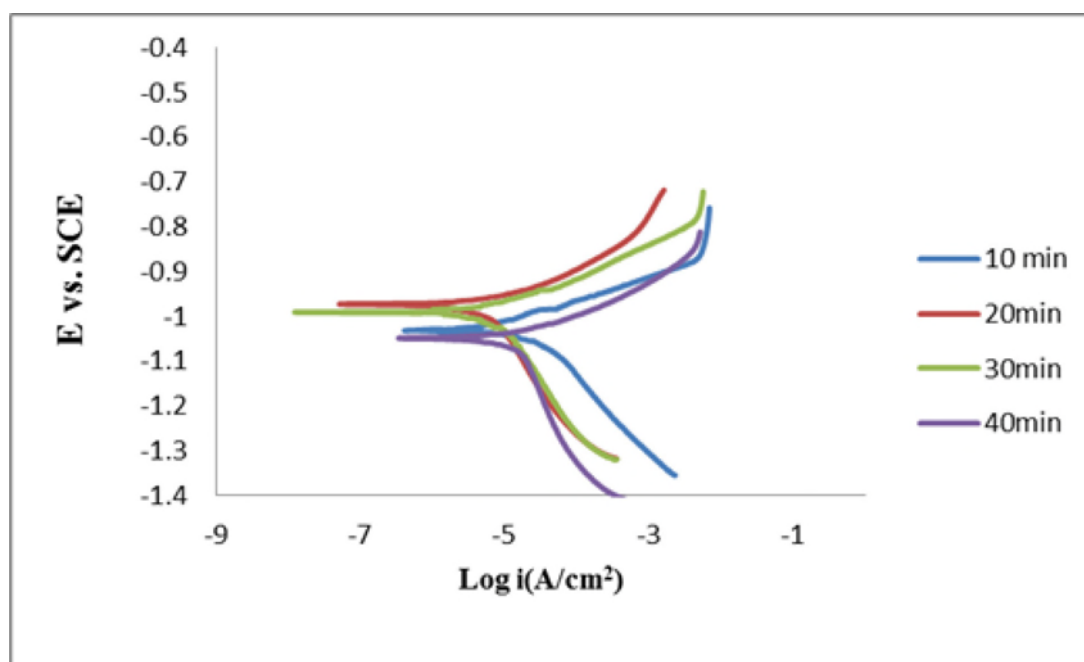
از میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشند. در زمان‌های پوشش‌دهی بیشتر رشد بیش از حد کریستال‌های پوشش فسفاته موجب ایجاد تخلخل‌ها در سطح پوشش گردیده است. که این تخلخل‌های ایجاد شده می‌تواند بر مقاومت به خوردگی و سایر خواص پوشش تاثیرگذار باشد که این مبحث در بخش بعدی ذکر خواهد شد.

۳-۴- بررسی رفتار خوردگی

منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده اند. هم‌چنین پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی این منحنی‌ها با استفاده از روش پلاریزاسیون خطی محاسبه گردیده و نتایج حاصل در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۲ - میزان تخلخل پوشش در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی

زمان (دقیقه)	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
تخلخل (درصد)	۰/۶۵	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۷۲



شکل ۵ ت منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های مختلف.

جدول ۳ - نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون

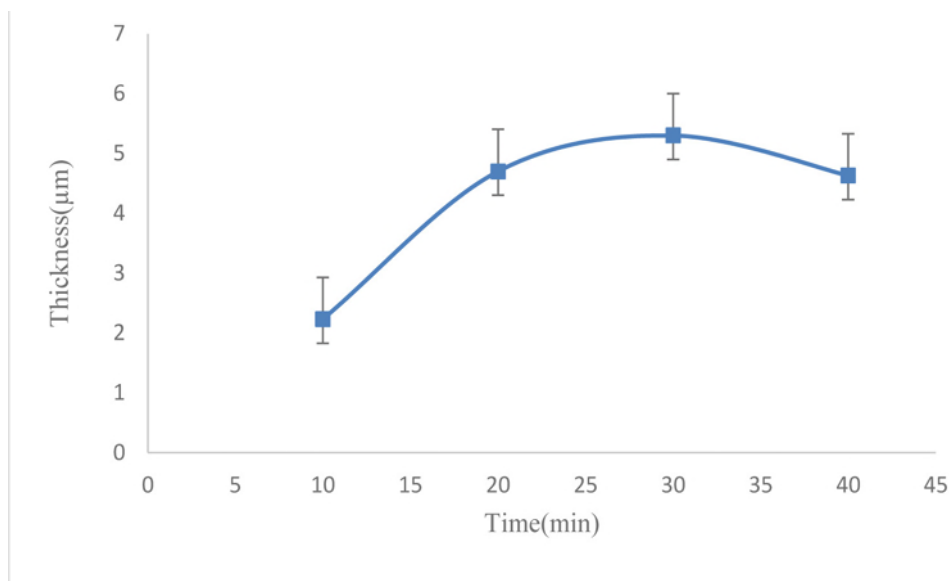
زمان (دقیقه)	β_a (mv/decade)	β_c (mv/decade)	E_{corr} (mv)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
۱۰	۱۷	۲۱	-۱۰۴۴	۱۲۵۴	۴/۱۲
۲۰	۱۴	۱۳	-۹۹۱	۳۴۸۱	۰/۶۸
۳۰	۲۷	۳۴	-۹۹۰	۳۱۵۶	۱/۸۷
۴۰	۱۲	۱۵	-۱۰۴۸	۱۳۲۴	۲/۵۴

