

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 نترات سدیم به عنوان تسریع‌کننده است. به محلول پایه، غلظت صفر تا ۸ gr/lit یون نیکل به صورت نترات 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 Ni²⁺ 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 اندازه‌های متفاوت می‌باشد که از مراکز جوانه‌زنی رشد کرده و به هم متصل می‌شوند و نهایتاً سطح را می‌پوشانند. این حالت از رشد در مناطق بین بلورها شکاف و کانال‌هایی 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 پوشش‌های فسفات بسیار موثر باشد. بنابراین کنترل و اندازه‌گیری تخلخل در پوشش‌های 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 جوانه‌زنی می‌شود. به این ترتیب یک پوشش فسفات با دانه‌بندی 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 محل‌های جوانه‌زنی می‌شود؛ به جای تعداد کمی کریستال‌های

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 کریستال‌های 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 اندازه‌گیری تخلخل پوشش‌های فسفات روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. یک روش شیمیایی بر اساس تشکیل نقاط آبی رنگ بر روی کاغذ صافی غوطه‌ور 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 تخلخل‌های پوشش را نشان می‌دهد [۵]. تشکیل رسوب مس فلزی از محلول سولفات مس-کلرید سدیم و اندازه‌گیری مقدار رسوب مس با استفاده از میکروپراب الکترونی (EPMA) در نواحی خالی از پوشش؛ از روش‌های دیگر برای اندازه‌گیری تخلخل است [۶].

Zurilla و Hospadaruk [۷ و ۸] یک روش الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری 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، اندازه‌گیری مقدار دانسیته جریان در یک پتانسیل ثابت (SCE vs. -۵۵۰mV) مقدار تخلخل‌های پوشش را نشان می‌دهد. Kiss و Coll-Palagos [۱] نیز از روش ولتامتری سیکیلی برای ارزیابی تخلخل پوشش فسفات استفاده کردند. در منحنی‌های ولتامتری یک پیک آنودی در محدوده ۵۵۰ mV تا -۹۵۰ mV مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده اکسیداسیون Fe به Fe^{2+} و یا تشکیل ترکیبات کمپلکس

نمونه‌ها قبل از فسفاته‌کاری به روش غوطه‌وری، تا سناده شماره ۸۰۰ صیقل داده شده و سپس با استن چربی‌گیری شدند. ابعاد نمونه‌ها $2 \times 5 \text{ cm}^2$ می‌باشد تا آزمایش پلاریزاسیون نیز بر طبق استاندارد ابعادی انجام گیرد.

در ساخت محلول فسفاته‌کاری از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی و آب دو بار تقطیر با هدایت الکتریکی $1/6 \mu\text{S}$ استفاده گردید. محلول فسفاته‌کاری پایه شامل 5 gr/lit اکسید روی، 12 mlit/lit اسید فسفریک و 2 gr/lit نیترات سدیم به عنوان تسریع‌کننده است. به محلول پایه یون نیکل به صورت نیترات نیکل از غلظت صفر تا 8 gr/lit افزوده شده و تاثیر آن بررسی گردید. تمام نمونه‌های فسفاته در دمای 55°C و به مدت ۲۱۰ ثانیه تهیه شد. اندازه‌گیری تخلخل با استفاده از دستگاه پتانسیوستات Princeton Applied EG&G مدل 273A انجام گرفت. سطح تمام نمونه‌ها یک سانتی‌متر مربع انتخاب شد. محلول آزمایش محلول کلریدسدیم $0/01$ مولار در نظر گرفته شد. غلظت‌های بالاتر اگرچه شرایط آزمون را بهتر می‌کند، اما جریان ناشی از خوردگی را افزایش می‌دهد که باعث بروز خطا در داده‌های به دست آمده می‌شود. اندازه‌گیری 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 پوشش‌های تشکیل شده از میکروسکوب الکترونی (SEM) استفاده شد. برای تشخیص ساختار فازهای تشکیل شده در پوشش‌های فسفاته نیز از منحنی‌های به دست آمده از XRD کمک گرفته شد.

