

## تأثیر دما بر کیفیت فسفات‌ها

محمد رضا دادگستر\* حسن فریدی\*\*

**چکیده:** فرآیند آماده‌سازی سطح P.T<sup>1</sup> از مراحل اولیه در سالن رنگ است که از دو بخش اصلی چربی‌گیری و فسفات‌ها تشکیل شده است. پوشش‌دهی فسفات‌ها نوعی پوشش تبدیلی بر روی فلز است که با استفاده از یک محلول رقیق اسید فسفریک، یک لایه غیرقابل حل از کریستال‌های فسفات‌ها بر روی سطح فلز ایجاد می‌کند. این پوشش‌دهی برای افزایش طول عمر قطعات رنگ شده الزامی بوده و از این جهت در صنعت خودرو از جایگاه مهمی برخوردار هستند، چون بدنه خودرو به خاطر در تماس بودن با محیط و شرایط آب و هوایی مختلف باید دارای مقاومت به خوردگی بالایی باشند. به همین دلیل اولین لایه‌ای که روی سطح فلز و بدنه قرار می‌گیرد، باید چنین شرایطی را فراهم کند. برای این منظور پوشش‌های فسفات‌ها متداول‌ترین پوشش‌هایی هستند که مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این فرآیند پارامترهای مختلفی وجود دارند که هر یک بر کیفیت نهایی فسفات‌ها مؤثر است و باید این پارامترها را به نحوی تحت کنترل داشت. در این پژوهش بررسی اثر پارامتر دما روی کیفیت فسفات‌ها به عنوان هدف اصلی مد نظر قرار گرفت و بهترین شرایط مخزن فسفات‌ها از نظر دما به دست آمد. کل فرآیند PT در سالن رنگ جدید سایپا حدود ۵۵ دقیقه و مرحله فسفات‌اسیون حدود ۶-۵ دقیقه به طول می‌انجامد. جهت بررسی اثر دما بر کیفیت فسفات‌ها می‌توان نتیجه گرفت که در مخزن فسفات‌ها، با افزایش دما وزن پوشش، همچنان افزایش یافته و در یک محدوده دمایی معین، وزن پوشش حاصله دارای بهترین خواص ضد خوردگی و چسبندگی به لایه اعمالی بعدی است.

### واژه‌های کلیدی: فسفات‌ها، وزن پوشش، دما، خوردگی، چسبندگی

#### ۱. مقدمه

اولین مرحله از فرآیند رنگ‌آمیزی بدنه خودرو PT است. عملیات دقیق و درست PT باعث می‌شود رنگ نهایی به طور کامل و صحیح اجرا شود. مقاومت در مقابل خوردگی و چسبندگی رنگ، همه نتیجه عملیات PT و تمیزکاری سطح می‌باشد. این عملیات شامل مراحل زیر است:

- زنگ‌بری<sup>۲</sup>
- چربی‌گیری قلیایی<sup>۳</sup>
- فسفات‌ها کردن<sup>۴</sup>

• منفعل‌سازی<sup>۵</sup>

• شستشو با آب<sup>۶</sup>

برای رفع چربی‌ها و آثار جوشکاری و احیاناً زنگ‌زدگی سطح فلز و همچنین افزایش چسبندگی لایه‌های بعدی رنگ به سطح فلز از مرحله PT استفاده می‌شود. آماده‌سازی و فسفات‌ها کردن، امکان زنگ‌زدگی و خوردگی آتی فلز را کاهش می‌دهد.

