

## بررسی اثر افزایش یون نیکل (Ni) بر میزان تخلخل پوشش‌های فسفات

عبداله افشار

دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

مهدی یاری و مالک سعیدی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات

### چکیده

در این مقاله به بررسی اثر یون نیکل بر تخلخل‌های موجود در پوشش فسفات پودر شده است. حمام فسفات کاری استفاده شده در این تحقیق شامل ۵ gr/lit اکسید روی، ۱۲ mlit/lit اسید فسفریک و ۲ gr/lit نیترات سدیم به عنوان تسریع‌کننده است. به محلول پایه، غلظت صفر تا ۸ gr/lit یون نیکل به صورت نیترات نیکل افزوده شده و تاثیر آن بررسی گردید. تمام نمونه‌های فسفات در دمای ۵۵ °C و به مدت ۲۱۰ ثانیه تهیه شد. مطالعه تخلخل‌های پوشش به کمک روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خطی، مطالعه مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و بررسی فازهای ایجاد شده به وسیله XRD انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزایش غلظت نیکل در محلول، باعث کاهش تخلخل پوشش فسفات می‌گردد.

کلمات کلیدی: پوشش فسفات، روی - نیکل، تخلخل، پلاریزاسیون خطی

## The study of nickel addition effect on phosphate coating porosity

A. Afshar

Department of Material Science & Engineering of Technology, Sharif University

M. Yari and M. Saeidi

Science and Research Campus, Islamic Azad University

**Abstract:** In this article, the effect of Ni<sup>2+</sup> addition was studied on phosphate coating porosities. The phosphating bath in this research was included of 5gr/lit zinc oxide, 12 mlit/lit phosphoric acid and 2gr/lit sodium nitrate as an accelerator. Zero to 8gr/lit nickel nitrate was added to the phosphating bath and the effects were studied. All of the samples were phosphated at 55°C and 210 seconds conditions. Coating porosities were studied by an electrochemical linear polarization method, coating morphology was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and coating phases were studied by X-Ray Diffraction (XRD). The results were shown that nickel content increasing, causes to porosities decreasing of phosphate coating.

**Key words:** Phosphate coatings, zinc-nickel, porosity, linear polarization

**E-mail of corresponding author (s):** malek.saeidi@gmail.com, mehdi\_yari@yahoo.com

## مقدمه

پوشش‌های فسفات شامل تعدادی بلورهای با اندازه های متفاوت می‌باشد که از مراکز جوانه زنی رشد کرده و به هم متصل می‌شوند و نهایتاً سطح را می‌پوشانند. این حالت از رشد در مناطق بین بلورها شکاف و کانال هایی به سمت فلز پایه به وجود می‌آورد که به صورت تخلخل ظاهر می‌شود. تخلخل‌ها عمدتاً در حدود ۰/۵ تا ۱/۵ درصد از سطح فسفات شده را تشکیل می‌دهند. اگرچه تخلخل در پوشش‌های فسفات مقاومت به خوردگی را کاهش می‌دهد، اما مزایای زیادی هم دارد. در پوشش‌های فسفات حفره‌ها می‌توانند به عنوان مناطقی برای ذخیره مواد آلی مورد استفاده قرار بگیرد. این می‌تواند برای بهبود چسبندگی رنگ اعمال شده بر روی پوشش های فسفات بسیار موثر باشد. بنابراین کنترل و اندازه گیری تخلخل در پوشش های فسفات ضروری به نظر می‌رسد [۱].

مقدار تخلخل به نوع محلول فسفات کاری، زمان عملیات و ترکیب شیمیایی پوشش بستگی دارد. معمولاً عقیده بر این است که با افزایش ضخامت پوشش، تخلخل کاهش می‌یابد. Zantout و Gabe [۱] ادعا کردند که می‌توان برای دستیابی به یک پوشش با تخلخل کمتر از جریان الکتریکی استفاده کرد. عدم حضور نیتريت سدیم منجر به ایجاد پوششی با تخلخل بالا و ایجاد بلورهای درشت و غیر یکنواخت می‌گردد. ایجاد حباب با استفاده از امواج ماورای صوت، تعداد زیادی مراکز فعال به وجود می‌آورد که باعث افزایش سرعت جوانه زنی می‌شود. به این ترتیب یک پوشش فسفات با دانه بندی ریز و با تخلخل کم حاصل می‌شود [۱].