نتایج و بحث

در جدول (۱) و شکل (۱) نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون خطی مشاهده می‌شود. نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون، با جای‌گذاری در فرمول (۱)، درصد تخلخل را می‌دهد که در جدول (۱) آمده است. منحنی شکل (۲) نیز تغییرات تخلخل با مقدار

در حفره‌ها است. شدت این پیک نشان‌دهنده میزان تخلخل در پوشش‌های فسفاته است. Kiss و Coll-Palagos، این پیک را پیک تخلخل نام‌گذاری کرده‌اند. برای پیش‌بینی مقدار تخلخل می‌توان از ارتفاع پیک یا سطح زیر منحنی پیک آنودی استفاده کرد. برای این منظور از روش پلاریزاسیون خطی استفاده می‌شود [۱].

از یک روش ساده، سریع، کارآمد، غیر مخرب و تکرارپذیر برای اندازه‌گیری تخلخل در پوشش‌های فسفاته استفاده شده است. به این ترتیب پتانسیل با سرعت $0/2 \text{ mV/sec}$ از -50 mv تا $+50 \text{ mv}$ نسبت به پتانسیل مدار باز (O.C.P) جاروب می‌شود [۸]. سپس با استفاده از داده‌های به دست آمده از منحنی پلاریزاسیون خطی مقدار تخلخل بر حسب درصد، از رابطه زیر بدست خواهد آمد:

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

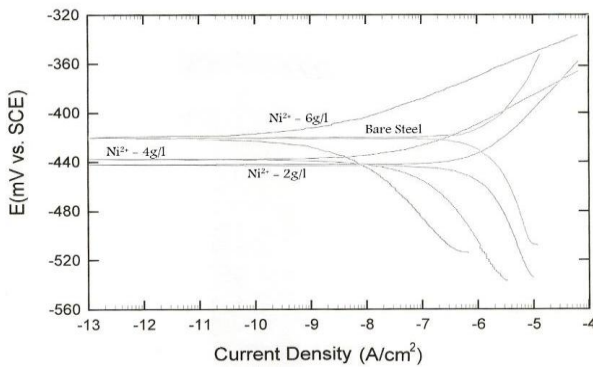
که R_{PS} مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش فسفاته بر حسب $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ، R_p مقاومت پلاریزاسیون نمونه با پوشش فسفاته بر حسب $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ، ΔE_{corr} اختلاف پتانسیل بین نمونه زیرلایه و نمونه با پوشش فسفاته بر حسب mv ، β_a ضریب تافل آنودی نمونه زیرلایه بر حسب mv/decade و P مقدار تخلخل در پوشش فسفاته بر حسب % می‌باشند [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 فسفاته با کمک میکروسکوب الکترونی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

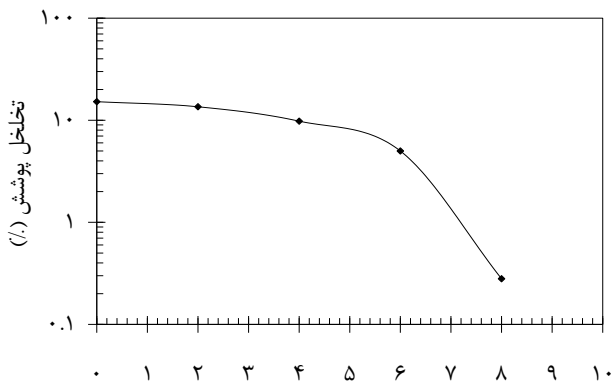
آزمایش‌ها

در این تحقیق از فولاد فوق کشش St14 که در ساخت بدنه خودرو کاربرد قابل توجهی دارد، به عنوان زیرلایه برای اعمال پوشش‌های فسفاته استفاده شده است. اعمال یک پوشش فسفاته با شرایط مناسب از نظر مقدار و اندازه تخلخل‌ها، می‌تواند کیفیت لایه رنگ را به طور قابل توجهی ارتقاء دهد.

می‌شود که با افزایش غلظت نیکل در محلول فسفاته‌کاری، 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 فسفاته‌کاری در غلظت مختلف نیکل در دمای ۵۵°C و زمان ۲۱۰ ثانیه



شکل ۲- تغییرات تخلخل در پوشش فسفاته روی - نیکل با غلظت‌های مختلف نیترات 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 هوپیت که یک فاز نامطلوب در فسفاته‌کاری 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؛

نیترات 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 آهسته‌ای 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 فسفاته‌کاری، سطح زیرلایه به طور کامل پوشانده نشده است. با افزایش غلظت نیکل، تخلخل پوشش کاهش می‌یابد تا حدی که در غلظت ۶ gr/lit نیترات 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 فسفاته‌کاری 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 ورقه‌ای 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.