مراحل بالا می‌تواند به شیوه پاشش یا ترکیب پاشش غوطه‌وری انجام پذیرد ولی روش دوم جواب بهتری داده است. برای زنگ‌بری و جدا کردن چربی‌ها سطح بدنه خودرو از اسیدهای معدنی استفاده

<sup>1</sup> Pre-treatment

<sup>2</sup> Rust Removal

<sup>3</sup> Alkali Degreasing

<sup>4</sup> Phosphatizing

<sup>5</sup> Passivation

<sup>6</sup> DI Rinsing with DI water

\* کارشناس مسئول PT سالن رنگ ۲

آدرس پست الکترونیک: dadgostar@saipacorp.com

\*\* کارشناس مسئول مهندسی کیفیت بدنه و رنگ سایپا

آدرس پست الکترونیک: faridi@saipacorp.com

لایه فسفات‌های که روی سطح تشکیل می‌شود، لایه‌ای است متشکل از کریستال‌های ریز و فشرده نمک‌های فسفات فلزی که متخلخل نیز هست. این تخلخل موجب می‌شود که چسبندگی رنگ به سطح فلز به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش یابد. همچنین وجود این لایه از واکنش‌های احتمالی و نامطلوب بین رنگ رویه و فلز پایه جلوگیری می‌کند. فیلم فسفات ایجاد شده سطح تماس بین فلز و لایه رنگ آستر اولیه ED را افزایش داده و پوشش یکنواخت و پایداری ایجاد می‌شود. قابل توجه است که افزایش وزن پوشش فسفات، باعث افزایش مقاومت خوردگی و کاهش چسبندگی پوشش بعدی به فلز می‌شود. لذا کنترل وزن پوشش در طی عملیات فسفات‌کردن بسیار اهمیت دارد. مشاهده می‌شود که هر چقدر مدت زمان عملیات فسفات‌کردن بیشتر باشد، به علت کامل‌تر شدن فرآیند پوشش، قطعه از خود مقاومت بیشتری در برابر خوردگی نشان می‌دهد. البته ذکر این نکته ضروری است که مطلب بالا به این منظور نیست که زمان بیشتر عملیات برای ما مطلوب‌تر است چرا که عملاً نشان داده شده است در سیستم فسفات‌ناسیون به‌روش غوطه‌وری واکنش‌های تشکیل پوشش در مدت زمان ۵ دقیقه تکمیل شده و بیشتر ماندن قطعه در داخل محلول فقط موجب می‌شود که نقاط توخالی باقیمانده پر شوند. پس از فسفات‌کردن سطح کاملاً با آب بدون یون آب‌کشی می‌گردد و پس از خشک شدن آماده پذیرش آستر اول یا پوشش ED است.

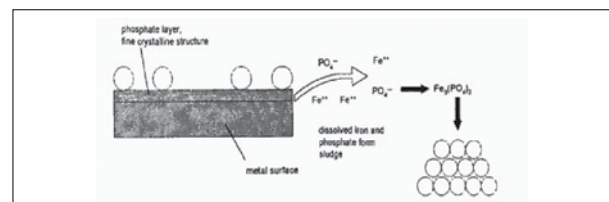
## ۲. فرآیند PT سالن رنگ سایپا

عملیات PT سالن رنگ سایپا شامل ۱۳ مرحله است. در واحدهای صنعتی با توجه به میزان تولید و شرایط خط تولید، سرعت خط در هنگام طراحی کارخانه تعیین می‌شود و زمان پوشش‌دهی مشخص است. مایعات به‌وسیله سیستم‌های اسپری و غوطه‌ور شدن بدنه در مخزن‌ها<sup>۸</sup> از تمام جهات بدنه را فرا می‌گیرند. بسته به نوع فرآیند مورد نظر دما و غلظت مواد مختلف باید تک‌تک در هر مرحله تنظیم شوند. در اواسط و انتهای هر مرحله شستشوی سطح بدنه انجام می‌شود. جهت پاک کردن سطح از مواد باقیمانده و جلوگیری از انتقال مواد شیمیایی یک مرحله به مرحله بعد، عملیات شستشو انجام می‌شود. همچنین در انتها، هر ناحیه توسط ناحیه‌های پاششی، از ناحیه بعدی جدا می‌شود. بدنه‌ها توسط کانوایرهای معلق و آویزان در طول خط حرکت می‌کنند. تمام ناحیه‌ها به‌وسیله تونل‌هایی محصور شده‌اند تا سطح بدنه را از گرد و غبار حفظ کنند و از خروج گازها جلوگیری نمایند.

