

## Research Paper

# Comparison of properties of zinc, zinc/nickel, zinc/nickel/manganese phosphate coatings on 41Cr4 steel substrate

Gholamreza Khalaj<sup>1</sup>, Abolhassan Najafi\*<sup>1</sup>, Adel Heidarian<sup>2</sup>

1- College of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

2 -College of Technology and Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 2024/02/10

Revised: 2024/04/15

Accepted: 2024/04/20

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33054.2032](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33054.2032)

### Keywords:

phosphate coating, three cations, zinc, nickel, manganese, corrosion resistance, paint adhesion.

### Abstract

**Introduction:** In this research, the properties of zinc phosphate (single cation), zinc/nickel (double cation) and zinc/nickel/manganese (three cation) coatings were investigated.

**Methods:** The basic phosphating solution was prepared based on previous experiences including phosphoric acid, nitric acid, accelerators and modifiers to create an optimal coating structure. The concentration of compounds and operational parameters of temperature, time and solution pH were fixed during the process. The amount of zinc-nickel-manganese cations by zinc oxide is 1.5; Nickel nitrate 4 and manganese carbonate 3.8 (g/liter) were added to the bath. In the zinc phosphate coating solution (monocation), manganese nitrate and nickel nitrate were removed from the solution in Table 1. Zinc/nickel phosphating solution (bi-cationic) was also obtained by removing manganese carbonate from the solution. Measuring the thickness and weight of the surface unit, determining the amount of total and free acid, studying the morphology and microstructure of the coating; Corrosion resistance tests including resistance to alkali solubility, salt spray test were performed. Also, after painting the phosphated samples, paint layer thickness test, scratch and bending test, impact test and paint layer hardness were performed.

**Finding:** The comparison of phosphating baths showed that the weight of the coating decreased with the introduction of nickel and manganese ions. The low zinc phosphate coating has a cluster structure, while the zinc-nickel phosphate coating crystals are clustered and sheet-like, and the tri-cationic phosphate coating has a mixture of cubic and sheet-shaped structures. The difference in height and height in zinc-nickel-manganese phosphate coating; It has the lowest Ra and Rz values compared to single-cationic and double-cationic phosphate coatings. Also, the optimal three-cation coating has the highest corrosion resistance, which is due to greater uniformity, less porosity, fine crystal structure, and a high percentage of corrosion-resistant phases in the coating composition.

The coating color studies indicate that the best adhesion of the paint layer is related to the tri-cationic coating. According to the researches, the zinc-nickel-manganese three-cation coating provided better results than the zinc-nickel and zinc-nickel two-cation coatings.

**Citation:** Gholamreza Khalaj, Abolhassan Najafi, Adel Heidarian, Comparison of properties of zinc, zinc/nickel, zinc/nickel/manganese phosphate coatings on 41Cr4 steel substrate, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (53): 53-68.

\*Corresponding author: Abolhassan Najafi

**Address:** Department of Materials Engineering, College of Technology and Engineering, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran.

**Tell:** +989121032632

**Email:** [ab\\_najafi@iust.ac.ir](mailto:ab_najafi@iust.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

Zinc phosphate coatings on metal surfaces are often the first layer of a multi-layer corrosion protection coating and are expected to uniformly cover the base metal surface and thereby protect the base metal from the effects of corrosion if the corrosion protection coating is damaged [1, 2]. This layer on phosphate is also considered to ensure the proper adhesion of the applied paint layer [3, 4, 5]. On the other hand, zinc phosphate coatings on surfaces, for example, on hot-dip galvanized or electro-galvanized surfaces on the car body, should not only provide excellent corrosion resistance, but also ensure good paintability and good adhesion of the paint layer. [6, 7, 8]. During surface protection by phosphating, depending on the composition of the phosphating solution, a phosphate layer consisting of crystals and/or mixed crystals containing iron, zinc and manganese is formed on the metal surface [9, 10]. The quality of the base metal, the surface pretreatment method, and the technical and operational conditions of the phosphating process (composition of baths, addition of metals to the modified phosphating bath, temperature, treatment time, pH, accelerator, etc.) affect the formation and structure of the phosphate layer. have. [11-17]. The main components of zinc phosphate baths are water, phosphoric acid, zinc dihydrogen phosphate and metal salts (nickel, manganese salts), oxidizers (accelerators) and agents to improve corrosion resistance and adhesion [12, 13]. One of the important developments of zinc-phosphate baths was the modern three-cation bath (containing  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ ), which is suitable for depositing an excellent phosphate coating on steel structures and with superior alkaline resistance of the phosphate coating [14, 15].

For low-zinc baths, manganese is usually added to the bath to improve the coating's resistance to external influences, due to the modified crystal structure [16].

### Materials and Methods

The aim of this research is to compare the properties of mono-cationic zinc and bi-cationic zinc/nickel phosphate coatings with the optimal tri-cationic zinc/nickel/manganese coating. The samples were phosphated under the conditions of temperature of 55 degrees Celsius, time of 8 minutes and pH = 3. Measuring the thickness and weight of the surface unit, determining the amount of total and free acid, studying the morphology and microstructure of the coating; Corrosion resistance tests including resistance to alkali solubility, salt spray test were performed. Also, after staining the phosphated samples, paint layer thickness test, scratch and bending test, impact test and paint layer hardness were performed.

Measuring the thickness and weight of the surface unit, determining the amount of total and free acid, studying the morphology and microstructure of the coating; Corrosion resistance tests including resistance to alkali solubility, salt spray test were performed. Also, after painting the phosphated samples, paint layer thickness test, scratch and bending test, impact test and paint layer hardness were performed.

### Results and Discussion

The comparison of phosphating baths showed that the weight of the coating decreased with the introduction of nickel and manganese ions. The low zinc phosphate coating has a cluster structure, while the zinc-nickel phosphate coating crystals are clustered and sheet-like, and the tri-cationic phosphate coating has a mixture of cubic and sheet-shaped structures. The difference in height and height in zinc-nickel-manganese phosphate coating; It has the lowest Ra and

Rz values compared to single-cationic and double-cationic phosphate coatings. Also, the optimal three-cation coating has the highest corrosion resistance, which is due to greater uniformity, less porosity, fine crystal structure, and a high percentage of corrosion-resistant phases in the coating composition. The coating color studies indicate that the best adhesion of the paint layer is related to the tri-cationic coating. According to the researches, the zinc-nickel-manganese three-cation coating provided better results than the zinc-nickel and zinc-nickel two-cation coatings.

### Conclusion

1- The comparison of zinc, zinc-manganese, zinc-manganese-nickel phosphating baths shows that the weight of the coating has decreased with the introduction of nickel and manganese ions in the phosphating bath. The role of nickel and manganese ions is to increase the germination centers of the crystals on the surface and cause a uniform and thin coating to be formed. With the entry of nickel and manganese ions in the coating bath, the dimensions of the crystals also decrease. The low zinc phosphate coating has a cluster structure, while the zinc-nickel phosphate coating crystals are clustered and sheet-like, and the tri-cationic phosphate coating has a mixture of cubic and sheet-shaped structures.

2- The difference in height and height in zinc-nickel-manganese phosphate coating; It has the lowest Ra and Rz values compared to single-cationic and double-cationic phosphate coatings. The lower the surface roughness and the average height and height of the surface resulting from the phosphate coating, the corrosion resistance increases due to the removal of cavities and cathode areas (surface of the base metal) and due to the better connection of the paint with the three-cation zinc-nickel phosphate coating. - Manganese, adhesion is 5B. The zinc-nickel-manganese coatings formed on the surface

of 41Cr4 steel have reduced the amount of holes and porosity resulting from the coating, which is clearly evident in the roughness test of the coating surface.

3- The results of the salt spray and alkaline solubility tests show that the optimal three-cation coating has the highest corrosion resistance. The reason for this is greater uniformity, less porosity, fine crystal structure and high percentage of corrosion-resistant phases in the composition of the coating, and it has prevented the re-hydration of the coating. Therefore, paint separation does not occur in the scratched area, and the paint coating is free of blisters and rust.

4- Coating color studies show that the best adhesion of the paint layer is related to the three-cation coating. According to the researches, zinc-nickel-manganese three-cation coating has provided better results than zinc-mono-cation and zinc-nickel two-cation coating.

### Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

### Funding

No funding.

### Authors' contributions

Conducting experiments: Adel Heidarian; Methodology and data analysis: Abolhassan Najafi, Gholamreza Khalaj;

Initial writing: Abolhassan Najafi, Adel Heidarian;

Final writing: Gholamreza Khalaj.

### Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## مقایسه خواص پوشش های فسفات ه روی، روی/نیکل، روی/نیکل/منگنز بر زیرلایه فولاد 41Cr4

غلامرضا خلج<sup>۱</sup>، ابوالحسن نجفی<sup>۱\*</sup>، عادل حیدریان<sup>۲</sup>

۱- دانشکده فنی و مهندسی، واحد ساوه، دانشگاه آزاد اسلامی، ساوه، ایران

۲- دانشکده فنی و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

## چکیده

**مقدمه:** در این تحقیق خواص پوشش های فسفات ه روی (تک کاتیونی)، روی/نیکل (دو کاتیونی) و روی/نیکل/منگنز (سه کاتیونی) مورد بررسی قرار گرفت.