افزودن یون  $Ni^{2+}$  به حمام‌های فسفات کاری روی با این هدف انجام می‌گیرد تا پوشش‌هایی با اندازه دانه ریزتر ایجاد شود که این باعث چسبندگی رنگ بهتر، تخلخل پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بالاتر می‌شود. به نظر می‌رسد که حضور  $Ni^{2+}$  باعث افزایش تعداد محل های جوانه‌زنی می‌شود؛ به جای تعداد کمی کریستال های

درشت، کریستال‌های بسیار ریزی رشد می‌کنند [۲ و ۳]. افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌تواند بنا به دلایل زیر رخ بدهد:  
الف- شرکت کردن  $Ni^{2+}$  در ایجاد کریستال های فسفات که باعث می‌شود ساختار و اندازه آنها بهبود یابد و احتمالاً به عنوان مراکز جوانه زا عمل می‌کند.  
ب- تشکیل ترکیبات سطحی حاوی نیکل فراوان در انتهای تخلخل‌ها [۴].

برای اندازه گیری تخلخل پوشش‌های فسفات روش های مختلفی پیشنهاد شده است. یک روش شیمیایی بر اساس تشکیل نقاط آبی رنگ بر روی کاغذ صافی غوطه ور در محلول فری سیانید پتاسیم- کلرید سدیم- ژلاتین (معرف فروکسیل) است که به مدت یک دقیقه روی سطح فسفات کاری شده قرار داده می‌شود. تعداد نقاط آبی در سانتی‌متر مربع، تعداد تخلخل های پوشش را نشان می‌دهد [۵]. تشکیل رسوب مس فلزی از محلول سولفات مس- کلرید سدیم و اندازه گیری مقدار رسوب مس با استفاده از میکروپراب الکترونی (EPMA) در نواحی خالی از پوشش؛ از روش های دیگر برای اندازه گیری تخلخل است [۶].

Zurilla و Hospadaruk [۷ و ۱] یک روش الکتروشیمیایی برای اندازه گیری تخلخل فولادهای فسفات شده بر اساس دانسیته جریان احیاء اکسیژن در محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱N اشباع از هوا (pH=۱۲) بیان کردند. از آنجا که واکنش کاتدی اکسیژن در نواحی بدون پوشش رخ می‌دهد، اندازه گیری مقدار دانسیته جریان در یک پتانسیل ثابت (SCE vs. -۵۵۰mV) مقدار تخلخل های پوشش را نشان می‌دهد. Kiss و Coll-Palagos [۱] نیز از روش ولتامتری سیکیلی برای ارزیابی تخلخل پوشش فسفات استفاده کردند. منحنی های ولتامتری یک پیک آندی در محدوده ۵۵۰ mV تا -۹۵۰ mV مشاهده می‌شود که نشان دهنده اکسیداسیون Fe به  $Fe^{2+}$  و یا تشکیل ترکیبات کمپلکس