به علت دمای بالا و اتمی شدن مایع در عملیات اسپری کردن، تونل دائماً با بخار پر می‌شود. برای شستشوی نهایی، آب دیونیزه شده (DI) استفاده می‌شود تا هیچ نمکی روی سطح باقی نماند. مانند پروسه چربی‌زدایی، دمای بالاتر، واکنش‌های شیمیایی را بهبود می‌بخشد. به این دلیل، حمام فسفات تا دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود.

می‌شود و اسید فسفریک برخلاف آن که نسبت به اسید کلریدریک و سولفوریک فعالیت کمتری دارد ولی کیفیت زنگ‌بری بهتری از خود نشان می‌دهد و امکان زنگ‌زدگی مجدد را کاهش می‌دهد. چربی‌گیری قلیایی معمولاً به شیوه غوطه‌وری یا پاشش انجام می‌گیرد و با استفاده از مواد قلیایی که بر پایه سود یا تری سدیم فسفات و متاسیلیکات و کربنات سدیم است، روغن و گریس سطح فلز صابونی شده و جدا می‌گردد. استفاده از پاشش پر فشار این مواد سطح فلز را سریع‌تر تمیز می‌کند. بدنه خودرو پس از چربی‌گیری قلیایی کاملاً آب‌کشی شده و بعد به مراحل فسفات‌کردن وارد می‌گردد. فسفات‌کردن یکی از شیوه‌های ایجاد پوشش تبدیلی است که باعث افزایش چسبندگی سطح و ایجاد یک لایه محافظ خوردگی می‌شود. محلول‌های فسفات به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند: فسفات آهن، فسفات منگنز و فسفات روی. محلول‌های فسفات آهن پوششی با وزن کم و غیربلوری تشکیل می‌دهد و هنگامی که کار برده می‌شوند که زیرسازی سطح از اهمیت زیادی برخوردار نبوده و به مقاومت در برابر خوردگی بالایی احتیاج نباشد. کاربرد صنعتی این نوع فسفات در لوازم خانگی و مبلمان فلزی می‌باشد. محلول‌های فسفات‌های منگنز عموماً هنگامی که کار برده می‌شوند که احتیاج به یک لایه درشت کریستالی مقاوم در برابر خوردگی بر روی سطح فلز باشد و عملیات رنگ‌کاری بعدی مورد نظر نباشد. از این ماده جهت پوشش دادن بوش‌ها، قطعات جلوبندی خودروها و قطعات داخلی جعبه دنده‌ها استفاده می‌شود.

محلول‌های فسفات روی از اهمیت و کاربرد بیشتری نسبت به دو نوع دیگر در صنعت برخوردار است به‌طوری‌که از کل فسفات‌های مصرفی در جهان، حدود ۷۰ درصد آن به فسفات روی تعلق دارد. فسفات‌های روی به دو دسته اصلی دی‌کاتیونیک و تری‌کاتیونیک تقسیم‌بندی می‌شوند. فسفات روی دی‌کاتیونیک به دو گروه عمده دی‌کاتیونیک روی نیکل و دی‌کاتیونیک روی کلسیم طبقه‌بندی می‌شوند. مورد مصرف فسفات‌های روی دی‌کاتیونیک در لوازم خانگی مانند تولید یخچال فریزر، ماشین لباسشویی و قطعات جانبی خودرو و به‌ندرت در بدنه خودرو است. رنگ این نوع از فسفات‌ها خاکستری روشن تا تیره می‌باشد. فسفات روی تری‌کاتیونیک به صورت فسفات روی نیکل منگنز است. مکانیسم فسفات‌کردن شامل دو مرحله واکنش اسید شویی<sup>۷</sup> و واکنش پوشش‌دهی می‌شود. در مرحله واکنش اسیدشویی موقع تماس محلول فسفات روی با سطح فلز اتفاق می‌افتد که مقداری از سطح فلز در محلول حل می‌شود. در واکنش دوم اسید آزاد در فصل مشترک فلز مایع نمی‌تواند محلول باقی بماند و با فسفات محلول واکنش داده و به صورت کریستال‌های فسفات روی بر سطح فلز رسوب می‌کند.