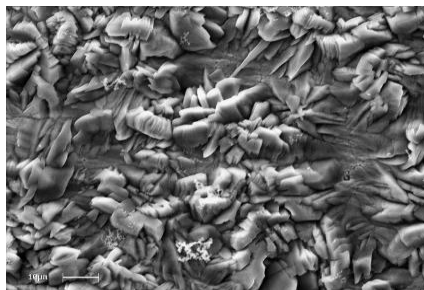
جدول ۱. داده‌های به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون خطی

غلظت نیترات نیکل در محلول فسفاته‌کاری (g/l)	R_p (KΩ)	$E_{Corr.}$ (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

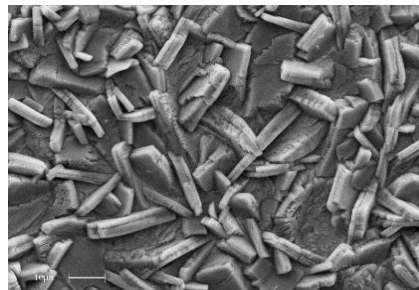
در جدول (۲) و شکل (۴) نتایج XRD در غلظت‌های مختلف نیکل آورده شده است. در این جدول مشاهده

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

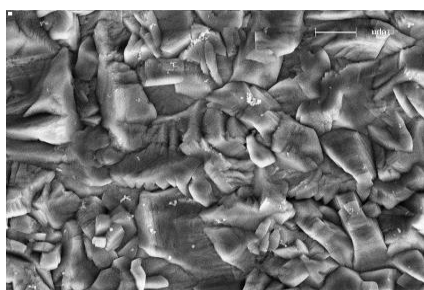
که با افزایش غلظت نیکل تا ۶ gr/lit، مقدار تخلخل با شیب نسبتاً آهسته‌ای کاهش می‌یابد ولی با افزایش غلظت