**روش:** محلول فسفات ه کاری پایه بر اساس تجربیات قبلی شامل اسید فسفریک، اسید نیتریک، شتاب دهنده ها و مواد اصلاح کننده برای ایجاد ساختار بهینه پوشش تهیه شد. غلظت ترکیبات و پارامترهای عملیاتی دما، زمان و pH محلول، در طول فرایند ثابت شد. مقادیر کاتیون های روی-نیکل-منگنز توسط اسید روی ۱/۵؛ نیترات نیکل ۴ و کربنات منگنز ۳/۸ (گرم بر لیتر) به حمام افزوده شد. در محلول پوشش فسفات ه روی (تک کاتیونی)، نیترات منگنز و نیترات نیکل از محلول جدول حذف شدند. محلول فسفات ه کاری روی/نیکل (دو کاتیونی) نیز با حذف کربنات منگنز از محلول حاصل شد. اندازه گیری ضخامت و وزن واحد سطح، تعیین مقدار اسید کل و آزاد، مطالعه مورفولوژی و ریزساختار پوشش؛ آزمون های مقاومت به خوردگی شامل مقاومت به حلالیت قلیایی، آزمایش پاشش نمک، انجام شد. همچنین بعد از رنگ آمیزی نمونه های فسفات ه شده، آزمایش ضخامت لایه رنگ، آزمایش خراش و خمش، آزمایش ضربه و سختی لایه رنگ انجام پذیرفت.

**یافته ها:** مقایسه حمام های فسفات ه کاری نشان داد که با ورود یون های نیکل و منگنز، وزن پوشش کاهش یافته است. پوشش فسفات ه با غلظت کم روی دارای ساختار خوشه ای است، در حالی که بلورهای پوشش فسفات ه روی-نیکل، خوشه ای و ورقه ای بوده و پوشش فسفات ه سه کاتیونی نیز مخلوطی از دو ساختار مکعبی و ورقه ای شکل دارد. اختلاف پستی و بلندی ها در پوشش فسفات ه روی-نیکل-منگنز؛ کمترین مقدار Ra و RZ را در مقایسه با پوشش فسفات ه تک کاتیونی و دو کاتیونی دارد. همچنین پوشش سه کاتیونی، بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد که علت آن یکنواختی بیشتر، تخلخل کمتر، ساختار بلوری ریز و بالا بودن درصد فازهای مقاوم به خوردگی در ترکیب پوشش است.

**نتیجه گیری:** بررسی های رنگ پوشش مشخص می کند که بهترین چسبندگی لایه رنگ مربوط به پوشش سه کاتیونی است. با توجه به بررسی های انجام شده پوشش سه کاتیونی روی-نیکل-منگنز نتایج مناسب تری را نسبت به پوشش تک کاتیونی روی و دو کاتیونی روی-نیکل فراهم کرد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۱

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۱/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33054.2032](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33054.2032)

## واژه های کلیدی:

پوشش فسفات ه، سه کاتیونی، روی، نیکل، منگنز، مقاومت خوردگی.

\* نویسنده مسئول: ابوالحسن نجفی

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران.

تلفن: ۰۹۱۲۱۰۳۲۶۳۲

پست الکترونیکی: ab\_najafi@iust.ac.ir

## مقدمه

کننده اضافه شده به محلول فسفات‌ه‌ی با یون‌ها و الکترون‌های  $H^+$  واکنش داده و اسیدیت‌ه‌ی محلول را کاهش می‌دهند و در نتیجه از تشکیل حباب‌های گاز هیدروژن که تماس بین محلول فسفات‌ه‌ی و سطح فلز را مسدود می‌کنند، جلوگیری می‌کنند [۲۴ و ۲۵]. ترکیبات مورد استفاده بیشتر نیتريت‌ها، نیتريت‌ها، کلرات‌ها، پراکسیدها، نمک‌های فلزی و ترکیبات نیتروژن معدنی یا آلی یا عنصر خاکی کمیاب هستند. نیتريت، معمولاً به شکل نیتريت سدیم ( $NaNO_2$ )، اغلب به عنوان یک شتاب دهنده در فرآیندهای فسفات‌ه‌ی روی انتخاب می‌شود [۲۶].

با توجه به مروری بر منابع [۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲، ۳۳، ۳۴، ۳۵ و ۳۶]، نوآوری تحقیق مشخصه‌یابی ترکیب حمام پوشش فسفات‌ه‌ی با مقدار کم فلز روی است که در دماهای نسبتاً پایین (کمتر از ۶۰ درجه سانتیگراد)، در مدت زمان کم و حداقل غلظت مواد شیمیایی آلوده‌کننده‌ی محیط زیست ایجاد شده و علاوه بر ساختار بلوری ریز و یکنواخت، مقاومت به خوردگی و چسبندگی رنگ مناسبی نیز داشته باشد. بنابراین در این تحقیق مقایسه خواص پوشش‌های فسفات‌ه‌ی تک کاتیونی روی و دو کاتیونی روی/نیکل، با پوشش سه کاتیونی روی/نیکل/منگنز انجام می‌شود. اندازه‌گیری ضخامت و وزن واحد سطح، تعیین مقدار اسید کل و آزاد، مطالعه مورفولوژی و ریز ساختار پوشش؛ آزمون‌های مقاومت به خوردگی شامل مقاومت به حلالیت قلیایی، آزمایش پاشش نمک، انجام شد. همچنین بعد از رنگ آمیزی نمونه‌های فسفات‌ه‌ی شده، آزمایش ضخامت لایه رنگ، آزمایش خراش و خمش، آزمایش ضربه و سختی لایه رنگ انجام گرفت.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه از فولاد 41Cr4 با ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) ۰/۴۶۲ کربن، ۰/۹۸ کروم، ۰/۱۳۱ سیلیسیم و ۰/۷۴۸ منگنز به عنوان زیرلایه پوشش استفاده شد. نمونه‌های با ابعاد  $۵۰ \times ۲۰ \times ۴$  میلی‌متر انتخاب شد. پس از آماده سازی مکانیکی نمونه‌ها، برای چربی‌گیری، در محلول استون به مدت ۱ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک و سپس در محلول چربی‌گیر (با ترکیب (درصد وزنی)  $Na_2CO_3 \cdot ۲۰ NaOH$ ، ۱۵،  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ، ۳۰،  $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ ، ۳۰، مایع ظرفشویی ۵) در دمای  $۹۰^\circ C$  به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس قطعات توسط آب مقطر به مدت ۳۰ ثانیه شستشو داده شدند. برای فعال سازی سطح در دمای محیط از محلول حاوی ترکیب فسفات تیتانیوم با نام تجاری Fixodine 50 با غلظت ۱ گرم بر لیتر در آب مقطر، با زمان غوطه‌وری به مدت ۳ دقیقه استفاده شد. نمونه‌ها پس از خروج از محلول فعال سازی و قبل از خشک شدن سطح در محلول فسفات‌ه‌ی کاری وارد شدند. محلول فسفات‌ه‌ی کاری شامل اسید فسفریک،

پوشش‌های فسفات روی بر سطوح فلزی اغلب اولین لایه پوشش چندلایه محافظ در برابر خوردگی هستند و انتظار می‌رود به طور یکنواخت سطح فلز پایه را بپوشانند و در نتیجه از فلز پایه در برابر اثرات خوردگی در صورت آسیب دیدن پوشش محافظ در برابر خوردگی محافظت کنند [۲۷ و ۲۸]. این لایه فسفات روی همچنین برای اطمینان از چسبندگی مناسب لایه رنگ اعمال شده در نظر گرفته شده است [۳ و ۴ و ۵]. از سوی دیگر، پوشش‌های فسفات‌ه‌ی روی بر سطوح، به‌عنوان مثال، بر سطح گالوانیزه داغ یا الکتروگالوانیزه بر بدنه خودرو، نه تنها باید مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی ایجاد کند، بلکه رنگ‌پذیری خوب و چسبندگی خوب لایه رنگ را تضمین کند [۶ و ۷ و ۸]. در طول محافظت از سطح توسط فسفات‌ه‌ی کردن، بسته به ترکیب محلول فسفات‌ه‌ی، یک لایه فسفات متشکل از بلورها و یا بلورهای مخلوط حاوی آهن، روی و منگنز بر سطح فلز تشکیل می‌شود [۹ و ۱۰]. کیفیت فلز پایه، روش پیش عملیات سطح، و شرایط فنی و عملیاتی فرآیند فسفات‌ه‌ی (ترکیب حمام‌ها، افزودن فلزات به حمام فسفات‌ه‌ی اصلاح شده، دما، زمان تصفیه، pH، شتاب‌دهنده و غیره) بر تشکیل و ساختار لایه فسفات تأثیر دارند [۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۱۷]. اجزای اصلی حمام‌های فسفات روی عبارتند از آب، اسید فسفریک، فسفات دی هیدروژن روی و نمک‌های فلزی (نمک‌های نیکل، منگنز)، اکسیدکننده‌ها (شتاب دهنده‌ها) و عوامل بهبود مقاومت در برابر خوردگی و چسبندگی [۱۲ و ۱۳]. یکی از پیشرفت‌های مهم حمام‌های فسفات روی، حمام سه کاتیونی مدرن (حاوی  $Zn^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Ni^{2+}$ ) است که برای پوشش‌دهی سطوح ساختارهای فولادی به کار می‌رود و دارای خواص عالی و مقاومت قلیایی مناسب است [۱۴ و ۱۵]. در حمام‌های با غلظت کم روی، معمولاً منگنز به حمام اضافه می‌شود تا مقاومت پوشش در برابر تأثیرات خارجی را، به دلیل ساختار بلوری اصلاح شده، بهبود بخشد [۱۶].