شکل ۱. مکانیسم ایجاد فسفات روی سطح فلز

<sup>7</sup> Pickling reaction

<sup>8</sup> dip tank

و تری اتانول آمین و سود به نسبت مشخص است) استفاده می شود. ابتدا پلیت نمونه با سطح تمیز شده در ابعاد  $10 \times 20$  سانتیمتر را در جیگ پلیت قرار داده و به همراه بدنه از کلیه مراحل خط PT عبور کرده و در انتهای خط، پلیت برداشته شده و دقیقاً وزن آن اندازه گیری شود. سپس به مدت ۲ دقیقه به طور کامل در محلول وزن پوشش غوطه ور می شود پس از آن از محلول خارج شده و بعد از خشک شدن مجدداً توزین می شود. تفاوت دو وزن حاصل تقسیم بر سطح پلیت، وزن پوشش را بر حسب گرم بر مترمربع نشان می دهد.

### ۵. شرح فعالیت

برای بررسی اثر پارامتر دما روی کیفیت وزن پوشش فسفات‌ها و چسبندگی لایه ED با تهیه پلیت‌های نمونه به ابعاد  $10 \times 20$  سانتی‌متر از جنس بدنه پراید، عمل فسفاناسیون روی آن‌ها انجام شد. هدف از انجام آزمایش به دست بهترین محدوده دمایی تعیین شد که منجر به وزن پوشش مطلوب می شود. با توجه به این که وزن پوشش در چسبندگی لایه ED نقش مهمی دارد تعیین بهترین محدوده وزن پوشش می تواند در کیفیت نهایی فسفات‌ها مؤثر باشد و همان طور که مشخص است پارامتر دما، رابطه مستقیم با وزن پوشش داشته و در نهایت نقش مهمی بر کیفیت ظاهری و عملکردی لایه‌های رنگ دارد، لذا در اجرای این پروژه با اعمال تغییر در دمای مخزن، تغییرات ایجاد شده بر کیفیت بررسی گردید.

در شروع کار، دمای مخزن ۴۴ درجه انتخاب شد و دما به تدریج و هر بار ۲ درجه کاهش داده شد تا به ۳۸ درجه رسید. نتایج حاصل در هر مرحله وزن پوشش فسفات‌ها بر روی پلیت نمونه در دماهای مختلف به شرح جدول ذیل به دست آمد.

جدول ۱. تغییر وزن پوشش با کاهش دما

دما	وزن پوشش
۴۴	۲
۴۲	۱.۹
۴۰	۱.۷
۳۸	۱.۴

همان طور که انتظار می رفت با کاهش دما وزن پوشش کاهش یافته است و نتایج حاصله نشان می دهد که میزان وزن پوشش در محدوده مطلوب که در بند ۴ توضیح داده شد قرار دارد.

پس از بررسی کاهش دما بر وزن پوشش و مشاهده اثر آن روی بدنه‌ها و بررسی پوشش ظاهری دما به حالت قبل (۴۴ درجه) برگردانده شد و سپس برای بررسی افزایش دما در این مرحله دما هر مرتبه ۲ درجه افزایش داده شد تا به ۵۲ درجه رسید.

حمام به وسیله مبدل حرارتی صفحه‌ای، توسط مدار اولیه و ثانویه گرم می شود. سیستم گرم کردن مستقیم در مدار اولیه، محلول فسفات آهن را در معرض دمایی حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در صفحات تماسی قرار می دهد. در نتیجه لجن فسفات آهن به سرعت روی سطح مبدل حرارتی جمع می شود و آن را پس از مدت زمان کوتاهی غیرقابل استفاده می نماید. اما مدار ثانویه در دمای پایین تری کار می کند. در نتیجه تجمع رسوبات روی مبدل حرارتی کاهش می یابد، اگر چه نمی تواند به طور کامل از بروز این مشکل جلوگیری کند.

