

# تولید و مشخصه‌یابی پوشش فسفاته‌ی دوکاتیونی روی - کلسیم روی فولاد ساده‌ی کربنی با استفاده از تسریع‌کننده‌ی سازگار با محیط زیست

حسنعلی رسولی، معبود بابایی

گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۵/۲۲ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۸/۰۹)

## چکیده

هدف پژوهش حاضر، مطالعه‌ی تاثیر یک نوع شتاب‌دهنده‌ی سازگار با محیط زیست بر فرایند فسفاته‌شدن فولاد در محلول دوکاتیونی روی-کلسیم است. بدین منظور، پارامترهای فسفاته‌کاری در حضور تسریع‌کننده‌های رایج (نیترات و نیتريت) با استفاده از سایر مطالعات بهینه شد. سپس این تسریع‌کننده‌ها با پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) جایگزین شد. مورفولوژی و ترکیب پوشش حاصل با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مجهز به طیف‌سنج انرژی اشعه‌ی ایکس (EDS) و ساختار بلوری با تفرق اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. مقاومت خوردگی نیز توسط آزمون پلاریزاسیون در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم ارزیابی شد. طبق نتایج به دست آمده، غلظت بهینه‌ی  $H_2O_2$  حدود ۰/۶ mL/L به دست آمد. همچنین، دما و pH بهینه‌ی فسفاته‌کاری به ترتیب حدود ۴۷ °C و ۳/۲ بود. نتایج XRD نشان داد که ساختار پوشش شامل فازهای فسفوفیلیت، هوییت و مقداری شولزیت می‌باشد. تصاویر SEM نشان داد که در حضور  $H_2O$ ، شکل هندسی بلورهای پوشش، مکعبی می‌باشد که به صورت یکنواختی در سراسر سطح زیرلایه رشد کرده‌اند. همچنین، با توجه به پارامترهای الکتروشیمیایی، پوشش حاصل از حمام حاوی  $H_2O_2$  ۰/۶ mL/L بیشترین مقاومت به خوردگی را دارا است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که  $H_2O_2$  می‌تواند به عنوان جایگزین تسریع‌کننده‌های سنتی مانند نیترات و نیتريت استفاده شود در حالی که آلودگی کمتری دارد و پوشش با کیفیت بهتری را تولید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: تسریع‌کننده‌ی فسفاته‌کاری، روی، کلسیم، پراکسید هیدروژن، مقاومت به خوردگی.

## Synthesis and Characterization of bi-cationic Zinc-Calcium Phosphate Coating on Plain Carbon Steel Using an ECO-friendly Accelerator

Hassanali Rasouli, Maboud Babaei

Department of Materials and Metallurgical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

(Received 15 August 2022, accepted 31 October 2022)

### Abstract

The purpose of this study is to use of an Eco-friendly accelerator in zinc-calcium phosphating process. For this, the conventional phosphating parameters (containing nitrate and nitrite) were optimized using literature; Then, the accelerators were substituted with  $H_2O_2$ . The morphology of the phosphate coatings was observed by a scanning electron microscope (SEM), and the chemical compositions were investigated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The crystalline structures of the phosphate coatings were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD). The corrosion resistance of samples was assessed through polarization tests in 3.5 wt.% NaCl solution. According to the results, about 0.6 mL/L was obtained as optimum concentration of  $H_2O_2$ . Also, the optimum temperature and pH of phosphating were about 47 °C and 3.2 respectively. The XRD results indicated that the coating structure include phosphophyllite, hopeite and some scholizite phases. SEM images showed that, in the presence of  $H_2O_2$ , the geometrical shape of coating crystals is cubic, which are grown uniformly on the entire area the substrate. Also, according to the electrochemical parameters, the coating obtained from the bath containing 0.6 mL/L of  $H_2O_2$ , has the highest corrosion resistance. Therefore, it can be deduced that,  $H_2O_2$  could be used to replace the traditional accelerators like nitrate and nitrite, since it is less pollutant and provides better quality of the coating.

**Keywords:** Phosphating accelerator, Zinc, Calcium, Hydrogen peroxide, Corrosion resistance.

**E-mail of Corresponding author:** h.rasouli@uma.ac.ir.

## مقدمه

فرآیندهای فسفاته‌کاری دما پایین خیلی آرام و کند هستند. بنابراین نیاز به «تسریع‌کننده‌هایی» برای کاهش زمان پوشش‌دهی دارند [۵]. در حقیقت، یکی از تاثیرگذارترین عوامل بر فرآیند فسفاته‌کاری، فرآیند تسریع‌کنندگی واکنش‌های تشکیل پوشش است. هدف از به کار بردن تسریع‌کننده‌ها افزایش سرعت فرآیند پوشش‌دهی به طرق مختلف مانند اکسید کردن آهن فرو ( $Fe^{2+}$ )، اکسید کردن مولکول‌های  $H_2$  و کاهش اندازه‌ی کریستال‌ها می‌باشد. به خوبی ثابت شده است که واکنش فسفاته‌کاری از حمام‌های بدون شتاب‌دهنده به دلیل پلاریزاسیون (قطبی شدن) سطح فولاد در اثر تولید  $H_2$  در نقاط کاتدی، کند می‌شود [۶]. سرعت بسیار کم تصاعد هیدروژن باعث تشکیل وزن پوشش بسیار کم می‌شود [۷ و ۸]. بنابراین باید مکانیزم‌هایی را به کار برد که در آن‌ها، یا مولکول‌های تشکیل شده از هیدروژن، اکسید شوند و یا به راحتی متصاعد شوند. از جمله روش‌های تسریع فسفاته‌کاری می‌توان به تسریع مکانیکی، تسریع شیمیایی و تسریع الکتروشیمیایی اشاره نمود [۱، ۴ و ۹]. تسریع الکتروشیمیایی خود به دو نوع، تسریع کاتدی و تسریع آندی تقسیم می‌شوند [۱۰]. هر دو تسریع کاتدی و آندی می‌توانند بر سازوکار رسوب، مقاومت در برابر خوردگی، تخلخل و سایر خواص پوشش تشکیل شده تأثیر بگذارند [۱۱ و ۱۲]. در مورد تسریع‌کننده‌های شیمیایی غالباً از سه نوع تسریع‌کننده‌ی شیمیایی در فسفاته‌کاری سرد، استفاده می‌شود که عبارت‌اند از: نیترات‌ها، نیتريت‌ها، کلرات‌ها و برخی ترکیبات آلی [۱۳]. استفاده از  $ZrO_2$  در حمام فسفاته نیز گزارش شده است. ادعا شده است که حضور  $ZrO_2$  در حمام فسفاته روی باعث ایجاد پوشش‌های نانو فسفات روی با وزن پوشش نسبتاً کمتری در مقایسه با وزن پوشش نمونه‌های فسفاته شده در غیاب  $ZrO_2$  می‌شود [۱۴]. آرتاناریس واری<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۵] نیز با کمک نانوذرات  $TiO_2$  ساختار