فسفات‌ه‌ی شدن یک فرآیند الکتروشیمیایی است که در آن فلزات (به عنوان مثال آهن) با کاهش میکرو آند  $H^+$  حل می‌شوند و فسفات نامحلول بر سطح میکروکاتد رسوب می‌کند [۱۷ و ۱۸]. پوشش فسفات بر سطوح فلزی در نتیجه واکنش‌های سطحی بین سطح فلز و محلول فسفات رسوب می‌کند [۱۹ و ۲۰]. با غوطه‌ور کردن آلیاژها و فولادهای پایه آهن در حمام‌های حاوی ترکیبات دی‌هیدروژن فسفات محلول در آب با ترکیب مناسب یا با پاشیدن محتویات حمام بر سطح فلزات، پوشش‌های تبدیلی بلوری ریز تشکیل می‌شوند [۲۱ و ۲۲].

در فرآیند فسفات‌ه‌ی کردن، از شتاب دهنده‌ها (معمولاً اکسیدکننده‌ها) برای تسریع تشکیل پوشش استفاده می‌شود [۲۳]. عوامل اکسید

$$\text{وزن واحد سطح پوشش (g/cm}^2\text{)} = \frac{W_2 - W_3}{Sk}$$

ضخامت پوشش / وزن واحد سطح = چگالی ظاهری

وزن نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتالی مدل Metter با دقت  $\pm 0.1$  میلی‌گرم اندازه‌گیری شد. برای برداشتن لایه‌ی فسفات‌ها از سطح، نمونه‌ها مطابق با استاندارد به مدت حدود ۱۵ دقیقه در محلول اسید کرومیک ۵٪ در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار گرفتند [۱۵]. در حین اندازه‌گیری، باید نمونه‌ها کاملاً خشک شوند.

### تعیین مقدار اسید کل و آزاد

جهت اندازه‌گیری اسید کل و اسید آزاد از روش تیتراسیون استفاده شد. برای تعیین مقدار اسیدیته‌ی کل ابتدا ۱۰ میلی‌لیتر از محلول فسفات‌ها سه کاتیونی توسط پیپت در بشر ریخته شده و چند قطره معرف فنل فتالی (pH= ۳/۸) به آن افزوده شد، یک بورت ۵۰ میلی‌لیتری ابتدا با آب مقطر سپس با محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال شستشو داده شد. داخل بورت، محلول سود ۰/۱ ریخته و مقدار آن در صفر تنظیم شد. سپس محلول موجود در بشر با هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تیتراژ شد. تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به صورتی نشان دهنده پایان عملیات تیتراسیون است و مقدار هیدروکسید سدیم مصرف شده بر حسب میلی‌لیتر (۱ میلی‌لیتر برابر یک نقطه یا درجه) برابر اسید کل خواهد بود. مقدار اسید کل محلول فسفات روی باید در حدی حفظ شود که عملکرد خوبی داشته باشد. در محلول‌های رایج اسیدیته‌ی کل از ۲۰ تا ۲۸ نقطه کنترل می‌شود [۱۸]. مقدار اسید آزاد نیز باید تا حدی باشد که محلول کارایی مورد قبولی داشته باشد. برای تعیین مقدار اسید آزاد نیز، ۱ میلی‌لیتر از محلول توسط محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تیتراژ شد. به عنوان معرف از برموفنل بلو<sup>۱</sup> یا متیل اورانژ<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. نقطه پایانی وقتی است که محلول از حالت رنگ زرد به آبی مایل به سبز تبدیل شود به این صورت که pH سنج را در محلول غوطه‌ور نموده و در زمانی که محلول به شدت به هم زده می‌شود با سود ۰/۱ نرمال به دقت تیتراژ می‌گردد. زمانی که pH محلول به ۳/۷ برسد واکنش خاتمه یافته و میزان حجم مصرفی سود عدد اسیدی آزاد محلول را نشان می‌دهد. مقدار اسید کل<sup>۳</sup> (TA) به اسید آزاد<sup>۴</sup> (FA) با ضریب اسیدیته F نشان داده می‌شود. معمولاً ضریب F بیشتر منجر به ایجاد پوشش با اندازه دانه‌های ریزتری می‌شود. مقدار رابطه نزدیکی با pH حمام دارد. مشخص شده است که مقدار F

اسید نیتریک، اکسید روی، نیترات نیکل، کربنات منگنز، نیترات و نیتريت سدیم، فلورید سدیم است. ترکیب بهینه حمام فسفات‌ها سه کاتیونی براساس تجربه و منابع در جدول ۱ آمده است.

به منظور مقایسه خواص پوشش‌های فسفات‌ها تک کاتیونی روی و دو کاتیونی روی/نیکل، با پوشش سه کاتیونی روی/نیکل/منگنز بهینه (جدول ۱)، نمونه‌ها در دمای  $55^\circ\text{C}$ ، زمان ۸ دقیقه و  $\text{pH}=3$  فسفات‌ها شدند. در محلول پوشش فسفات‌ها روی (تک کاتیونی)، نیترات منگنز و نیترات نیکل از محلول جدول ۱ حذف شدند. محلول فسفات‌ها کاری روی/نیکل (دو کاتیونی) نیز با حذف کربنات منگنز از محلول حاصل شد.

جدول ۱- شرایط کاری جهت ایجاد پوشش فسفات‌ها روی-نیکل-منگنز بهینه (دما  $55^\circ\text{C}$ ، زمان ۸ دقیقه و  $\text{pH}=2/9-3/1$ )

ترکیب پایه	واحد	نوع ماده مصرفی
۱/۵	g/lit	ZnO
۴	g/lit	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
۳/۲	g/lit	MnCO <sub>3</sub>
۱۰	ml/lit	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
۲	ml/lit	HNO <sub>3</sub>
۰/۱۸	g/lit	NaCO <sub>2</sub>
۰/۸	g/lit	NaCO <sub>3</sub>
۰/۵	g/lit	NaF
۰/۳	g/lit	Fixodine 50

### آزمون‌های پوشش فسفات‌ها

#### اندازه‌گیری ضخامت و وزن واحد سطح پوشش فسفات‌ها

برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش فسفات‌ها و نیز پوشش رنگ اعمالی بر سطح، از دستگاه فیشر استفاده شد. برای این منظور ۵ نقطه از پوشش فسفات‌ها، ضخامت سنجی شده و میانگین اعداد بدست آمده به عنوان ضخامت پوشش در نظر گرفته شد. به منظور تعیین وزن واحد سطح و چگالی ظاهری پوشش و میزان اسید شویی از فلز پایه، از روش انحلال استفاده شد. اگر  $W_1$  وزن اولیه نمونه،  $W_2$  وزن نمونه فسفات‌ها شده،  $W_3$  وزن نمونه پس از انحلال پوشش و  $Sk$  مساحت کل باشد، به این ترتیب روابط زیر مورد استفاده قرار گرفتند [۱ و ۲]:

<sup>3</sup>- total acid (TA)  
<sup>4</sup>- free acid (FA)

<sup>1</sup>- Bromophenol blue (BPB)  
<sup>2</sup>- methyl orange (MO)

و بعد از مشاهدات کلی، از حمام مه نمکی خارج شدند و از سطح نمونه‌ها عکس گرفته شد.

### رنگ پوشش

پس از ایجاد انواع پوشش فسفات‌ه بر سطح نمونه‌ها و خشک شدن کامل آنها، برای بررسی آزمایشی پاشش نمک، آزمایش ضربه و آزمایش چسبندگی رنگ، یک لایه رنگ اکریلیک کوره‌ای زیتونی به روش اسپری، اعمال شد. سپس رنگ در داخل کوره در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان زمان ۱۵ دقیقه، پخت شد. رنگ اعمالی با ضخامت ۳۰ تا ۵۰ میکرون بر تمامی نمونه‌های مورد آزمایش، قرار گرفت.

### آزمایش ضخامت لایه رنگ

برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش، از دستگاه Elcometer استفاده شد. ابتدا این دستگاه قبل از اندازه‌گیری، با استفاده از تست بلوک‌های استاندارد، کالیبره شد. برای انجام ضخامت ۸ نقطه از پوشش اندازه‌گیری شد و سپس میانگین اعداد بدست آمده به‌عنوان ضخامت پوشش ثبت گردید.