حفاظت در برابر خوردگی از دو طریق صورت می‌گیرد که این دو صورت شامل حفاظت از طریق فداشوندگی عناصر روی در پوشش و همچنین حفاظت از طریق لایه مانع ایجاد شده از طریق کریستال‌های فسفاته می‌باشد. این در حالیست که در حمام‌های شیمیایی از دماهای بیشتر و همچنین از مواد سمی که عمدتاً نیترات‌ها و کلرات‌های هستند، به عنوان تسریع‌کننده‌های شیمیایی استفاده می‌شود که این امر می‌تواند برای محیط زیست مضر باشد. بنابراین با استفاده از روش الکتروفسفاته کاری قادر خواهیم بود که در دماهای کمتر و بدون آسیب رساندن به محیط زیست به یک پوشش با مقاومت به خوردگی بهتر نسبت به روش‌های شیمیایی دست یابیم.

۵-۳- ضخامت پوشش

منحنی تغییرات ضخامت پوشش ایجاد شده نسبت به زمان پوشش‌دهی در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد، ابتدا با افزایش زمان پوشش‌دهی ضخامت پوشش به صورت خطی افزایش یافته و سپس به یک مقدار ثابت می‌رسد و سپس در زمان‌های طولانی ضخامت پوشش کاهش می‌یابد. افزایش ضخامت پوشش در زمان‌های اولیه ناشی از رشد کریستال‌های پوشش فسفاته می‌باشد. زیرا با افزایش زمان پوشش‌دهی، نیروی محرکه ایجاد پوشش بیشتر شده و این امر موجب افزایش ضخامت پوشش می‌گردد. و کاهش ضخامت پوشش در زمان‌های بیشتر احتمالاً ناشی از رشد بیش از حد کریستال‌های و انحلال کریستال‌های فسفاته به علت شرایط اسیدی حمام و زمان ماند بیش از حد پوشش فسفاته در حمام اسیدی در زمان‌های زیاد می‌باشد.

میزان تراکم و چسبندگی پوشش به سطح می‌باشد. پوششی با کمترین میزان تخلخل از ورود گونه‌های خوردنده به سطح زیرلایه جلوگیری کرده و موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش می‌گردد. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و محاسبات مربوط به تخلخل پوشش مشاهده گردید، پوشش‌های ایجاد شده در زمان‌های ۲۰ دقیقه و ۳۰ دقیقه دارای بیشترین تراکم و کمترین میزان تخلخل بودند. مقدار تراکم بیشتر این پوشش‌ها از ورود گونه‌ها و یون‌های خوردنده به سطح جلوگیری کرده و موجب افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص گردید، پوشش ایجاد شده در زمان ۵ دقیقه و در زمان ۴۰ دقیقه مقدار تخلخل بیشتری دارند این میزان تخلخل بالا موجب رسیدن گونه‌های خوردنده به سطح زیرلایه شده و این امر موجب کاهش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌گردد. در مقایسه بین پوشش‌های فسفاته بدست آمده از روش معمول شیمیایی و پوشش فسفاته بدست آمده از روش الکتروشیمیایی (الکتروفسفاته)، پوشش الکتروفسفاته دارای تخلخل کمتر و همچنین دارای مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به پوشش فسفاته شیمیایی می‌باشد [۱۲]. دلیل این امر این است که در روش الکتروشیمیایی، با اعمال جریان الکتریکی بر روی سطح، نیروی محرکه ایجاد پوشش افزایش یافته و سرعت ایجاد پوشش بیشتر می‌شود، همچنین در این روش به صورت هم‌زمان کریستال‌های فسفاته به همراه روی و نیکل عنصری بر روی سطح رسوب می‌کنند و وجود این عناصر به همراه کریستال‌های فسفاته موجب بهبود مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش‌ها نسبت به پوشش‌های بدست آمده از روش شیمیایی می‌شود. زیرا با وجود عنصر روی در پوشش