نمونه‌ها قبل از فسفات کاری به روش غوطه وری، تا سنباده شماره ۸۰۰ صیقل داده شده و سپس با استن چربی گیری شدند. ابعاد نمونه ها  $2 \times 5 \text{ cm}^2$  می باشد تا آزمایش پلاریزاسیون نیز بر طبق استاندارد ابعادی انجام گیرد. در ساخت محلول فسفات کاری از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی و آب دو بار تقطیر با هدایت الکتریکی  $1/6 \mu\text{S}$  استفاده گردید. محلول فسفات کاری پایه شامل  $5 \text{ gr/lit}$  اکسید روی،  $12 \text{ mlit/lit}$  اسید فسفریک و  $2 \text{ gr/lit}$  نترات سدیم به عنوان تسریع کننده است. به محلول پایه یون نیکل به صورت نترات نیکل از غلظت صفر تا  $8 \text{ gr/lit}$  افزوده شده و تاثیر آن بررسی گردید. تمام نمونه های فسفات در دمای  $55^\circ \text{C}$  و به مدت ۲۱۰ ثانیه تهیه شد. اندازه گیری تخلخل با استفاده از دستگاه پتانسیوستات Princeton Applied EG&G مدل 273A انجام گرفت. سطح تمام نمونه ها یک سانتی متر مربع انتخاب شد. محلول آزمایش محلول کلرید سدیم  $0.01$  مولار در نظر گرفته شد. غلظت های بالاتر اگرچه شرایط آزمون را بهتر می کند، اما جریان ناشی از خوردگی را افزایش می دهد که باعث بروز خطا در داده های به دست آمده می شود. اندازه گیری پتانسیل با استفاده از الکتروود مرجع کالومل (SCE) انجام گرفت. از یک میله پلاتینی نیز به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. به منظور مطالعه مورفولوژی پوشش های تشکیل شده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) استفاده شد. برای تشخیص ساختار فازهای تشکیل شده در پوشش های فسفات نیز از منحنی های به دست آمده از XRD کمک گرفته شد.

### نتایج و بحث

در جدول (۱) و شکل (۱) نتایج به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون خطی مشاهده می شود. نتایج به دست آمده از منحنی های پلاریزاسیون، با جای گذاری در فرمول (۱)، درصد تخلخل را می دهد که در جدول (۱) آمده است. منحنی شکل (۲) نیز تغییرات تخلخل با مقدار

در حفره ها است. شدت این پیک نشان دهنده میزان تخلخل در پوشش های فسفات است. Kiss و Coll-Palagos، این پیک را پیک تخلخل نام گذاری کرده اند. برای پیش بینی مقدار تخلخل می توان از ارتفاع پیک یا سطح زیر منحنی پیک آندی استفاده کرد. برای این منظور از روش پلاریزاسیون خطی استفاده می شود [۱]. از یک روش ساده، سریع، کارآمد، غیر مخرب و تکرارپذیر برای اندازه گیری تخلخل در پوشش های فسفات استفاده شده است. به این ترتیب پتانسیل با سرعت  $0.2 \text{ mV/sec}$  از  $-50 \text{ mv}$  تا  $+50 \text{ mv}$  نسبت به پتانسیل مدار باز (O.C.P) جاروب می شود [۸]. سپس با استفاده از داده های به دست آمده از منحنی پلاریزاسیون خطی مقدار تخلخل بر حسب درصد، از رابطه زیر بدست خواهد آمد:

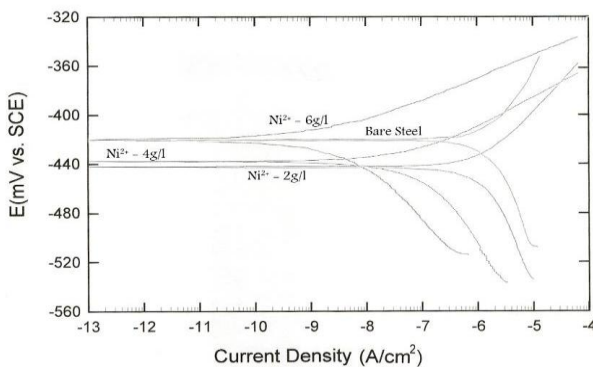
$$P = \frac{R_{PS}}{R_p} \times 10^{-\left(\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}\right)}$$

که  $R_{PS}$  مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش فسفات بر حسب  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ،  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون نمونه با پوشش فسفات بر حسب  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ،  $\Delta E_{corr}$  اختلاف پتانسیل بین نمونه زیرلایه و نمونه با پوشش فسفات بر حسب  $\text{mv}$ ،  $\beta_a$  ضریب تافل آندی نمونه زیرلایه بر حسب  $\text{mv/decade}$  و  $P$  مقدار تخلخل در پوشش فسفات بر حسب % می باشد [۹ و ۱۰]. در این تحقیق اثر یون نیکل در میزان تخلخل به وجود آمده با کمک روش فوق و همچنین مورفولوژی تخلخل در پوشش فسفات با کمک میکروسکوپ الکترونی مورد ارزیابی قرار می گیرد.