### آزمایش خمش

این آزمایش با استاندارد ASTM D3359B انجام شد که نمونه‌ها در قسمتی که شعاع مندرل کمترین مقدار است قرار گرفتند و تحت بیشترین خمش واقع شدند و شعاع ترک خوردگی نمونه‌ها نیز ثبت شد. نمونه برای انجام این تست نمونه با ابعاد  $80 \times 180$  و به ضخامت ۱ میلی‌متر انتخاب شد. در این تست مقاومت رنگ هنگام خم کردن بر مندرلی به قطر ۴ الی ۲۰ میلی‌متر و یا مخروطی با قطرهای متغیر اندازه‌گیری می‌شود. در این آزمون، مقاومت پوشش از نظر انعطاف‌پذیری و یا ترک خوردگی و پوسته‌پوسته شدن تعیین می‌گردد.

### آزمایش خراش

تست چسبندگی رنگ به‌روش تست چسب نواری مطابق با استاندارد ASTM D-3359-09 انجام شد. به کمک چاقویی مخصوص، یک مدل شبکه‌ای در سطح، برش داده شد. نوار حساس با فشار بر شبکه اعمال می‌شود و تحت زاویه  $180^{\circ}$  درجه‌کننده می‌شود. تعداد مربعات یا خطوط کنده شده، مقدار چسبندگی را مشخص می‌کند که از طریقی مقایسه با مراجع موجود تعیین می‌شود.

اثر مهمی در واکنش خود کاتالیزوری تشکیل نیتريت دارد که وقتی که در حمام فسفات‌ه غوطه‌ور می‌شود، بر سطح رخ می‌دهد.

### مطالعه مورفولوژی و ریز ساختار پوشش

برای انجام مطالعات ریز ساختار پوشش‌های فسفات‌ه از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> (SEM) مدل Tescan VEGA مجهز به آنالیز نقطه‌ای<sup>۲</sup> (EDX) استفاده شد. برای تعیین زبری سطح پوشش‌ها، از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۳</sup> (AFM) ساخت شرکت ترمو میکروسکوپ استفاده شد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup> (XRD) نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج PW 3710 فیلیپس انجام شد. پارامترهای اندازه‌گیری به شرح زیر بود: تشعشع  $\text{CuK}\alpha$  (۵۰ کیلوولت، ۴۰ میلی‌آمپر)، سرعت  $0.025^{\circ}/\text{s}$  درجه بر ثانیه، محدوده ۵ تا  $75^{\circ}$  درجه.

### مقاومت به خوردگی

#### بررسی مقاومت به حلالیت قلیایی

برای بررسی تاثیر محیط قلیایی بر پایداری پوشش فسفات‌ه، وزن نمونه‌های فسفات‌ه شده با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت  $0.1$  میلی‌گرم اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط داخل محلول  $0.1$  مولار سود (NaOH) غوطه‌ور شدند. در طول زمان غوطه‌وری محلول با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با سرعت  $120$  دور بر دقیقه هم‌زده شد [۲۷]. سپس میزان کاهش وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری و سطح آن‌ها نیز با استفاده از میکروسکوپ نوری بررسی گردید. این روش مطابق کار توماندل<sup>۵</sup> و همکارانش [۲۳]، برای بررسی مقاومت به حلالیت قلیایی پوشش فسفات‌ه است.

#### آزمایش پاشش نمک

برای مقایسه پوشش‌های فسفات‌ه، پس از خشک کردن سطح نمونه‌ها، نمونه‌ها رنگ شدند. در نمونه‌های رنگ شده توسط کراس کاتر خراش‌های متقاطع (به صورت علامت ضربدر) ایجاد شد به نحوی که خراش ایجاد شده به سطح فولاد برسد. سپس آن‌ها در حمام مه نمکی (۵٪ NaCl) در دمای  $40^{\circ}\text{C}$ ، مطابق با استاندارد ASTM B117 قرار داده شدند و هر ۲۰ ساعت مورد بازدید قرار گرفته تا مشاهدات خوردگی ثبت گردد. پس از ۲۴۰ ساعت نمونه‌ها از دستگاه خارج شده

4- X-ray diffraction (XRD)

5- Tomandl

1- scanning electron microscope (SEM)

2- energy dispersive spectroscopy (EDX)

3- atomic force microscope (AFM)

## آزمایش ضربه

صورت پذیرفت. همان طور که ملاحظه می‌گردد با ورود نیکل و منگنز در پوشش فسفات‌ها، وزن واحد سطح کاهش می‌یابد. در شکل ۱، مشاهده می‌شود که تراکم بلوری با ورود یون‌های نیکل و منگنز در پوشش بهبود یافته و بیشترین مقدار آن در پوشش سه کاتیونی، حاصل شده است. بنابراین با ریزش بلورها، یکنواختی پوشش افزایش می‌یابد.

## مورفولوژی انواع پوشش فسفات‌ها

اثرات تغییر ترکیب محلول فسفات‌ها در ساختار پوشش‌های حاصله در تصاویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۱) مشاهده می‌شود. پوشش فسفات‌ها روی به صورت خوشه‌ای است، در پوشش فسفات‌ها تک کاتیونی رشد و تشکیل بلورهای فسفات‌ها روی به صورت ستونی و کشیده مشاهده می‌شود که به اصطلاح دانه‌بندی خشن است. اما پوشش فسفات‌ها روی-نیکل دارای بلورهای ورقه‌ای شکل است، که به علت حضور نیکل جلوی رشد بلور روی گرفته می‌شود. پوشش فسفات‌ها روی-نیکل-منگنز نیز مخلوطی از بلورهای مکعبی و ورقه‌ای شکل است که در واقع مجموعه‌ای از مکعب‌های روی هم افتاده است و بسیار مناسب برای کاربرد زیر لایه رنگ است، زیرا ذرات رنگ در بین این ورقه‌ها محبوس شده و چسبندگی رنگ بالا می‌رود. این نتایج مطابق مشاهدات توماندل و همکارانش در رابطه با مورفولوژی پوشش‌های فسفات‌ها است [۲۳].

علت ساختار دوگانه این پوشش‌ها می‌تواند مربوط به مکانیسم تشکیل پوشش توسط یون‌های نیکل و منگنز باشد. با توجه به اینکه منگنز باعث پخش شدن پوشش بر سطح و نیکل منجر به متمرکز شدن آن می‌شود. در ابتدای تشکیل پوشش، یکسری بلورهای ورقه‌ای شکل بر روی هم رشد می‌کنند و در نهایت باعث تشکیل بلورهای مکعبی شکل می‌شوند که مکانیسم آن، رشد پیش رونده است. در جدول ۲، خصوصیات حاصل از بررسی مورفولوژی پوشش‌های فسفات‌ها مختلف آورده شده است.

پوشش‌هایی که وابسته به زیر لایه باشند، بیشتر در معرض آسیب‌های ناشی از ضربه در طی ساخت تجهیزات و زمان سرویس‌دهی قرار می‌گیرند. مطابق با استاندارد ASTM D2794-93، اعمال ضربه به صورت مستقیم توسط پانچ با قطر ۰/۶۲۵ اینچ صورت گرفت. در این آزمایش برای تعیین مقاومت به ضربه تمامی نمونه‌ها از وزنه ۱ پوندی با ارتفاع رها سازی ۸۰ اینچ استفاده شد.

## سختی لایه رنگ

برای اندازه‌گیری سختی لایه رنگ از دستگاه Bluged DGD مدل ۵۰۹ استفاده شد. نحوه کار دستگاه شامل حرکت پاندولی است که به وسیله یک ساچمه به پوشش رنگ متصل شده است. تعداد رفت و برگشت پاندول به وسیله شمارشگر دیجیتالی ثبت می‌گردد. هرچقدر عدد ثبت شده بالاتر باشد، سختی رنگ بیشتر است، بنابراین مقاومت به نفوذ رطوبت در لایه رنگ نیز افزایش می‌یابد. سختی به روش Persoz (PSZ) اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

مقایسه خواص پوشش‌های فسفات‌ها روی، روی/نیکل، روی/نیکل/منگنز

## وزن واحد سطح، ضخامت و چگالی ظاهری

در جدول ۲ نتایج حاصله از بررسی‌های وزن سنجی و ضخامت سنجی پوشش‌ها آمده است. عریان‌سازی بر اساس استاندارد ISO3892

جدول ۲- نتایج وزن سنجی، ضخامت و چگالی ظاهری پوشش‌های مختلف

نوع پوشش فسفات‌ها	وزن واحد سطح (g/m <sup>2</sup> )	میانگین ضخامت پوشش (μm)	چگالی ظاهری (g/Cm <sup>2</sup> )	شکل بلورهای پوشش
Zn	۵/۱۱	۴/۶۵	۱/۰۹	خوشه‌ای
Zn- Ni	۴/۶۹	۴/۳۵	۱/۱	خوشه‌ای و ورقه‌ای
Zn- Ni-Mn	۴/۵۵	۴/۰۱	۱/۱۳	مخلوطی از مکعبی و ورقه‌ای