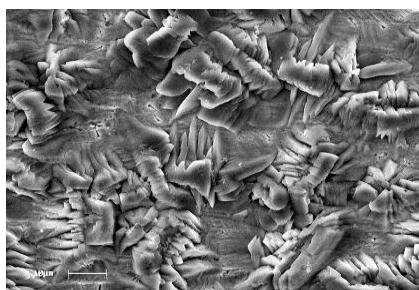
ب



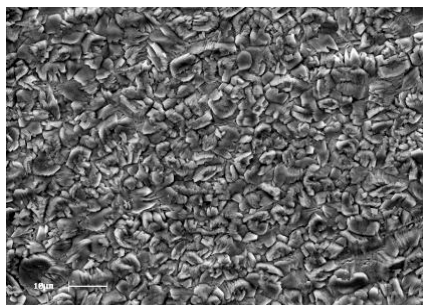
الف



د



ج

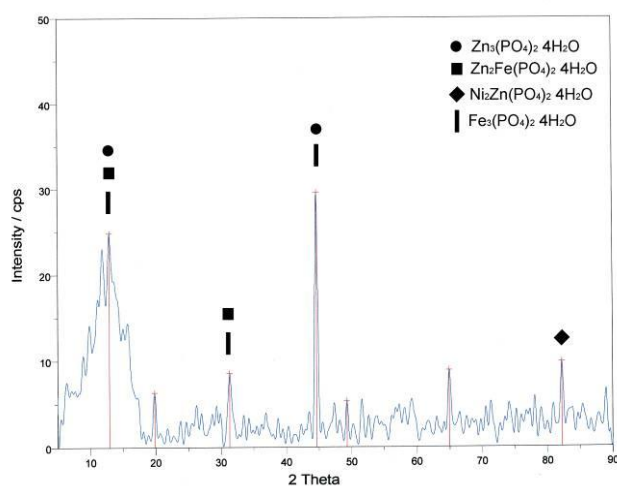


ه

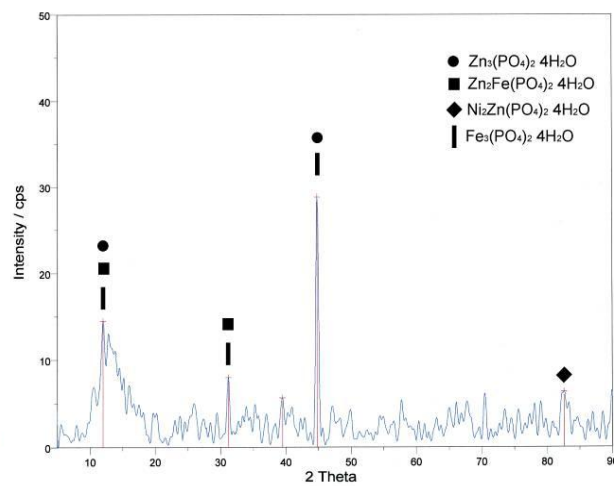
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح پوشش‌های فسفاته در محلول‌های حاوی (الف) صفر (ب) ۲ gr/lit (ج) ۴ gr/lit (د) ۶ gr/lit (ه) ۸ gr/lit نیترات نیکل در محلول.

جدول ۲- داده‌های به دست آمده از XRD که تغییرات شدت پیک ساختارهای مختلف با غلظت نیکل در محلول فسفاته‌کاری را نشان می‌دهد

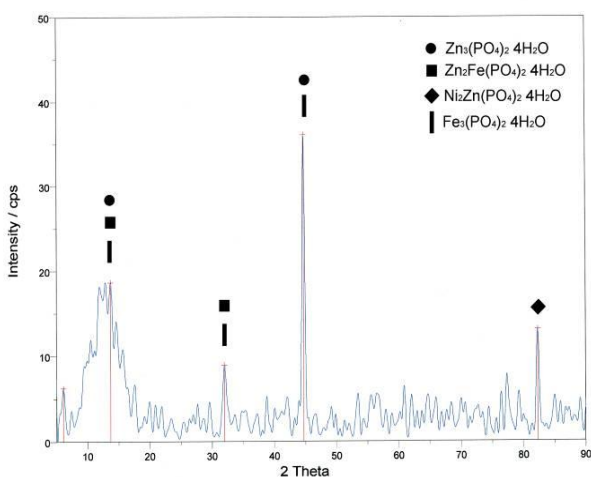
شدت پیک (cps)			غلظت نیترات نیکل (g/l)
فاز فسفوفیلاپت در $2\theta = 45^\circ$	فاز هویپت در $2\theta = 32^\circ$	فاز فسفونیکولیت در $2\theta = 82^\circ$	
~۲۸	~۸/۹	۶/۳۴	۲
~۳۰	~۸/۹	۹/۸۴	۴
~۳۲	~۸/۹	۱۰/۷۱	۶
~۳۶	~۸	۱۳/۰۹	۸



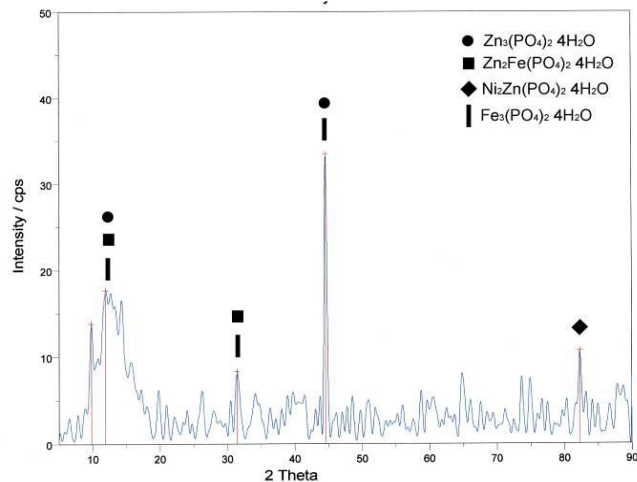
ب



الف



د



ج

شکل ۴- تصاویر به دست آمده از XRD مربوط به پوشش‌های فسفات‌ها در محلول‌های حاوی

۲ gr/lit (الف) ۴ gr/lit (ج) ۶ gr/lit (د) و 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 Ni²⁺ on zinc phosphating of 2024-T3 Al alloy*, Surface & Coating Technology, 187 (2004) 208-215.

بیشتری ایجاد می‌شود؛ پس می‌توان 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 و وضعیت تخلخل‌ها در پوشش گردیده است و می‌توان گفت پوشش‌های فسفات‌ه روی-نیکل، تخلخل کمتری نسبت به پوشش‌های فسفات‌ه 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.