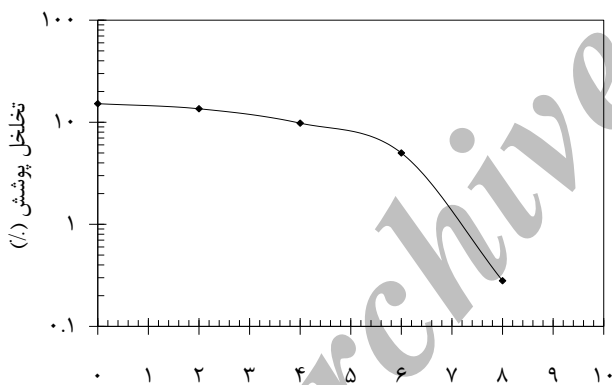
### آزمایش ها

در این تحقیق از فولاد فوق کشش St14 که در ساخت بدنه خودرو کار برد قابل توجهی دارد، به عنوان زیرلایه برای اعمال پوشش های فسفات استفاده شده است. اعمال یک پوشش فسفات با شرایط مناسب از نظر مقدار و اندازه تخلخل ها، می تواند کیفیت لایه رنگ را به طور قابل توجهی ارتقاء دهد.

می‌شود که با افزایش غلظت نیکل در محلول فسفاته کاری، میزان فاز فسفونیکولیت بیشتری تشکیل می‌گردد؛ از سوی دیگر همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، با افزایش غلظت نیکل در محلول فسفاته کاری، تخلخل پوشش کاهش پیدا می‌کند. پس می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار فاز فسفونیکولیت در پوشش، تخلخل کاهش پیدا می‌کند و به



شکل ۱- نمودار پلاریزاسیون مربوط به فسفاته کاری در غلظت مختلف نیکل در دمای ۵۵°C و زمان ۲۱۰ ثانیه



شکل ۲- تغییرات تخلخل در پوشش فسفاته روی - نیکل با غلظت‌های مختلف نیترا نیکل در محلول

این ترتیب می‌توان گفت فاز فسفونیکولیت یک فاز مطلوب می‌باشد. با توجه به جدول (۲) مشاهده می‌شود که افزایش یون نیکل، باعث می‌شود تا تشکیل فاز هوییت که یک فاز نامطلوب در فسفاته کاری می‌باشد، در مقدار معینی باقی بماند و رشد آن متوقف شود.

### نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایش‌های انجام شده مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نیکل، میزان تخلخل پوشش کاهش می‌یابد؛

نیترا نیکل در محلول فسفاته کاری نیکل را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت نیکل تا ۶ gr/lit، مقدار تخلخل با شیب نسبتاً آهسته ای کاهش می‌یابد. افزایش غلظت نیکل باعث کاهش شدید تخلخل تا ۰/۲ درصد می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش‌های فسفاته موید نتایج به دست آمده است. همان‌طور که در شکل (۳) ملاحظه می‌شود، بعد از ۲۱۰ ثانیه فسفاته کاری، سطح زیرلایه به طور کامل پوشانده نشده است. با افزایش غلظت نیکل، تخلخل پوشش کاهش می‌یابد تا حدی که در غلظت ۶ gr/lit نیترا نیکل، تقریباً سطح توسط کریستال‌های بسیار ریز و به هم فشرده فسفاته پوشانده شده است. مورفولوژی ساختار پوشش فسفاته به دست آمده نیز جالب توجه است. زمانی که از یون نیکل در محلول فسفاته کاری استفاده نشده است، کریستال‌های فسفاته به شکل مکعبی و غیرپیوسته هستند. این نوع از ساختار توسط سایر مراجع نیز برای فسفاته روی مشاهده شده است. با افزودن نیکل به محلول، بی‌نظمی بیشتری در شکل کریستال‌های فسفاته مشاهده می‌شود. اغلب کریستال‌ها به شکل ورقه ای با اندازه‌های درشت هستند. در بیشترین غلظت از یون نیکل، دانه‌های بسیار ریز از کریستال‌های نیکل در کنار هم قرار گرفته و سطح را کاملاً می‌پوشانند.