سطوح قطعات فلزی در معرض عوامل مخرب متعددی همچون خوردگی و سایش قرار دارند. روش‌های پیش‌گیری از هر کدام از این تخریب‌ها بسیار متنوع‌اند. رایج‌ترین روش حفاظت در برابر خوردگی، اصلاح سطح فلز به وسیله‌ی تشکیل یک سد فیزیکی، روی سطح آن است و بسته به نوع روش به کار رفته، میزان حفاظت، متفاوت خواهد بود [۱]. یکی از مهم‌ترین روش‌های حفاظت سطوح فلزاتی مانند فولادها و چدن‌ها استفاده از پوشش‌های تبدیلی «فسفاته» است. این پوشش‌ها کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. از جمله کاربردهای آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- زیر لایه‌ی رنگ (به ویژه رنگ‌کاری الکتروفورتیک)
- مقاومت به خوردگی پوشش
- بهبود خواص اصطکاکی
- ایجاد بستر مناسب برای مواد روان‌کار
- ایجاد سطوح عایق الکتریکی.

پوشش‌های فسفاته به دلیل عایق بودن، سبب افزایش مقاومت قطعه در مقابل رطوبت، بخار آب و مواد خوردنده می‌شوند. از سوی دیگر، لایه‌ی رنگ به علت نفوذ خوب رنگ دانه‌ها در ساختار متخلخل پوشش فسفاته، کیفیت چسبندگی بالایی را ایجاد می‌کند [۲]. علاوه بر موارد اشاره شده، کاربردهای نوینی نیز برای پوشش‌های فسفاته مطرح شده است. برای مثال، هورکی<sup>۱</sup> و همکاران [۳] از پوشش فسفاته اصلاح شده به طور موفقیت‌آمیزی به عنوان سطح آنتی باکتریال استفاده کرده‌اند.

کیفیت پوشش حاصل از فسفاته‌کاری به پارامترهای گوناگونی نظیر ریزساختار، بافت سطحی، ترکیب شیمیایی فلز پایه، شرایط آماده‌سازی سطح فلز، ترکیب شیمیایی حمام، pH، نسبت اسیدیته‌ی کل به اسیدیته‌ی آزاد در محلول، دما و زمان فسفاته‌کاری وابسته است [۴]. در مورد دما باید گفت

<sup>2</sup> Arthanareeswari

<sup>1</sup> Horkey

مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاکی از مقاومت به خوردگی بهتر پوشش فسفاته Zn با حضور پتاسیم در مقایسه با فسفات Zn تجاری بوده است. السویدانی<sup>۴</sup> [۲۱] نیز مطالعه‌ای در مورد تأثیر برخی از تسریع‌کننده‌هایی مانند یون‌های فلز قلیایی و نانو ذرات SiO<sub>2</sub> بر رفتار پوشش فسفاته Zn انجام داده است. با توجه به مطالب فوق، می‌توان گفت یکی از معضلات محلول‌های استفاده شده برای فسفاته‌کاری فولاد، حضور عوامل غیر سازگار با محیط زیست در آن‌ها و در نتیجه ورود این مواد به طبیعت است. دفع فاضلاب این محلول‌ها موجب آلودگی آب‌های زیر زمینی می‌شود. اثرات زیان‌آور حضور شتاب‌دهنده‌هایی مانند نیتريت‌ها، کلرات‌ها، نیترات‌ها و فلوئوریدها ثابت شده است که منجر به بروز بسیاری از مشکلات زیست‌محیطی می‌شوند. بنابراین باید فرآیندهای فسفاته‌کاری سازگار با محیط زیست توسعه یابد. هدف از انجام این تحقیق، مطالعه‌ی تأثیر یک نوع شتاب‌دهنده‌ی سازگار با محیط زیست بر فرایند ایجاد فسفاته‌کاری دوکاتیونی روی - کلسیم بر روی فولاد ساده‌ی کربنی است. برای این منظور، بخشی از تسریع‌کننده‌های رایج در محلول فسفاته‌کاری با تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن جایگزین شد و تأثیر این جایگزینی برای ریز ساختار و خواص پوشش فسفاته ارزیابی شد. در ابتدا به کمک مطالعات محققین، محلول دوکاتیونی روی - کلسیم از لحاظ ترکیب شیمیایی و سایر پارامترهای بهینه‌ی لازم تهیه شد سپس با اضافه کردن تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن به حمام فسفاته‌کاری پوشش لازم ایجاد شد و خواص پوشش حاصل بررسی شد.

#### مواد و روش آزمایش

در این تحقیق برای تولید پوشش فسفاته‌ی دو کاتیونی روی - کلسیم، از ورق فولادی St37 به عنوان زیر لایه استفاده شد. نمونه‌هایی با ابعاد ۵۰×۲۰×۲ mm<sup>3</sup> برای بررسی