شکل ۶ - نمودار ضخامت پوشش ایجاد شده به صورت تابعی از زمان پوشش‌دهی.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش الکتروفسفات‌دهی دوکاتیونی روی - نیکل با استفاده از روش الکتروشیمیایی کاتدی بر روی زیرلایه فولاد گالوانیزه اعمال گردید. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که زمان پوشش‌دهی بهینه جهت نیل به مقاومت به خوردگی خوب و مورفولوژی مطلوب، ۲۰ دقیقه می‌باشد. در زمان‌های کم پوشش‌دهی فقط جزایر کوچکی از کریستال‌های فسفات‌دهی بر روی سطح تشکیل می‌شوند که این امر موجب افزایش تخلخل پوشش و هم‌چنین کاهش مقاومت به خوردگی می‌گردد. هم‌چنین در زمان‌های پوشش‌دهی بیشتر، رشد بیش از حد کریستال‌های پوشش فسفات‌دهی موجب ایجاد تخلخل گردیده که این امر موجب افزایش چگالی جریان خوردگی از $0/68 \mu A/cm^2$ در ۲۰ دقیقه به $2/54 \mu A/cm^2$ در ۴۰ دقیقه گردید. هم‌چنین مشاهده گردید که ضخامت پوشش با افزایش زمان پوشش‌دهی ابتدا افزایش یافته سپس به یک مقدار ثابت می‌رسد و پس از آن کاهش می‌یابد که دلیل آن احتمالاً ناشی از رشد بیش از حد و انحلال کریستال‌های فسفات‌دهی در زمان‌های طولانی می‌باشد.

مراجع

- [1] Y.-Y. Xu, B.-L. Lin, Effect of silicate pretreatment, Post-sealing and additives on corrosion resistance of phosphated galvanized steel, Transactions of nonferrous metals society of china, Vol. 17, 2007, Pp. 1248-1253.
- [2] T.-T. Chen, S.-T. Ke, Y.-M. Liu, K.-H. Hou, The study on optimizing the zinc phosphate conversion coating process and its corrosion resistance, Journal of chung cheng institute of technology, Vol. 34, 2006, Pp. 1-11.
- [3] W. Rausch, The phosphating of metals, Finishing publications Ltd. (UK), 1990, DOI (1990) 406.
- [4] J. Donofrio, Zinc phosphating, Metal finishing, Vol. 108, 2010, Pp. 40-56.
- [5] S. Jegannathan, T. Arumugam, T.S. Narayanan, K. Ravichandran, Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic, Progress in organic coatings, Vol. 65, 2009, Pp. 229-236.
- [6] S. Jegannathan, T.S. Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment, Surface and coatings technology, Vol. 200, 2006, Pp. 6014-6021.
- [7] S. Jegannathan, T.S. Narayanan, K. Ravichandran, S. Rajeswari, Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests, Electrochimica acta, Vol. 51, 2005, Pp. 247-256.
- [8] G.B. Darband, M. Aliofkhazrael, Electrochemical Phosphate Conversion Coatings: A review, Surface Review and Letters, DOI (2016) 1730003.
- [9] G.B. Darband, A. Afshar, M. Rabani, Effect of treatment time and temperature on microstructure and corrosion behavior of Zn-Ni electrophosphate coating, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 688, 2016, Pp. 596-604.
- [10] T.S. Narayanan, S. Jegannathan, K. Ravichandran, Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode - graphite versus steel, Progress in organic coatings, Vol. 55, 2006, Pp. 355-362.
- [11] C. Kavitha, T.S. Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M.H. Lee, Deposition of zinc - zinc phosphate composite coatings on steel by cathodic electrochemical treatment, Journal of Coatings Technology and

- Research, Vol. 11, 2014, Pp. 431-442.
- [12] C. Kavitha, T.S. Narayanan, K. Ravichandran, M.H. Lee, Deposition of zinc - zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment, Surface and coatings technology, Vol. 258, 2014, Pp. 539-548.
- [13] G.B. Darband, A. Afshar, A. Aliabadi, Zn - Ni electrophosphating on galvanized steel using cathodic and anodic electrochemical methods, Surface and coatings technology, DOI (2016).
- [14] D. Zimmermann, A. Munoz, J. Schultze, Formation of Zn - Ni alloys in the phosphating of Zn layers, Surface and Coatings Technology, Vol. 197, 2005, Pp. 260-269.
- [15] A. Akhtar, D. Susac, P. Glaze, K. Wong, P. Wong, K. Mitchell, The effect of Ni²⁺ on zinc phosphating of 2024-T3 Al alloy, Surface and coatings technology, Vol. 187, 2004, Pp. 208-215.
- [16] A. Akhtar, K. Wong, K. Mitchell, 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, Vol. 253, 2006, Pp. 493-501.
- [17] A. Akhtar, D. Susac, P. Wong, K. Mitchell, The effect of pH and role of Ni²⁺ in zinc phosphating of 2024-Al alloy: Part II: Microscopic studies with SEM and SAM, Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, Pp. 502-509.
- [18] M. Wolpers, J. Angeli, Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating-XPS and Goes investigations, Applied Surface Science, Vol. 179, 2001, Pp. 281-291.
- [19] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, Surface and coatings technology, Vol. 130, 2000, Pp. 224-232.
- [20] V.d.F.C. Lins, G.F. de Andrade Reis, C.R. de Araujo, T. Matencio, Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels, Applied Surface Science, Vol. 253, 2006, Pp. 2875-2884.