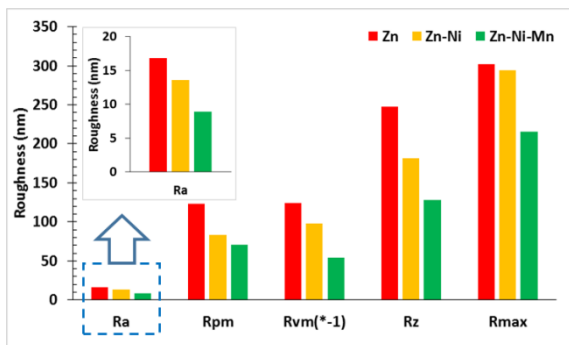


زبری سطح پوشش‌های تک کاتیونی، دو کاتیونی و سه کاتیونی، از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شده است. اختلاف پستی و بلندی پوشش‌ها در جدول ۳ مشاهده می‌شود، همانطوری که از اعداد جدول ۳ و شکل ۲ مشاهده می‌گردد فسفات‌ه‌ی سه کاتیونی کمترین مقدار Ra و Rz را در مقایسه با پوشش‌های دیگر دارد. نتایج آزمایش خوردگی و چسبندگی نشان داد که با کاهش میزان تخلخل و حفره‌های موجود در پوشش فسفات‌ه‌ی، میزان چسبندگی و مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد. یعنی هرچه درجه زبری سطح و میانگین پستی و بلندی‌های سطحی حاصل از پوشش فسفات‌ه‌ی کمتر باشد، به علت حذف حفره‌ها و مناطق کاتدی (سطح فلز پایه) مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد و همچنین به علت اتصالات بهتر رنگ با پوشش فسفات‌ه‌ی سه کاتیونی روی-نیکل-منگنز، چسبندگی در حد 5B است. پوشش-های روی-نیکل-منگنز که بر سطح فولاد 41Cr4 تشکیل شده است میزان حفره‌ها و تخلخل‌های حاصل از پوشش را کاهش داده است که در آزمایش زبری سطح پوشش نیز، کاملاً مشهود است.

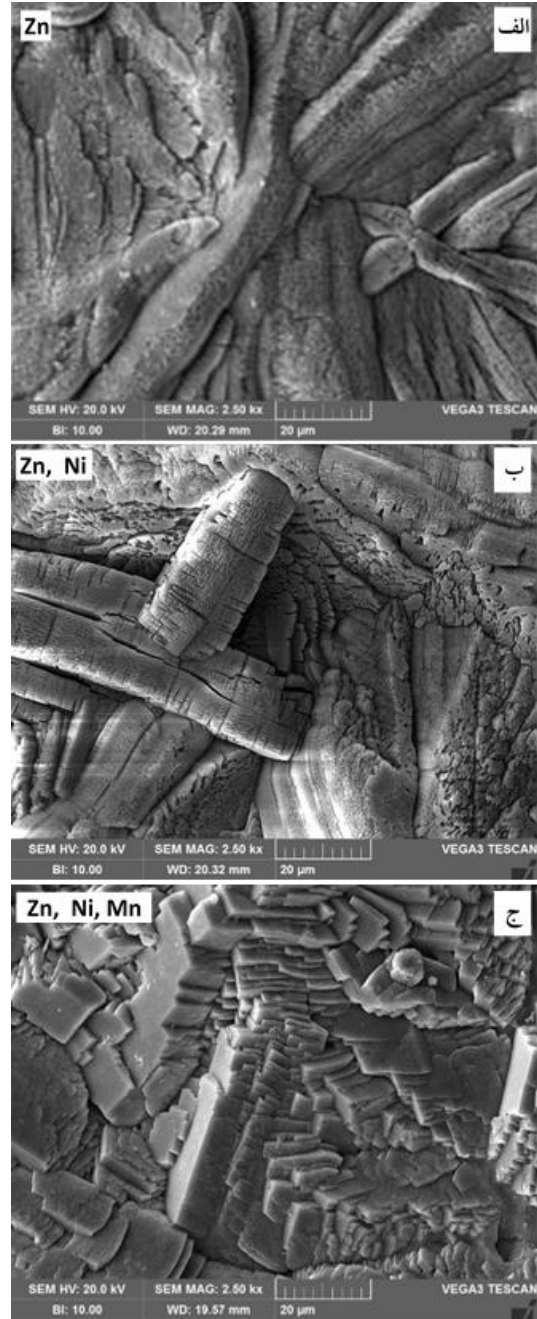
### جدول ۳- مقادیر زبری به دست آمده از آنالیز AFM پوشش‌های فسفات‌ه‌ی تک کاتیونی، دو کاتیونی و سه کاتیونی

نوع پوشش فسفات‌ه‌ی	Ra (nm)	Rpm (nm)	Rvm (nm)	Rz (nm)	Rmax (nm)
روی	۱۶/۸۲	۱۲۳/۶۸	-۱۲۳/۹	۲۴۷/۶	۳۰۱/۶۳
روی-نیکل	۱۳/۶	۸۳/۷۱	-۹۷/۸۳	۱۸۱/۵۶	۲۹۴/۲۳
روی-نیکل-منگنز	۸/۹۲	۷۰/۶۸	-۵۴/۲۹	۱۲۸	۲۱۵/۳

شکل ۳ تصاویر دو بعدی و سه بعدی این پوشش‌ها را نشان می‌دهد، با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که با ثابت ماندن سایر پارامترهای فسفات‌ه‌ی کاری، با افزایش غلظت منگنز در حمام مقدار زبری پوشش حاصل کاهش یافته و پوششی یکنواخت‌تر با ساختار بلوری ریزتر حاصل شود.



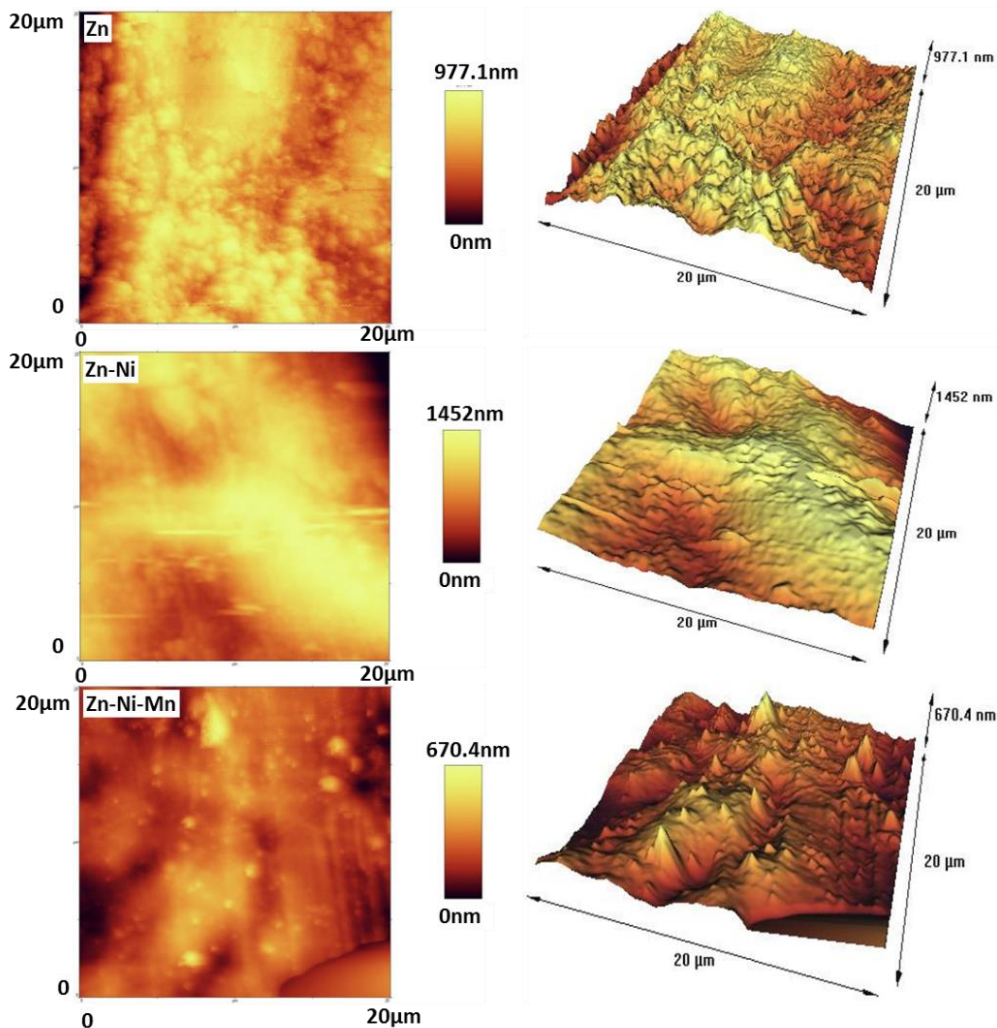
### شکل ۲- نتایج آنالیز AFM پوشش‌های فسفات‌ه‌ی تک کاتیونی، دو کاتیونی و سه کاتیونی



شکل ۱- تصاویر SEM از پوشش فسفات‌ه‌ی تک کاتیونی، دو کاتیونی، و سه کاتیونی (الف) تک کاتیونی، (ب) دو کاتیونی، و (ج) سه کاتیونی