پوشش فسفات روی در ابعاد نانو را روی فولاد کم‌کربن و با مقاومت به خوردگی بالا ایجاد کردند. استفاده از روش‌های غیر شیمیایی و یا استفاده از مواد تسریع‌کننده شیمیایی سازگار با محیط زیست از جمله رویکردهای تحقیقاتی جدید در زمینه فسفاته‌کاری است [۱۶]. امروزه تحقیقات برای به دست آوردن تسریع‌کننده‌هایی که از لحاظ زیست‌محیطی مشکلات کمتری داشته باشد در حال انجام است. برای این منظور، فانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۱۷] از سولفات هیدروکسیل‌آمین برای تسریع فسفاته‌کاری Zn، در دمای محیط استفاده کرده و به این نتیجه رسیدند که با استفاده از این ترکیب علاوه بر کاهش زمان فسفاته‌کاری، میزان آلودگی زیست‌محیطی کمتر شده و کیفیت پوشش به دست آمده نیز بهتر می‌شود. هوانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۱۸] تأثیر ترکیب نانو سیس‌های نیتريد بور (BN) در فسفات Zn، روی پوشش‌های فولاد کربنی را برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داده است که حضور BNها می‌تواند اندازه‌ی کریستال‌های فسفات را کاهش دهد. نانو ذرات SiO<sub>2</sub> نیز در حمام فسفاته به عنوان یک شتاب‌دهنده‌ی جدید مطرح شده است که حضور نانو ذرات SiO<sub>2</sub> بر جهت‌گیری ترجیحی بلورهای پوشش اثر می‌گذارد. بلورهای فسفات و مورفولوژی پوشش نانو سیلیس در حمام فسفاته به عنوان یک کاتالیزور برای تشکیل پوشش فسفات متراکم‌تر و فشرده در سطح فولاد عمل می‌کند [۱۸]. در یک مطالعه دیگر نیز ژیه<sup>۳</sup> و همکاران [۱۹] تأثیر اکسید گرافن (GO) بر تغییرات وزن، ریزساختار و مقاومت در برابر خوردگی پوشش فسفات Zn، را روی فولاد بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که می‌توان از GO به عنوان یک شتاب‌دهنده‌ی سازگار با محیط زیست در فرآیند فسفاته‌کاری استفاده کرد. عالی‌بخش و همکاران [۲۰] نیز تأثیر پتاسیم را بر خواص پوشش‌های فسفات Zn

<sup>1</sup> Fung

<sup>2</sup> Huang

<sup>3</sup> Delong Xie

<sup>4</sup> Al-Swaidani

هستند که نسبت آن‌ها به صورت ضریب اسیدیتی‌ی f بیان می‌شود و به روش تیتراسیون در حضور معرف‌های متیل اورانژ و فنول فتالین به دست آمده‌اند. برای تنظیم pH از از محلول یک مولار هیدروکسید سدیم استفاده شد. پوشش‌های فسفاته، به روش‌های غوطه‌وری، پاششی و یا الکتریکی ایجاد می‌شوند، که روش مورد استفاده در این تحقیق، غوطه‌وری است. پس از ایجاد پوشش به روش غوطه‌وری، نمونه‌ها با آب مقطر در دمای اتاق شسته شده و با دمش هوای گرم خشک شدند. پوشش‌ها مورد بازرسی ظاهری قرار گرفتند و محصولات با پوشش‌های یکنواخت به وسیله میکروسکوپ نوری ساخت شرکت صنایع اپتیک ایران (مدل IMM-420) مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی تاثیر زمان بر روی ضخامت پوشش فسفاته، ضخامت پوشش نمونه‌ها با دستگاه ضخامت سنج مدل SaluTron.D6 اندازه‌گیری شدند و نمونه‌های مناسب برای بررسی خواص و انجام مطالعات بیشتر مورد آنالیز میکروسکوپی و آزمون‌های خوردگی قرار گرفتند. در مورد تسریع کننده پراکسید هیدروژن باید توجه داشت که فاصله‌ی زمانی افزودن آن به محلول تا زمان پوشش دهی، کوتاه باشد تا از تجزیه‌ی  $H_2O_2$  جلوگیری شود. در غیر این صورت، اثر تسریع‌کنندگی کاهش خواهد یافت.

رفتار الکتروشیمیایی و مطالعات میکروسکوپی انتخاب شد. برای آماده‌سازی سطح نمونه‌ها ابتدا از سنباده‌های با شماره ۲۲۰ تا ۸۰۰ استفاده شد. پس از شستشو با آب مقطر، در محلول استون به مدت ۳ دقیقه در دمای محیط، چربی‌گیری شدند. بعد از چربی‌گیری نمونه‌ها مجدداً با آب مقطر در دمای اتاق شسته شدند. برای فعال‌سازی سطح نمونه‌ها با استفاده از یک سنباده کاغذی ۱۵۰۰ به مدت ۱ دقیقه پولیش داده شد. نمونه‌ها بعد از فعال‌سازی مکانیکی در محلول استون چربی‌گیری شدند و سپس وارد محلول فسفاته‌کاری شدند. برای ایجاد پوشش فسفاته‌ی دو کاتیونی روی - کلسیم، ابتدا با استفاده از گزارش‌های موجود در منابع مطالعاتی، پارامترهای بهینه‌ی فسفاته‌کاری با تسریع‌کننده‌های رایج (نیترات + نیتريت) برای محلول دوکاتیونی روی-کلسیم انتخاب شد [۱۲]. سپس به تدریج، تسریع‌کننده‌ی حمام تغییر داده شد. تسریع‌کننده‌ای که در این تحقیق استفاده شد محلول پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) با خلوص آزمایشگاهی ۳۵ درصد است. در جدول ۱ مشخصات حمام‌های استفاده شده آورده شده است. همه‌ی مواد استفاده شده در ساخت حمام دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. پارامترهای TA و FA در جدول ۱ به ترتیب بیان‌گر مقدار اسید کل و اسید آزاد در محلول

جدول ۱. مشخصات حمام‌های فسفاته‌کاری با تسریع‌کننده‌ی رایج و نیز تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن

مقدار		مشخصه
حمام فسفاته کاری با تسریع‌کننده‌ی $H_2O_2$	حمام فسفاته کاری رایج	
۳/۴ - ۲/۸	۳/۳	pH
۱:۸ - ۱:۴۰	۱:۸ - ۱:۴۰	FA/TA
۲-۰	۱/۶	CaCl <sub>2</sub>
۲-۰	۲	ZnO
۰/۳	۰/۳	NaF
۰	۰/۳	NaNO <sub>2</sub>
۰	۳	NaNO <sub>3</sub>
۲-۰	۰	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)
۲۰-۱۴	۱۸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)
۱/۴	۱/۴	HNO <sub>3</sub> (65%)
۵۵-۳۰	۴۷	دما (°C)
۱:۶ - ۱:۱۰	۱:۶ - ۱:۱۰	c(Zn <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> )/c(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )

غلظت اجزاء  
(g/L)

غلظت اجزاء  
(mL/L)