### ۳. محلول فسفات‌ها مورد استفاده در خط PT سایپا

در شرکت سایپا از فسفات‌ها روی تری کاتیونیک روی نیکل منگنز (Zn, Ni, Mn) استفاده می شود که از جدیدترین انواع فسفات‌ها معمول در صنایع خودروسازی است. پوشش تشکیل شده حاصل از آن بر روی سطح فلز پوششی یکنواخت فشرده و نرم به صورت میکروکریستالی است.

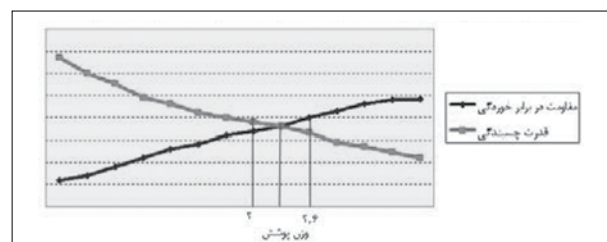
رنگ پوشش، خاکستری روشن است و پایه مناسبی برای کلیه پوشش‌های بعدی (آسترولایه ED) است. مقاومت در برابر خوردگی و چسبندگی به رنگ این پوشش در مقایسه با دیگر انواع محلول‌های فسفات‌ها به میزان قابل توجهی مطلوب تر و بالاتر است.

مواد شیمیایی خط PT توسط شرکت کیافرین به شرح ذیل است:

- چربی گیر کیاکلین M ۱۶۶، کیاکلین UF ۱۷۱
- فعال کننده سطح کیا اکتیو ۹۰
- فسفات‌ها کیافوس ۷۰۰R، کیا ادتیو ۰۰۳
- تنظیم کننده و پسیواسیون کیاسیل ۵۹S، کیانتظیم ۰۰۴

### ۴. وزن پوشش ( $g/m^2$ )

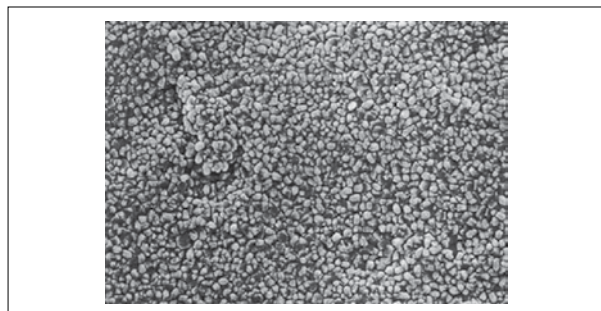
جهت ارزیابی فسفات‌ها، معمولاً وزن پوشش نسبت به ضخامت پوشش مدنظر قرار می گیرد زیرا اندازه گیری ضخامت مشکل است. برای پوشش کم و متوسط، پوشش  $1 \mu m$  معادل  $2-1.5 g/m^2$  است. اگر ضخامت پوشش خیلی زیاد باشد میزان چسبندگی لایه ED و در حقیقت اثر ضد خوردگی کاهش می یابد. وزن پوشش ایده ال بین  $2.4-1.4 g/m^2$  قرار دارد.



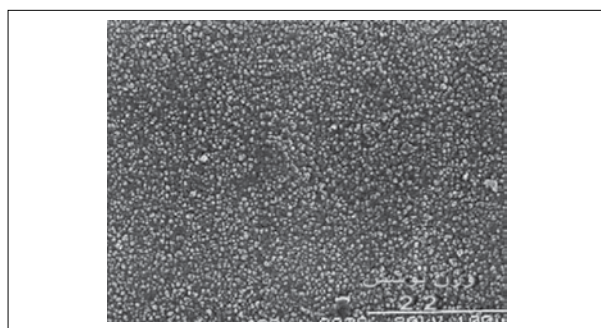
شکل ۲. رابطه وزن پوشش با مقاومت خوردگی و چسبندگی