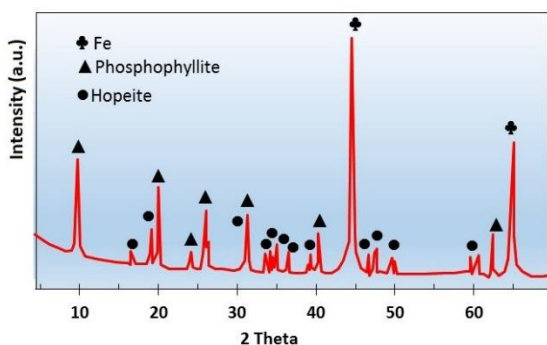
### تعیین زبری سطح پوشش

یکی دیگر از پارامترهایی که بر چسبندگی رنگ موثر است، میزان زبری سطح است. بدیهی است که هرچه پوشش فسفات‌ه‌ی ایجاد شده بر زیرلایه یکنواخت‌تر و اندازه بلورهای آن ریزتر باشد، میزان زبری سطح مناسب بوده و در نتیجه علاوه بر افزایش مقاومت سایش پوشش، باعث مهیا شدن سطحی مناسب برای اعمال رنگ می‌گردد. برای مقایسه‌ی



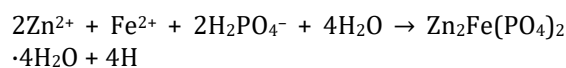
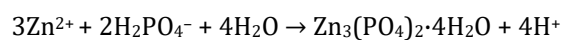
شکل ۳- تصاویر سه بعدی و دو بعدی از آنالیز AFM پوشش‌های فسفات‌ها تک کاتیونی، دو کاتیونی و سه کاتیونی

توصیف با نتایج XRD حاضر مطابقت دارد، جایی که تشکیل یک فاز فسفات تشخیص داده می‌شود.



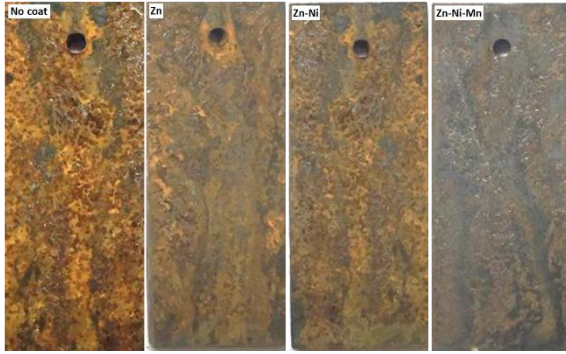
شکل ۴- طرح XRD پوشش فسفات‌ها از حمام سه کاتیونی

تجزیه و تحلیل XRD پوشش فسفات‌ها از حمام سه کاتیونی، وجود سه فاز را نشان می‌دهد: هوپیت  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ، فسفوفیلیت  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  و فلزی (شکل ۴). حضور فاز فسفوفیلیت مربوط به انحلال فولاد کربنی در حمام اسیدی (pH = ۳/۲-۳/۶) در طول فرایند فسفات‌کاری است [۲۴]. واکنش‌های ممکن برای تشکیل هوپیت و فسفوفیلیت به شرح زیر است [۲۵]:



دوئر<sup>۱</sup> و همکاران [۲۷] نشان داد که فرمول کلی پوشش فسفات تشکیل شده در حمام‌های سه کاتیونی با غلظت کم روی می‌تواند به صورت  $Zn_{3-x-z}(Ni_xMn_z)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ارائه شود. این

<sup>1</sup>-Doerre



### مقاومت به خوردگی آزمایش پاشش نمک

آزمون پاشش نمک در دو بخش بدون رنگ (فقط فسفات‌ه‌ کاری شده) و با رنگ انجام شد. در نمونه‌های فسفات‌ه‌ کاری شده با پوشش تک کاتیونی، دو کاتیونی، سه کاتیونی و نیز نمونه بدون پوشش و سنباده‌زنی شده (به عنوان نمونه شاهد)، ابتدا بر سطح نمونه‌ها خراش‌های قطری و متقاطع ایجاد شد و سپس به مدت ۱۰ ساعت در دستگاه پاشش نمک قرار گرفته و مشاهده مربوط در هر ۸ ساعت ثبت گردید.

در نمونه‌های با رنگ، نمونه‌های فسفات‌ه‌ کاری شده (با پوشش تک کاتیونی، دو کاتیونی، سه کاتیونی) و نیز بدون پوشش فسفات‌ه‌، به صورت اسپری رنگ آمیزی شدند. سپس بر سطح نمونه‌های رنگ‌شده، خراش‌های قطری و متقاطع ایجاد شد. مطابق با استاندارد ASTM B117 نمونه‌ها به مدت ۲۴۰ ساعت در دستگاه پاشش نمک قرار گرفته و مشاهدات خوردگی پوشش‌های رنگ در هر ۲۴ ساعت ثبت گردید. در جدول ۵ و ۴ وضعیت ظاهری نمونه‌ها بعد از خارج سازی از دستگاه آورده شده است. همچنین میزان کندی رنگ در اطراف خراش‌های متقاطع، به عنوان معیاری برای چسبندگی رنگ بررسی شد. به کمک این بررسی، مقاومت لایه رنگی به نفوذ آب در زیر پوشش که منجر به ایجاد تاول می‌شود، ارزیابی می‌گردد که هر چه میزان کندی رنگ در اطراف خراش کمتر باشد، مقاومت به نفوذ و جذب آب در زیر لایه بیشتر بوده است. شکل ۵ و ۶ وضعیت ظاهری نمونه‌ها را پس از انجام آزمایش پاشش نمک نشان می‌دهند. همانطور که ملاحظه می‌شود، نمونه ی فسفات‌ه‌ روی-نیکل-منگنز، بیشترین مقاومت به خوردگی را در این آزمون نشان داده است، که علت آن یکنواختی بیشتر، تخلخل کمتر، ساختار بلوری ریز و بالا بودن درصد فازهای مقاوم به خوردگی در ترکیب پوشش و باعث جلوگیری از هیدراسیون مجدد پوشش، است. لذا جدا شدن رنگ در محل خراش اتفاق نمی‌افتد و پوشش رنگ فاقد تاول و زنگ زدگی است.

شکل ۵- تصاویر سطح نمونه‌های فسفات‌ه‌ شده پس از ۱۰ ساعت آزمایش پاشش نمک بدون رنگ

جدول ۵- وضعیت ظاهری نمونه‌های فسفات‌ه‌ و رنگ شده پس از آزمایش پاشش نمک

نمونه	زمان پیدایش اولین آثار خوردگی	وضعیت نمونه پس از ۲۴۰ ساعت
بدون پوشش	≈۴۵	میزان جدا نشدن رنگ در محل خراش
پوشش روی	≈۸۰	۲-۳ میلی متر علاوه بر تاول
پوشش روی-نیکل	≈۱۶۰	۱ میلی متر علاوه بر تاول
پوشش روی-نیکل-منگنز	≈۱۸۰	۱ میلی متر



شکل ۶- تصاویر سطح نمونه‌های فسفات‌ه‌ و رنگ شده پس از ۲۴۰ ساعت آزمایش پاشش نمک

جدول ۴- وضعیت ظاهری نمونه‌ها پس از آزمایش پاشش بدون رنگ

نمونه	زمان پیدایش اولین آثار خوردگی	وضعیت نمونه پس از ۱۰ ساعت
بدون پوشش	ساعت اولیه	به طور کامل دچار زنگ زدگی شده
پوشش روی	<۸	محصولات خوردگی علاوه بر خراش‌های متقاطع به صورت پراکنده در سایر قسمت‌های سطح نیز ایجاد گردید
پوشش روی-نیکل	≈۸	محصولات خوردگی علاوه بر خراش‌های متقاطع به صورت پراکنده در سایر قسمت‌های سطح نیز ایجاد گردید
پوشش روی-نیکل-منگنز	≈۱۱	محصولات خوردگی کمی در محل خراش‌ها و به صورت پراکنده ایجاد شده است

### مقاومت به حلالیت قلیایی

جدول ۶ نتایج حاصل از آزمون مقاومت به حلالیت قلیایی پوشش‌های فسفات‌ه‌ مختلف را نشان می‌دهد. معیار مقاومت به حلالیت قلیایی میزان کاهش وزن نمونه در اثر انحلال قلیایی در نظر گرفته شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پوشش فسفات‌ه‌ روی، بیشترین انحلال قلیایی را در بین پوشش‌ها دارد که علت آن می‌تواند تخلخل بالا و عدم وجود فازهای مقاوم به خوردگی فسفومنگالیت و فسفونیکولیت در پوشش باشد ولی با ورود یون‌های منگنز و نیکل در پوشش، مقاومت به حلالیت قلیایی افزایش یافته که بیشترین مقاومت به حلالیت قلیایی در پوشش سه کاتیونی روی-نیکل-منگنز حاصل شده است. بنابراین

نوک تیز بلورها) و فشرده بر سطح زیر لایه می‌شود، که با ایجاد لایه نازک و یکنواخت پوشش بر سطح زیر لایه چسبندگی رنگ را افزایش می‌دهد، همچنین ورود یون‌های نیکل به پوشش فسفات‌ها تک کاتیونی روی، با کاهش چشمگیر اندازه بلورهای پوشش مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. لازم به ذکر است که ایجاد پوشش با ظاهر یکنواخت (پوشش‌دهی سطح به طور کامل و یکنواخت) باعث بهبود خواص رنگ خواهد شد. پوشش فسفات‌ها سه کاتیونی، پوشش‌هایی با بلورهای ریز با یکنواختی بالا ایجاد می‌کنند، که باعث بهبود چسبندگی رنگ خواهد شد.