یکنواخت و ریزدانه برای بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی انتخاب شدند. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش فسفاته‌ی دوکاتیونی به دست آمده در حضور مقادیر مختلف تسریع کننده پراکسیدی نشان می‌دهد. در نمونه‌ی اول (شکل ۱- الف) از تسریع‌کننده‌های نیترات و نیتریتی و در نمونه‌های بعد، به ترتیب از ۰/۳، ۰/۶ و ۱ میلی‌لیتر بر لیتر محلول، پراکسید هیدروژن استفاده شده است. با توجه به این تصاویر مشاهده می‌شود که سطح زیرلایه به طور یکنواخت با بلورهای پوشش فسفاته پوشیده شده است. شکل بلورهای حاصل از تسریع‌کننده‌های رایج (نیترات و نیتریت) عمدتاً به صورت دیسکی و سوزنی در کنار بلورهای مکعبی می‌باشد. اما با جایگزینی تسریع‌کننده‌ی پراکسید، به تدریج، بلورهای مکعبی سراسر سطح را فرگرفته است. اندازه‌ی بلورها در حضور پراکسید اندکی درشت‌تر شده است، تخلخل پوشش کاهش یافته و پوشش مترکم‌تر و یکنواخت‌تر شده است.

بررسی‌ها نشان داد رشد دانه‌های کریستالی و فعال شدن آن بستگی به دما دارد. هنگامی که درجه‌ی حرارت پایین باشد تعداد جوانه‌زنی بلورها کم و در زمان طولانی، رشد می‌کنند و در نهایت بخشی از سطح ممکن است بدون پوشش باقی بماند. افزایش دما تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد، تعداد محل‌های فعال جوانه‌زنی در سطح را افزایش می‌دهد و تشکیل سریع جوانه‌های اولیه اتفاق می‌افتد. بنابراین ریزساختار و اندازه‌ی کریستال پوشش‌ها به شدت تحت تأثیر دمای محلول قرار می‌گیرد [۲۲].

دماهای بالاتر ۵۰ درجه علی‌رغم تسهیل جوانه‌زنی بلورهای فسفاته، مشکلاتی از قبیل تجزیه‌ی فسفات در حمام و افزایش هزینه‌ی پوشش‌دهی دارند، در حالی که یک پوشش فسفاته‌ی روی - کلسیم با ساختار ریز و همگن را می‌توان در دمای ۴۷ درجه سانتی‌گراد به دست آورد. به عبارت دیگر بهترین نتایج در دمای حدود ۴۷ درجه‌ی

جهت بررسی مورفولوژی سطحی و شکل هندسی کریستال‌های پوشش‌های فسفاته و نیز آنالیز عنصری آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. مدل میکروسکوپ استفاده شده FEI ESEM QUANTA 200 مجهز به طیف‌سنج انرژی تفرق اشعه‌ی ایکس<sup>۱</sup> است. برای افزایش وضوح تصاویر، نمونه‌ها به مدت ۳۰-۴۰ ثانیه با استفاده از دستگاه اسپاتر طلا مدل COXEM، پوشش طلا داده شدند. آنالیز طیف‌سنج انرژی (EDS) توسط آشکارساز EDAX EDS Silicon Drift 2017 انجام گرفت. برای بررسی ساختار کریستالی پوشش نیز از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. مدل دستگاه استفاده شده PANalytical بود.

برای بررسی مقاومت خوردگی از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل Radstat 1A انجام گرفت. سل سه الکترودی بدین منظور تهیه شد که در آن الکترود نقره/کلرید نقره به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. برای تهیه الکترود کاری، تمام قسمت‌های نمونه به غیر از سطحی به ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  با استفاده از لاک پوشاننده شد. سطح الکترود کاری در معرض محلول NaCl قرار گرفت. از ورقه‌ی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ نیز به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. برای هر نمونه مدت زمان ۲۰ دقیقه جهت پایداری پتانسیل انتخاب شده و روبش پتانسیل از مقدار ۱۵۰- تا ۲۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت ۱ mV/s انجام شد.

## نتایج

### بررسی میکروسکوپی پوشش

تمامی پوشش‌های به دست آمده، توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفتند و پوشش‌های با ساختار

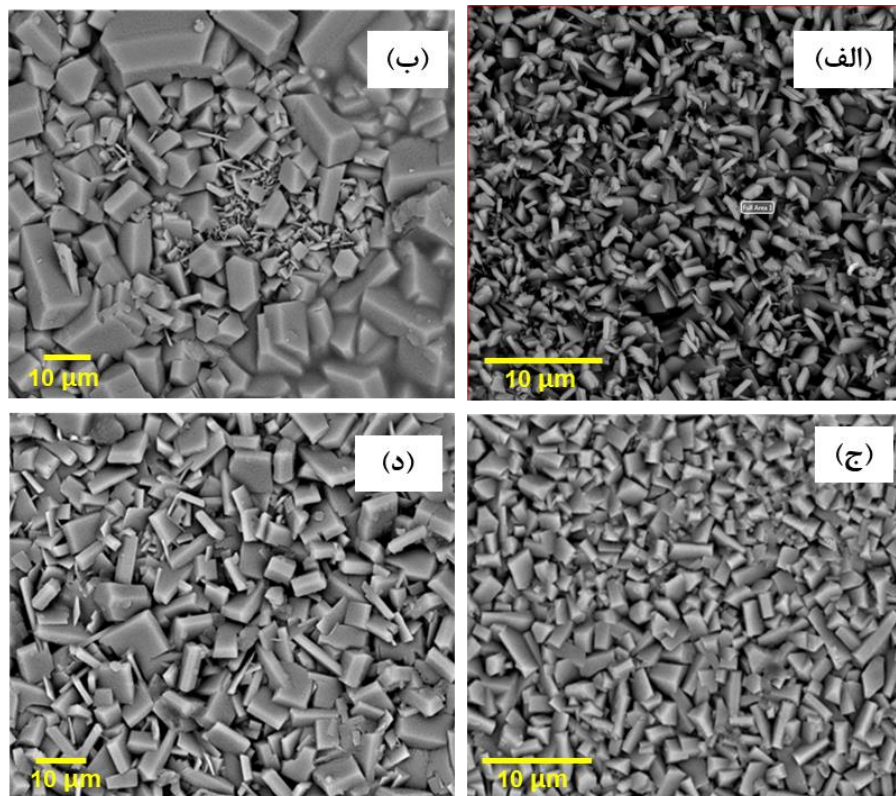
<sup>1</sup> Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

تخمین زد که هر سه فاز فسفوفیلیت  $(Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ ، هوییت  $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$  و شولزیت  $(Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$  در پوشش وجود دارند. برای بررسی نحوه توزیع عناصر در سطح نمونه، از آنالیز نقشه عنصری (map) استفاده شد. تصاویر حاصل از آنالیز map یکی از نمونه‌ها نمونه حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است که در آن از ۰/۶ میلی‌لیتر بر لیتر محلول، پراکسید هیدروژن استفاده شده است. تصاویر، حاکی از رشد یکنواخت فسفر، روی و کلسیم پوشش است و از طرفی دیگر مقدار آهن در نواحی بین بلورهای فسفاته زیاد می‌باشد که ناشی از اتم‌های زیر لایه است. مشابه با فسفر، مقدار عنصر روی (Zn) نیز در مرزها افت کرده و در داخل بلورها توزیع یکنواختی دارد.