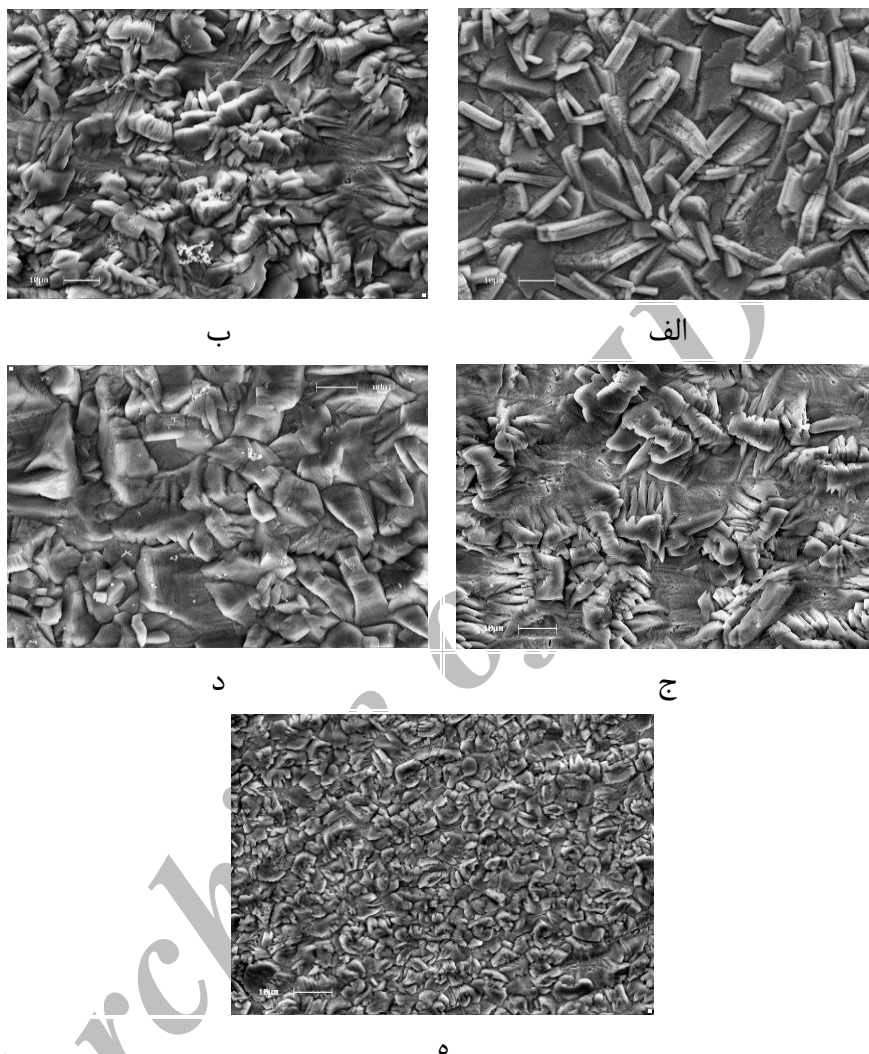
جدول ۱. داده‌های بدست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون خطی

غلظت نیترا نیکل در محلول فسفاته کاری (g/l)	$R_p$ (K $\Omega$ )	$E_{Corr.}$ (mV)	تخلخل (%)
صفر	۱۳/۶۲	-۴۲۳	۱۵
۲	۲۱/۰۲	-۴۴۲	۱۱/۱
۴	۲۵/۲۷	-۴۳۷	۱۰/۴
۶	۴۳/۰۲	-۴۴۸	۴/۶
۸	۷۲/۳۹	-۵۵۷	۰/۲

در جدول (۲) و شکل (۴) نتایج XRD در غلظت‌های مختلف نیکل آورده شده است. در این جدول مشاهده

نیکل به ۸ gr/lit، کاهش شدید تخلخل تا ۰/۲ درصد مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت نیکل، فاز فسفونیکولیت