#### جدول ۷- نتایج آزمایش چسبندگی پوشش‌های فسفات‌ها

نوع پوشش فسفات‌ها	ضخامت لایه فسفات‌ها (μm)	ضخامت لایه رنگ شده (μm)	وضعیت نمونه	میزان جدا شدن رنگ
نمونه بدون پوشش	---	۴۲	0B	پوسته پوسته شدن و کنده شدن
روی	۴/۸۹	۴۷	3B	پوسته پوسته شدن در طول لبه (۵-۲۵٪)
روی- نیکل	۴/۱۲	۵۵	5B	صاف بودن تمام لبه‌های برش و کنده نشدن هیچ کدام از مربع‌ها
روی- نیکل- منگنز	۳/۹۸	۶۴	5B	

علت نزدیک بودن پایداری قلیایی پوشش حاصل از حمام را می‌توان به ثابت بودن نسبی مجموع این دو فاز در پوشش نسبت داد. تحقیقات نشان داده است که مکانیزم تخریب هوپیت در pHهای بالا، واکنش حالت جامد هوپیت و تشکیل هیدروکسید روی توجیه می‌شود [۲۱]. هیدروکسید روی نیز بسادگی به اکسید روی تجزیه می‌شود. درخصوص پایداری شیمیایی هوپیت ایجاد شده بر فولاد گالوانیزه شده مشخص شده که حضور مقادیر کمی از یون‌های منگنز و آهن در حمام فسفات‌های روی با تشکیل کمپلکس پایدار با هیدروکسید روی و یا هوپیت، باعث افزایش مقاومت پوشش گالوانیزه در pHهای بالاتر از ۱۲ می‌شود.

#### جدول ۶- نتایج مقاومت به حلالیت قلیایی پوشش‌های فسفات‌ها مختلف

نوع پوشش فسفات‌ها	ضخامت لایه فسفات‌ها (μm)	میزان کاهش وزن (g/m <sup>2</sup> )
روی	۴/۷۹	۲/۱۶
روی- نیکل	۴/۲	۱/۷۴
روی- نیکل- منگنز	۴/۱۱	۱/۵۵

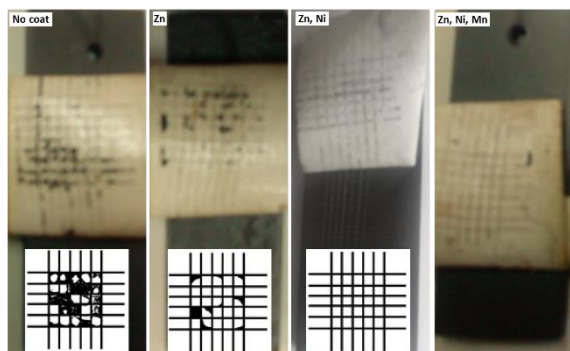
#### نتایج آزمایشات رنگ

##### ضخامت لایه رنگ

برای بررسی تاثیر زیر لایه پوشش فسفات بر چسبندگی رنگ، آزمایش‌های رنگ بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. جدول ۷ نتایج حاصل از ضخامت رنگ پوشش‌های فسفات‌ها مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از ضخامت فیلم رنگی مشخص است که در مورد پوشش فسفات‌ها سه کاتیونی روی- نیکل- منگنز ضخامت بهینه برای چسبندگی مناسب آستر و پوشش نهایی فراهم شده است.

##### چسبندگی رنگ

جدول ۷ و شکل ۷ نتایج حاصل از آزمون خراش را در پوشش‌های فسفات‌ها نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش خراش پوشش فسفات‌ها سه کاتیونی در گروه 5B قرار می‌گیرد. پوشش فسفات‌ها تک کاتیونی روی دارای کمترین مقاومت به آزمایش خراش است و در گروه 3B قرار می‌گیرد. با توجه به جدول ۷ نتیجه می‌شود، که با ورود یون‌های نیکل و منگنز به پوشش فسفات‌ها تک کاتیونی روی، چسبندگی رنگ افزایش یافته که علت آن با توجه به بررسی مورفولوژی پوشش فسفات‌ها روی- نیکل و روی- نیکل- منگنز ریز و یکنواخت شدن بلورهای پوشش فسفات‌ها است، که منجر به کاهش ضخامت پوشش می‌شود، همچنین با توجه به اینکه در هر سه نوع پوشش با قرار گرفتن پوشش فسفات‌ها بر سطح زیر لایه، بلورهای پوشش باعث می‌شوند سطح زیر لایه دچار پستی و بلندی شود، که به این ترتیب لایه رنگ بهتر بر سطح قرار می‌گیرد. پوشش فسفات‌ها روی- نیکل با سرعت آهسته تشکیل می‌شود، که باعث ایجاد پوشش سبک وزن با کیفیت بلوری خوب (سطح



شکل ۷- نتایج آزمایش چسبندگی پوشش‌های فسفات‌ها به همراه عکس‌های مربوط به استاندارد

##### مقاومت به ضربه

جدول ۸ نتایج حاصل از آزمون تست ضربه را در پوشش‌های فسفات‌ها مختلف را نشان می‌دهد. در شکل ۸ تصاویر تست ضربه نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل، نمونه فاقد پوشش در برابر آزمایش، مقاومت خوبی ندارد. پوشش فسفات‌ها دو و سه کاتیونی موجب افزایش انعطاف‌پذیری لایه رنگ و افزایش مقاومت به ضربه خواهد شد.



شکل ۹- نتیجه آزمایش خمش پوشش فسفات‌ه سه کاتیونی

### نتیجه گیری

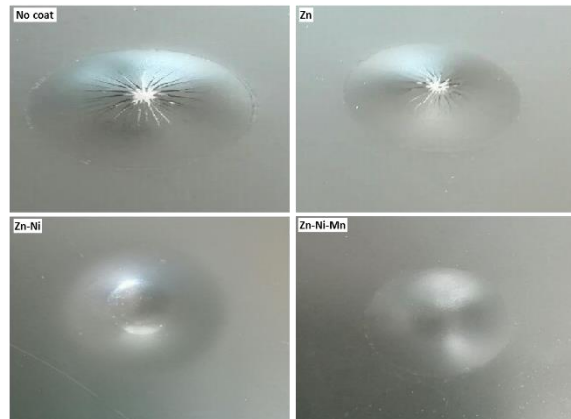
۱- مقایسه حمام‌های فسفات‌ه کاری روی، روی- منگنز، روی- منگنز- نیکل نشان می‌دهد که با ورود یون‌های نیکل و منگنز در حمام فسفات‌ه کاری، وزن پوشش کاهش یافته است. نقش یون‌های نیکل و منگنز، افزایش مراکز جوانه‌زنی بلورها بر سطح است و باعث می‌شوند تا پوشش یکنواخت و نازک تشکیل گردد. با ورود یون‌های نیکل و منگنز در حمام پوشش، ابعاد بلورها نیز کاهش می‌یابد. پوشش فسفات‌ه با غلظت کم روی دارای ساختار خوشه‌ای است، در حالی که بلورهای پوشش فسفات‌ه روی-نیکل، خوشه‌ای و ورقه‌ای بوده و پوشش فسفات‌ه سه کاتیونی نیز مخلوطی از دو ساختار مکعبی و ورقه‌ای شکل را دارا است.

۲- اختلاف پستی و بلندی‌ها در پوشش فسفات‌ه روی- نیکل- منگنز؛ کمترین مقدار Ra و Rz را در مقایسه با پوشش فسفات‌ه تک کاتیونی و دو کاتیونی دارد. هر چه درجه زبری سطح و میانگین پستی و بلندی‌های سطحی حاصل از پوشش فسفات‌ه کمتر باشد، به‌علت حذف حفره‌ها و مناطق کاندی (سطح فلز پایه) مقاومت خوردگی افزایش می‌یابد و به علت اتصال بهتر رنگ با پوشش فسفات‌ه سه کاتیونی روی- نیکل- منگنز، چسبندگی در حد 5B است. پوشش‌های روی- نیکل- منگنز که بر سطح فولاد 41Cr4 تشکیل شده است میزان حفره‌ها و تخلخل‌های حاصل از پوشش را کاهش داده است که در آزمایش زبری سطح پوشش نیز، کاملاً مشهود است.

۳- نتایج بررسی‌های آزمایش پاشش نمک و مقاومت به حلالیت قلیایی، نشان می‌دهد که پوشش سه کاتیونی، بالاترین مقاومت به خوردگی را داشته است. که علت آن یکنواختی بیشتر، تخلخل کمتر، ساختار بلوری ریز و بالا بودن درصد فازهای مقاوم به خوردگی در ترکیب پوشش است و باعث جلوگیری از هیدراسیون مجدد پوشش شده

### جدول ۸- نتایج آزمایش ضربه و سختی پوشش‌های فسفات‌ه

نوع پوشش فسفات‌ه	سختی (PSZ)	وضعیت محل آزمایش ضربه	ضخامت لایه رنگ شده ( $\mu\text{m}$ )	ضخامت لایه فسفات‌ه ( $\mu\text{m}$ )
نمونه بدون پوشش	۳۵۸	دارای ترک	۴۳	---
روی	۳۵۵	دارای ترک	۴۲	۵/۶
روی- نیکل	۳۶۴	سالم	۴۸	۴/۸
روی- نیکل- منگنز	۳۶۳	سالم	۵۳	۴/۳



شکل ۸- تصاویر نتایج آزمایش ضربه پوشش‌های فسفات‌ه.