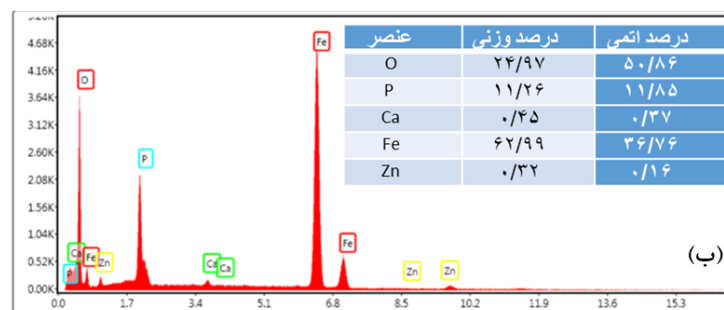
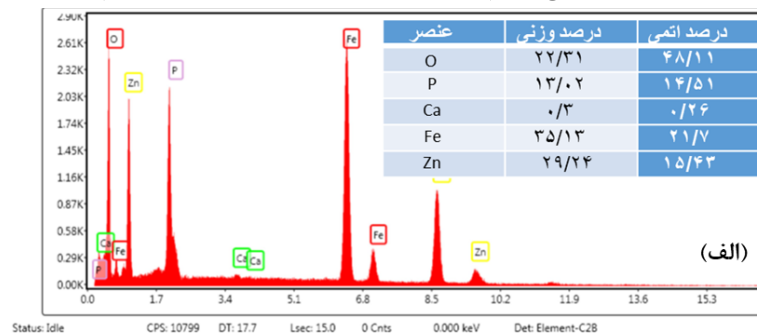
#### بررسی اثر زمان پوشش‌دهی

برای بررسی اثر زمان بر ضخامت پوشش فسفاته‌ی دو کاتیونی روی - کلسیم، سایر پارامترهای فسفاته‌کاری (pH، غلظت اجزاء، غلظت تسریع کننده‌ها، آماده‌سازی سطح) طبق حمام جدول ۱ ثابت نگه داشته شدند و عملیات فسفاته‌کاری در دمای ۴۷ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام گرفت. در زمان‌های مختلف ضخامت پوشش اندازه‌گیری شد. شکل ۴ منحنی تغییرات ضخامت پوشش نسبت به زمان فسفاته‌کاری را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که سرعت افزایش ضخامت در دقایق اول بالا است اما به مرور با مسدود شدن مسیر واکنش آهن زیر لایه با محلول اسیدی، سرعت واکنش به شدت افت می‌کند به طوری که پس از ۱۵ دقیقه تغییر محسوسی در ضخامت پوشش مشاهده نمی‌شود. بنابراین زمان ۱۵ دقیقه را می‌توان به عنوان زمان تقریبی پایان پوشش‌دهی لحاظ کرد.

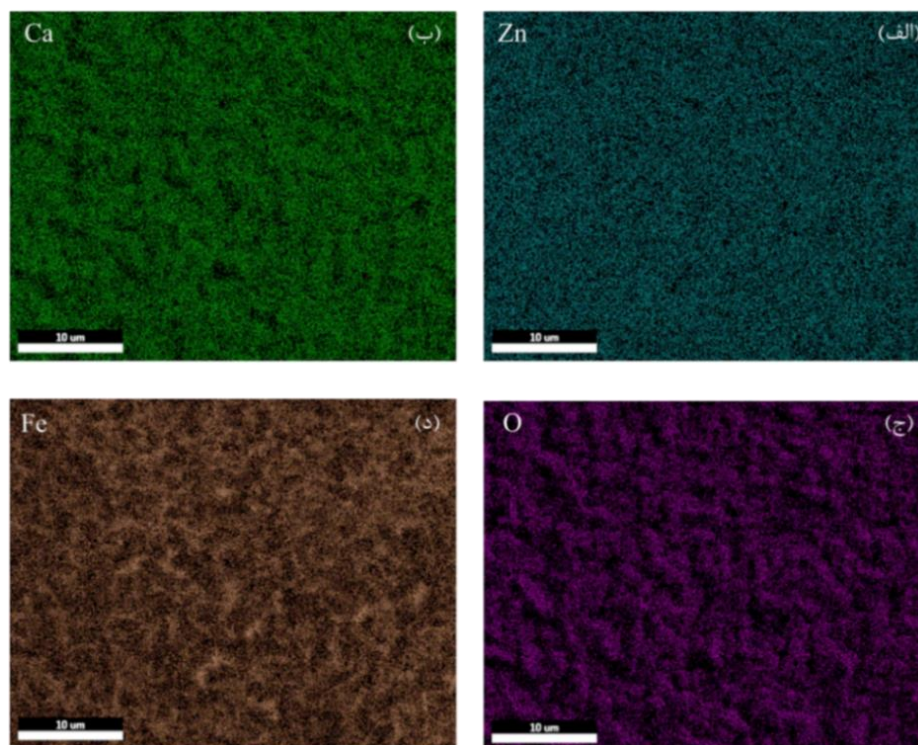
سانتی‌گراد به دست آمدند. همچنین pH بهینه برای پوشش دهی در حضور پراکسید هیدروژن حدود ۳/۲ به دست آمد. مقایسه‌ی پوشش‌های تولید شده با مراجع نشان می‌دهد پوشش‌های به دست آمده در این پژوهش، یکنواختی بیشتر در مورفولوژی همراه با بلورهای ریزتری دارا هستند [۱۲]. گزارش‌های موجود در منابع [۷] نشان می‌دهد بلورهای هوییت عمدتاً ساختاری سوزنی شکل دارند، در حالی که بلورهای فسفوفیلیت به شکل مکعبی و یا دیسکی بوده و ساختار ریز دانه دارند. از این‌رو، با توجه به شکل هندسی و نیز آنالیز عنصری نمونه‌ها می‌توان گفت فاز فسفوفیلیت فاز غالب پوشش در هر دو حالت تسریع کننده است. برای آنالیز عنصری پوشش از آنالیز EDS استفاده شد. طیف‌های حاصل از آنالیز EDS دو مورد از این نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است که در نمونه‌ی اول (شکل ۲-الف) از تسریع‌کننده‌های نیترات و نیترونی و در نمونه‌های بعد (شکل ۲-ب) از ۰/۶ میلی‌لیتر بر لیتر محلول، پراکسید هیدروژن استفاده شده است. با توجه به پیک‌های حاصل شده مشاهده می‌شود که پوشش‌ها دارای مقدار قابل توجهی از فسفر و اکسیژن هستند و نسبت تقریبی مقدار فسفر و اکسیژن تایید کننده تشکیل ترکیبات فسفاته، روی سطح است. درصد اتمی Zn در پوشش بسیار بیشتر از درصد کلسیم به دست آمد، در صورتی که درصد وزنی روی، قبل از ایجاد پوشش در حمام ۲g/L و درصد وزنی کلسیم ۱/۶g/L بود. بنابراین می‌توان گفت یون‌های کلسیم مشارکت کمتری در تشکیل ترکیبات فسفاته داشته باشد. به طور کلی حضور کلسیم در پوشش باعث تشکیل پوشش، با ساختار بلوری ریز و یکنواخت می‌شود [۱۴]. در مورد درصد بالای آهن باید گفت که بخش قابل توجهی از آن ناشی از فولاد زیرلایه است اما می‌توان