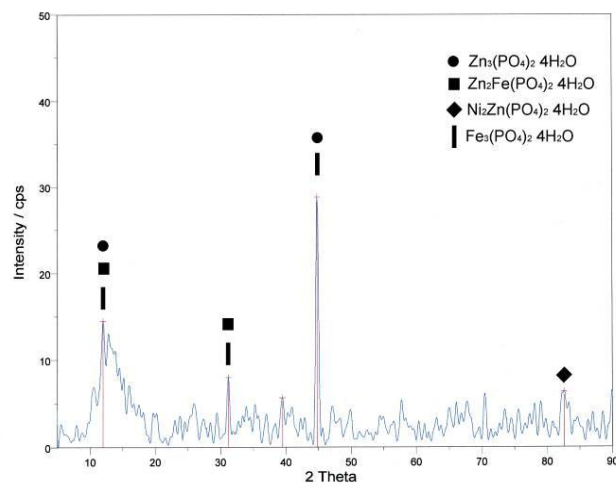
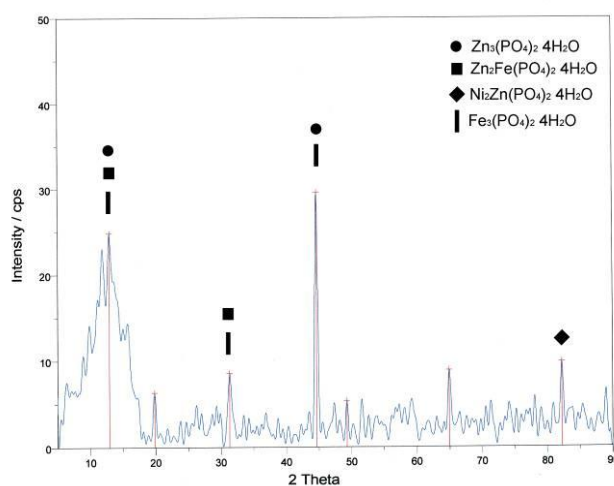
که با افزایش غلظت نیکل تا ۶ gr/lit، مقدار تخلخل با شیب نسبتاً آهسته‌ای کاهش می‌یابد ولی با افزایش غلظت



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح پوشش‌های فسفاته در محلول‌های حاوی (الف) صفر (ب) ۲ gr/lit (ج) ۴ gr/lit (د) ۶ gr/lit (ه) ۸ نیترا نیکل در محلول.

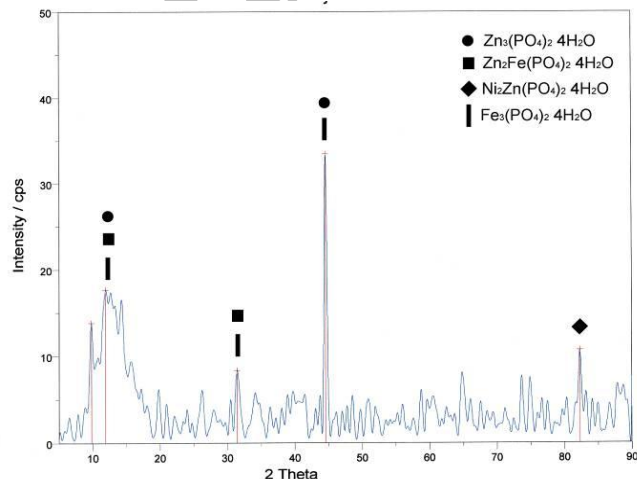
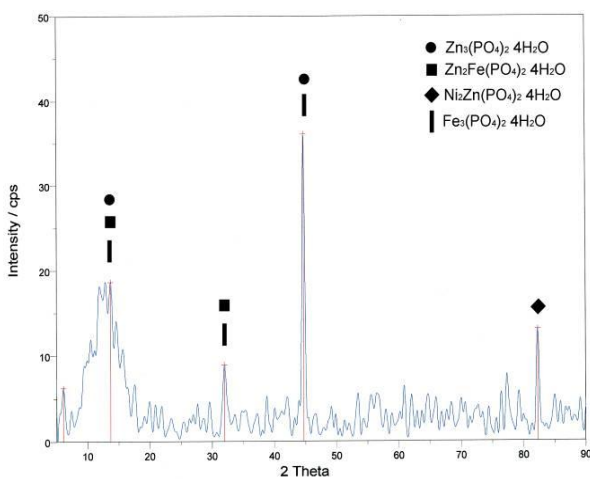
جدول ۲- داده‌های به‌دست آمده از XRD که تغییرات شدت پیک ساختارهای مختلف با غلظت نیکل در محلول فسفاته کاری را نشان می‌دهد