### آزمون خمش

هدف از این آزمون، تعیین درصد افزایش طول پوشش رنگ و خاصیت الاستیسیته رنگ (چسبندگی) از طریق خم کردن قطعه آزمایشی است. همه نمونه‌های پوشش یافته، دارای مقاومت به خمش خوبی بودند (شکل ۹). با ورود یون‌های نیکل و منگنز به پوشش فسفات‌ه تک کاتیونی روی، چسبندگی رنگ افزایش یافته که علت آن با توجه به مورفولوژی پوشش فسفات‌ه روی-نیکل و روی-نیکل- منگنز، ریز و یکنواخت شدن بلورهای پوشش فسفات‌ه است.

### سختی رنگ

جدول ۸ نتایج حاصل از تست سختی رنگ را در پوشش‌های فسفات‌ه مختلف نشان می‌دهد. سختی لایه رنگ در مورد پوشش سه کاتیونی روی-نیکل- منگنز، بین کمترین و بیشترین سختی بدست آمده است که مناسب به نظر می‌رسد، زیرا با افزایش سختی رنگ، مقاومت به ضربه و شکنندگی رنگ کم شده و مقاومتش به نفوذ رطوبت افزایش می‌یابد، و با نرم شدن لایه رنگ، مقاومت به ضربه افزایش می‌یابد ولی نسبت به نفوذ رطوبت و تاثیر شرایط محیطی مقاومت کمی نشان می‌دهد.

### حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها: عادل حیدریان؛

تحلیل داده‌ها و نتایج: ابوالحسن نجفی، غلامرضا خلج؛

نگارش اولیه: ابوالحسن نجفی، عادل حیدریان؛

نگارش نهایی: غلامرضا خلج.

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

### References

- Narayanan, T. S. N. S. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. *Reviews on Advanced Materials Science*, 9, 130-177.
- Narayanan, T. S. N. S. (2006). Corrosion resistance of phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment. *Progress in Organic Coatings*, 55, 355-362.
- Zhang, S. (2008). The growth of zinc phosphate coatings on 6061-Al alloy. *Surface & Coatings Technology*, 202, 1674-1680.
- Van Ooij, W. J., & Sabata, A. (1989). Chemical stability of phosphate conversion coatings on cold-rolled and electrogalvanized steels. *Surface & Coatings Technology*, 39/40, 667-674.
- Lazzarotto, L. (1999). The effects of processing bath parameters on the quality and performance of zinc phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 94-100.
- Fang, F., Jiang, J., Tan, S., Ma, A., & Jiang, J. Q. (2010). Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate. *Surface & Coatings Technology*, 204, 2381-2385.
- Jegannathan, S., Arumugama, T. K., Narayanan, T. S. N. S., & Ravichandran, K. (2009). Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. *Progress in Organic Coatings*, 65, 229-236.
- Zimmermann, D. (2005). Formation of Zn Ni alloys in the phosphating of Zn layers.

است. لذا جدا شدن رنگ در محل خراش اتفاق نمی‌افتد و پوشش رنگ فاقد تاول و زنگ‌زدگی است.

۴- بررسی‌های رنگ پوشش مشخص می‌کند که بهترین چسبندگی لایه رنگ مربوط به پوشش سه کاتیونی است. با توجه به بررسی‌های انجام شده پوشش سه کاتیونی روی-نیکل-منگنز نتایج مناسب‌تری را نسبت به پوشش تک کاتیونی روی و دو کاتیونی روی-نیکل فراهم کرده است.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

*Surface & Coatings Technology*, 197, 260-269.

9. Wang, C.-M., Liao, H.-C., & Tsai, W.-T. (2006). Effect of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2718-2724.

10. Klusmann, E. (2003). pH-Microscopy: technical application in phosphating solutions. *Electrochimica Acta*, 43, 3325-3332.

11. Banczek, E. P. (2008). The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. *Surface & Coatings Technology*, 202, 2008-2014.

12. Himmler, I. B., Kling, H. W., Optiz, W., & Seemann, J. (2003). Method of controlling a treatment line. United States Patent No. 6627006 B1.

13. Totik, Y. (2006). The corrosion behavior of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2711-2717.

14. Deepa, L. C. (2003). Effect of divalent cations in low zinc ambient temperature phosphating bath. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 50, 286-290.

15. Myawakii, T. (1991). Zinc, nickel phosphate conversion coating composition and process. United States Patent No. 5000799.

16. Sato, N., Minami, T., & Kono, H. (1989). Analysis of metallic components in zinc

- phosphate films using electron spin resonance and X-ray fluorescence. *Surface and Coatings Technology*, 37, 23-30.
17. Carattino, M. D. (2004). Effects of long-term exposure to Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on the pentose phosphate. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 311-318.
18. Lins, V. de F. C., Reis, G. F. D. A., Araujo, C. R. D., & Matencio, T. (2006). Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coating on electrogalvanized steels. *Applied Surface Science*, 253, 2875-2884.
19. Sienkowski, M. L., & Coonier, G. J. (2000). Zinc phosphate conversion coating and process. U.S. Patent No. 6/019/858.
20. Sinha, P. K. (2002). Phosphate coating on steel surfaces by an electrochemical method. *Surface and Coatings Technology*, 161, 158-168.
21. Tegehall, P. E. (1989). Colloidal titanium phosphate, the chemical activator in surface conditioning before zinc phosphating. *Colloids & Surfaces*, 42, 155-164.
22. Tegehall, P. E. (1990). The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings. *Colloids & Surfaces*, 49, 373-383.
23. Tomandl, A., Wolpers, M., & Ogle, K. (2004). The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy. *Corrosion science*, 46(4), 997-1011.
24. Akafuah, N. K., Poozesh, S., Salaimah, A., Patrick, G., Lawler, K., & Saito, K. (2016). Evolution of the automotive body coating process—A review. *Coatings*, 6(2), 24.
25. Su, H. Y., & Lin, C. S. (2014). Effect of additives on properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet. *Corrosion Science*, 83, 137-146.
26. Abdalla, K., Rahmat, A., & Azizan, A. (2013). The effect of pH on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance on mild steel. *Advanced Materials Research*, 626, 569-574.
27. Doerre, M., Hibbitts, L., Patrick, G., & Akafuah, N. K. (2018). Advances in automotive conversion coatings during pretreatment of the body structure: A review. *Coatings*, 8(11), 405-421.
28. Wang, M., Ma, R., Du, A., Hu, S., Muhammad, M., Cao, X., ... & Wu, J. (2020). Corrosion resistance of black phosphorus nanosheets composite phosphate coatings on Q235 steel. *Materials Chemistry and Physics*, 250, 123056.
29. Zhang, Y., Chen, X., & Tan, H. (2023). Effect of ultrasonic treatment on the morphology and corrosion resistance of zinc-manganese phosphate coatings on 16Mn steel in 3.5% sodium chloride. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(9), 100274.
30. Guo, L., Huang, Q., Zhang, C., Wang, J., Shen, G., Ban, C., & Guo, L. (2021). Study on the formation of Mn-P coatings with significant corrosion resistance on Q235 carbon steels by adjusting the ratio of phosphorus to manganese. *Corrosion Science*, 178, 108960.
31. Shahini, M. H., Eivaz Mohammadloo, H., & Ramezanzadeh, B. (2022). Recent advances in steel surface treatment via novel/green conversion coatings for anti-corrosion applications: a review study. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), 159-199.
32. Abdalla, K., & Zuhailawati, H. (2021). Corrosion performance and morphological analysis of activated zinc phosphate coating formed on steel surface. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 68(6), 555-563.
33. Burduhos-Nergis, D. P., Vizureanu, P., Sandu, A. V., & Bejinariu, C. (2020). Evaluation of the corrosion resistance of phosphate coatings deposited on the surface of the carbon steel used for carabiners manufacturing. *Applied sciences*, 10(8), 2753.
۳۴. فتح یونس لیل، آزاده مازیار. (۱۳۹۳). مطالعه تاثیر فعال سازی مکانیکی سطح فولاد ساده کربنی بر خواص حفاظتی پوشش فسفات Zn اعمالی و بهبود چسبندگی رنگ. فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۴(۱۵)، ۶۶-۵۱.

35. Ayoola, A. A., Durodola, B. M., Babalola, R., Adeniyi, O. D., & Ilobinso, C. E. (2023). Corrosion inhibitive effects of calcium-modified zinc phosphate coating on A36 mild steel. *Results in Engineering*, 17, 100880.

36. Balasubramanian, J., Kumar, V., Kirubakaran, M., & Lalwani, R. (2023). A Study on Automotive Sheetmetal Surface Pretreatment: Liquid Activation and Low Temperature Phosphating (No. 2023-28-1324). SAE Technical Paper.