شکل ۱. تصاویر SEM پوشش‌های فسفاته‌ی دوکاتیونی روی - کلسیم به دست آمده از: الف) حمام فسفاته با تسریع‌کننده‌ی نیترات و نیتريت، ب) حمام حاوی ۰/۳ mL/L پراکسید هیدروژن، ج) حمام حاوی ۰/۶ mL/L پراکسید هیدروژن و د) حمام حاوی ۱ mL/L پراکسید هیدروژن.

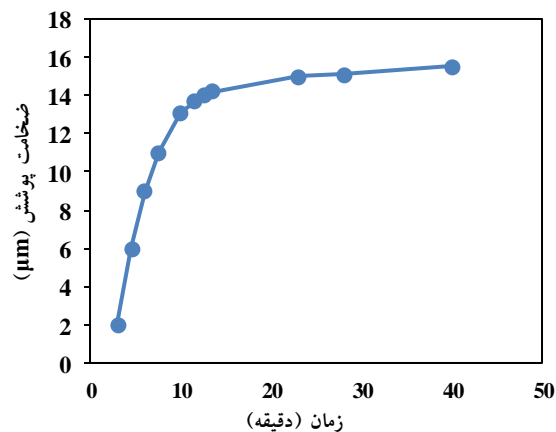


شکل ۲. طیف‌های حاصل از آنالیز EDS پوشش فسفاته‌ی دوکاتیونی روی - کلسیم: الف) پوشش حاصل از حمام فسفاته با تسریع‌کننده‌ی نیترات و نیتريت و ب) پوشش حاصل از حمام فسفاته با ۰/۶ mL/L تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن.



شکل ۳. تصاویر حاصل از آنالیز نقشه عنصری (map) پوشش فسفات‌های دوکاتیونی روی - کلسیم حاصل از پوشش حاصل از حمام فسفات با mL/L ۰/۶ تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن.

تسریع‌کننده‌های نیترات و نیتریتی و در نمونه‌های بعد (شکل ۵-ب) از ۰/۶ میلی‌لیتر بر لیتر محلول، پراکسید هیدروژن استفاده شده است. هر دو نمونه‌ی اول و دوم به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴۷ درجه‌ی سانتی‌گراد پوشش داده شدند. به علت ضخامت کم پوشش‌های فسفات، برای کاهش اثرات زیر لایه آهنی و دستیابی به طیف مناسب پراش اشعه‌ی ایکس، ولتاژ دستگاه تا حد امکان کاهش داده شد. با استفاده از پراش اشعه‌ی ایکس پیک اصلی فازهای مورد نظر در پوشش، به دست آمد. با مقایسه‌ی پیک‌های به دست آمده با بانک اطلاعاتی الگوهای تفرق اشعه‌ی ایکس مواد مشاهده شد که پیک‌های حاصل از زوایای پراش ۱۰، ۲۰/۱۲، ۲۶/۳۶ درجه مربوط به فاز فسفوفیلیت  $(Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$  بوده و سایر پیک‌های اصلی مربوط به فاز هوپیت  $(Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$ ، شولزیت  $(Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 4H_2O)$  و زیر لایه‌ی آهن فریتی ( $\alpha$ ) می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت پوشش دوکاتیونی به طور موفقیت آمیزی توسط شتاب‌دهنده‌ی پراکسید ایجاد شده



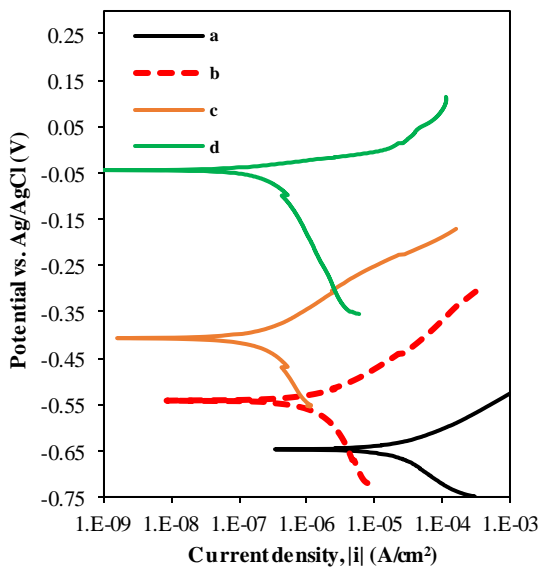
شکل ۴. منحنی تغییرات ضخامت پوشش فسفات‌های دوکاتیونی روی - کلسیم نسبت به زمان فسفات‌کاری در دمای ۴۷ درجه‌ی سانتی‌گراد در حضور mL/L ۰/۶ پراکسید هیدروژن.