شدت پیک (cps)			غلظت نیترا نیکل (g/l)
فاز فسفوفیلیت در $2\theta = 45^\circ$	فاز هوبیت در $2\theta = 32^\circ$	فاز فسفونیکولیت در $2\theta = 82^\circ$	
~۲۸	~۸/۹	۶/۳۴	۲
~۳۰	~۸/۹	۹/۸۴	۴
~۳۲	~۸/۹	۱۰/۷۱	۶
~۳۶	~۸	۱۳/۰۹	۸



ب

الف



د

ج

شکل ۴- تصاویر به دست آمده از XRD مربوط به پوشش‌های فسفات‌ها در محلول‌های حاوی (الف) ۲ gr/lit (ب) ۴ gr/lit (ج) ۶ gr/lit و (د) ۸ gr/lit نیکل در محلول. (در تمام نمونه‌ها زمان فسفات‌کاری ۲۱۰ ثانیه و دمای فسفات‌کاری ۵۵ °C است)

### مراجع

1. T.S.N. Sankara Narayanan, *Surface pretreatment by phosphate conversion Coatings, Review*. Adv. Material Science, 9 (2005)130-177.
2. Harry R Charles, Thomas W. Cape and Donald L. Miles, *Phosphate coating composition and method of applying a zinc-nickel phosphate coating*, United States Patent, No.4,793,867, Dec. 27, 1988.
3. A. S. Akhtar, D. Susac, P. Glaze, K. C. Wong, P. C. Wong, and K. A. R. Mitchell, *The effect of Ni<sup>2+</sup> on zinc phosphating of 2024-T3 Al alloy*, Surface & Coating Technology , 187 (2004) 208– 215.

بیشتری ایجاد می شود؛ پس می توان گفت فسفونیکولیت باعث کاهش تخلخل‌ها در پوشش شده و مقدار تخلخل‌ها را به حد ایده‌آل نزدیک می‌کند. در حقیقت افزودن نیکل به محلول فسفات‌کاری روی باعث افزایش جوانه زنی شده و همین امر باعث بهبود وضعیت تخلخل‌ها در پوشش گردیده است و می توان گفت پوشش‌های فسفات‌کاری روی نیکل، تخلخل کمتری نسبت به پوشش‌های فسفات‌کاری روی دارند.

4. D. Zimmermann, A.G. Muñoz, and J.W. Schultze, *Formation of Zn-Ni alloys in the phosphating of Zn layers*, Surface and Coatings Technology, 197 (2005) 260-269.
5. G.D. Cheever, *Zinc phosphatation influence on the resistance to corrosion of a carbon based steel in marine medium*, Journal of Paint Technology, 41 (1969) 289.
6. J.B. Lakeman, D.R. Gabe and M.O.W. Richardson, *The physical properties of phosphate coatings and their correlation with potential/time measurements*, Trans. Inst. Metal Finishing, 55 (1977) 47.
7. T.S.N. Sankara Narayanan, *Influence of Various Factors on Phosphatability*, Metal Finishing, 94 (1996) 40-42.
8. V.C. Lins, G.A. Reis, C.R. Araujo and T. Matencio, *Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electrogalvanized steels*, Applied Surface Science, 253 (2006) 2875-2884.
9. J. Creus, H. Mazille, and H. Idrissi, *Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques* Surface and Coating Technology, 130 (2000) 224.
10. J.Aromaa, H. Ronkainen, A. Mahiout, S.-P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, B. Matthes and E. Broszeit, *A comparative study of the corrosion performance of TiN, Ti(B,N) and (Ti,Al)N coatings produced by physical vapour deposition methods*, Materials Science and Engineering: A, 140 (1991) 722.

Archive of SID