#### بررسی ساختار پوشش

برای بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش فسفات‌های دوکاتیونی روی - کلسیم از آنالیز XRD استفاده شد. طیف به دست آمده از دو مورد از نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است که در نمونه اول (شکل ۵-الف) از

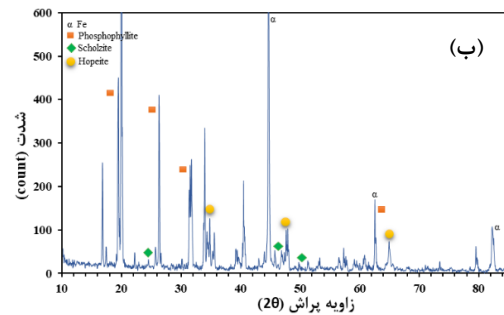
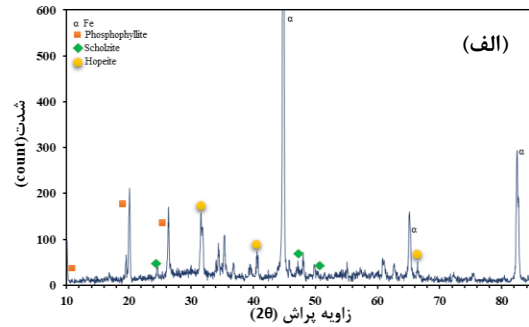


که مقدار  $E_{corr}$  تمام نمونه‌های فسفاته شده، بالاتر از فولاد بدون پوشش است و در این میان نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی  $0/6 \text{ mL/L}$  پراکسید هیدروژن، بالاترین  $E_{corr}$  را دارا است. شیب‌های تافل با اعمال پوشش فسفاته، افزایش یافته‌اند. نکته جالب توجه در این میان، افزایش شدیدتر شیب تافل کاتدی ( $\beta_c$ ) در پوشش‌های حاصل از تسریع‌کننده‌ی پراکسیدی می‌باشد. با توجه به اینکه شاخه کاتدی، مربوط به واکنش احیای هیدروژن می‌باشد افزایش نسبتاً زیاد  $\beta_c$ ، نشان از تضعیف شدن این واکنش روی سطح پوشش می‌باشد. این نتیجه با طبیعت نیمه عایق پوشش‌های فسفاته بلوری سازگار است و تخلخل پایین نمونه  $d$  نیز باعث افزایش بیشتر شیب تافل شده است [۲۳]. مقادیر چگالی جریان و سرعت خوردگی نیز حاکی از بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی پوشش تولید شده به کمک تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن می‌باشد، به طوری سرعت خوردگی نمونه  $d$  حدود  $0/01$  فولاد بدون پوشش است.



شکل ۶. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌ها در محلول  $5/3\%$  کلرید سدیم (a) نمونه‌ی بدون پوشش، (b) پوشش حاصل از حمام فسفاته با تسریع‌کننده‌ی نیترات و نیتريت، (c) حمام حاوی  $0/6 \text{ mL/L}$  پراکسید هیدروژن و (d) حمام حاوی  $0/6 \text{ mL/L}$  پراکسید هیدروژن.

است. همچنین مشاهده می‌شود که شدت پیک‌ها در نمونه‌ی (ب) بیشتر است که نشان‌دهنده ضخامت بیشتر پوشش تشکیل شده در حضور پراکسید است.



شکل ۵. طیف‌های شدت پیک‌های XRD به دست آمده از پوشش دوکاتیونی روی - کلسیم: (الف) در حضور با نیترات و نیتريت و (ب) پوشش حاصل از حمام فسفاته با  $0/6 \text{ mL/L}$  تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن.

### بررسی میزان خوردگی

شکل ۶ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های فولادی پوشش داده را به همراه منحنی پلاریزاسیون فولاد بدون پوشش (نمونه a) نشان می‌دهد. در نمونه b از تسریع‌کننده‌های نیترات و نیتريتی و در نمونه‌های بعد، به ترتیب از  $0/3 \text{ mL/L}$  و  $0/6 \text{ mL/L}$  میلی‌لیتر بر لیتر محلول، پراکسید هیدروژن استفاده شده است. برای به دست آوردن جریان خوردگی ( $i_{corr}$ )، سرعت خوردگی (C.R) و نیز شیب‌های تافل ( $\beta_c$  و  $\beta_a$ ) این منحنی‌ها از تقریب تافل استفاده شد و پتانسیل مدار باز نسبت به الکترود  $\text{Ag/AgCl}$  نیز به عنوان پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) در نظر گرفته شد. در جدول ۲ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از این آزمون آورده شده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود

جدول ۲. پارامترهای خوردگی به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های فولادی بدون پوشش و دارای پوشش فسفات در

محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

C.R. (mm/y)	$i_{Corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{Corr}$ (V vs. Ag/AgCl)	نمونه
۰/۳۵	۳۱/۱	۰/۰۸	۰/۱۵۳	-۰/۶۱	فولاد بدون پوشش
۰/۰۱۵	۱/۴	۰/۱۳۲	۰/۱۹۰	-۰/۵۵	تسریع‌کننده‌ی رایج
۰/۰۰۳	۰/۲۵۴	۰/۱۰۲	۰/۲۹۳	-۰/۴۳	۰/۳ mL/L پراکسید هیدروژن
۰/۰۰۳	۰/۲۶۶	۰/۱۲۹	۰/۲۸۷	-۰/۱۹	۰/۶ mL/L پراکسید هیدروژن

است.

### نتیجه‌گیری

پوشش فسفات‌های دوکاتیونی روی - کلسیم با موفقیت به کمک شتاب‌دهنده‌ی پراکسید هیدروژن روی فولاد ساده کربنی ایجاد شد و ساختار بلوری یکنواخت به دست آمد. می‌توان نکات زیر را در مورد پوشش به دست آمده مطرح کرد:

۱- مقادیر بهینه‌ی غلظت  $H_2O_2$ ، pH محلول و دمای فسفات‌کاری در حضور پراکسید هیدروژن به ترتیب ۰/۶، ۳/۲ و ۴۷ به دست آمد.

۲- مورفولوژی پوشش روی - کلسیم با تسریع‌کننده‌های نیترات و نیتريت عمدتاً به صورت مکعبی و ورقه‌ای شکل است اما شکل هندسی بلورهای پوشش فسفات‌های حاصل از تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن عمدتاً مکعبی است. در هر دو پوشش، فازهای فسفولیت، هوپیت و شولزیت مشاهده شد.

۳- پوشش‌های ایجاد شده با تسریع‌کننده‌ی پراکسید هیدروژن از مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش‌های ایجاد شده با تسریع‌کننده‌های نیترات + نیتريت برخوردار است.

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت پراکسید هیدروژن جایگزین مناسبی برای تسریع‌کننده‌های نیتريت و نیتراتی در پوشش‌های فسفات‌های دوکاتیونی روی - کلسیم است. در حضور پراکسید، علاوه بر ایجاد آلودگی کمتر، تسریع‌کننده‌ی کمتری برای ایجاد یک پوشش مطلوب نیاز

### مراجع

1. C. Kavitha, T.S.N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, I.S. Park, M.H. Lee, *Deposition of zinc-zinc phosphate composite coatings on steel by cathodic electrochemical treatment*, J. Coatings Technol. Res. 11 (2014) 431-442.
2. J. Duszczyk, K. Siuzdak, T. Klimczuk, J. Strychalska-Nowak, A. Zaleska-Medynska, *Manganese Phosphating Coatings: The Effects of Preparation Conditions on Surface Properties*, Materials (Basel). 11 (2018) 2585.
3. P. Horiky, S. Skalickova, L. Urbankova, D. Baholet, S. Kociova, Z. Bytesnikova, E. Kabourkova, Z. Lackova, N. Cernei, M. Gagic, V. Milosavljevic, V. Smolikova, E. Vaclavkova, P. Nevrlka, P. Knot, O. Krystofova, D. Hynek, P. Kopel, J. Skladanka, V. Adam, K. Smerkova, *Zinc phosphate-based nanoparticles as a novel antibacterial agent: In vivo study on rats after dietary exposure*, J. Anim. Sci. Biotechnol. 10 (2019) 1-12.
4. S. Jegannathan, T.K. Arumugam, T.S.N.S. Narayanan, K. Ravichandran, *Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic*, Prog. Org. Coatings. 65 (2009) 229-236.
5. C. Galvan-Reyes, J.C. Fuentes-Aceituno, A. Salinas-Rodríguez, *The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 2: The combined effect of NaOH and the amino group ( $NH_4OH$ , mono-ethanolamine and  $NH_4NO_3$ ) on the degradation stage of the phosphating mechanism*, Surf. Coatings Technol. 299 (2016) 113-122.
6. A.S. Akhtar, P.C. Wong, K.C. Wong, K.A.R. Mitchell, *Microstructural effects on the formation and degradation of zinc phosphate coatings on 2024-Al alloy*, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4813-4819.
7. B. Arun Kumar a, S.K.B. B, Jyotsna Dutta

21. A.A. al-Swaidani, Modified Zinc Phosphate Coatings: A Promising Approach to Enhance the Anti-Corrosion Properties of Reinforcing Steel, *MOJ Civ. Eng.* 3 (2017) 1–6.
22. B. Liu, G. yong Xiao, C. zhong Chen, Y. peng Lu, X. wen Geng, *Hopeite and scholzite coatings formation on titanium via wet-chemical conversion with controlled temperature*, *Surf. Coatings Technol.* 384 (2020) 125330.
23. V. de Freitas Cunha 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*, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2875–2884.
- Majumdar, *Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel*, *Appl. Surf. Sci.* 7 (2012) 7.
8. R. Thomas, M.J. Umapathy, *Environment Friendly Nano Silicon Dioxide Accelerated Zinc Phosphate Coating on Mild Steel Using a Series of Surfactants as Additives*, *Silicon.* 9 (2017) 675–688.
9. F. younes, *The effect of mechanical precipitation on simple carbon steel surface on the structure of Zn phosphate coating applied*, *J. New Mater.* 2 (2012) 14.
10. A. Oskuie, *Effect of current density on DC electrochemical phosphating of stainless steel 316*, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 2302–2306.
11. G.B. Darband, A. Afshar, A. Aliabadi, *Zn–Ni Electrophosphating on galvanized steel using cathodic and anodic electrochemical methods*, *Surf. Coatings Technol.* 306 (2016) 497–505.
12. T.S.N. Sankara Narayanan, S. Jegannathan, K. Ravichandran, *Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment: Role of anode-graphite versus steel*, *Prog. Org. Coatings.* 55 (2006) 355–362.
13. R. Chantorn, T. Siripongsakul, T. Nilsonthi, S. Chaikan, M. Amnuaysopon, *Phosphating of Mn modified Zn for low alloy steels SA335P22*, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 9635–9641.
14. M. Tamilselvi, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, J. Arockiaselvi, T. Pushpamalini, *Effect of nano ZrO<sub>2</sub> on nano zinc phosphating of mild steel*, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 8880–8888.
15. M. Arthanareeswari, P. Kamaraj, M. Tamilselvi, S. Devikala, *A low temperature nano TiO<sub>2</sub> incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance*, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 9012–9025.
16. A.S. Akhtar, K.C. Wong, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, *Effect of Mn<sup>2+</sup> additive on the zinc phosphating of 2024-Al alloy*, 515 (2007) 7899–7905.
17. F. Fang, J. Jiang, S.-Y. Tan, A. Ma, J. Jiang, *Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate*, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 2381–2385.
18. H. Huang, H. Wang, Y. Xie, D. Dong, X. Jiang, X. Zhang, *Incorporation of boron nitride nanosheets in zinc phosphate coatings on mild steel to enhance corrosion resistance*, *Surf. Coatings Technol.* 374 (2019) 935–943.
19. Y. Xie, M. Chen, D. Xie, L. Zhong, X. Zhang, *A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide*, *Corros. Sci.* 128 (2017) 1–8.
20. M.M. E. Alibakhshi, E. Ghasemi, *A Comparison Study on Corrosion Behavior of Zinc Phosphate and Potassium Zinc Phosphate Anticorrosive Pigments*, 1 (2012) 9.