در زیر روش اندازه گیری وزن پوشش به اختصار توضیح داده شده است:

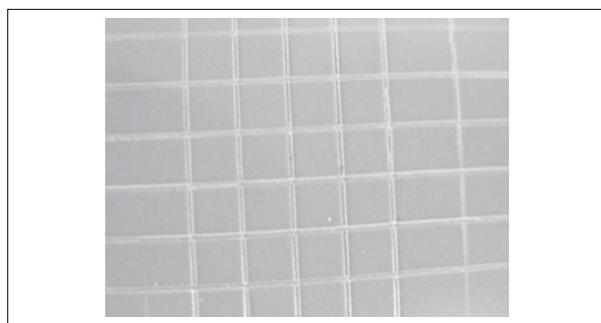
برای اندازه گیری وزن پوشش از محلول مخصوص آن (که شامل آب



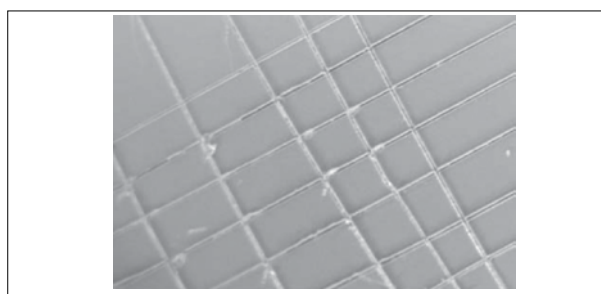
شکل ۵. وزن پوشش ۲ گرم بر سانتی متر مربع



شکل ۶. وزن پوشش ۲.۲ گرم بر سانتی متر مربع



شکل ۷. نتیجه تست کراس کات (چسبندگی) روی پلیت ED با وزن پوشش ۱.۹ گرم بر سانتی متر مربع



شکل ۸. نتیجه تست کراس کات (چسبندگی) روی پلیت ED با وزن پوشش ۳.۴ گرم بر سانتی متر مربع

همچنین آزمون پاشش نمک<sup>۱۰</sup> جهت ارزیابی مقاومت در برابر

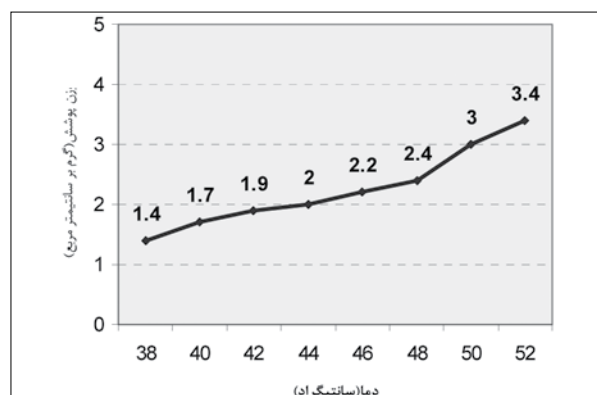
<sup>۹</sup> Cross Cut

<sup>۱۰</sup> Salt Spray

جدول ۲. تغییر وزن پوشش با افزایش دما

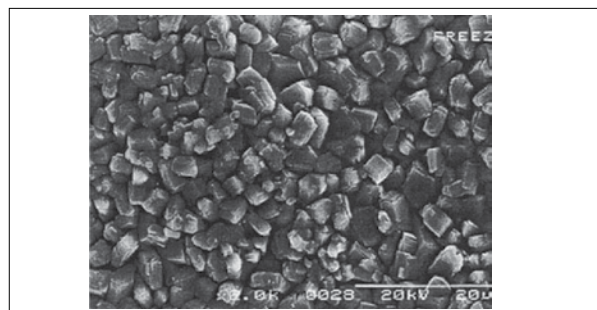
دما	وزن پوشش
۴۴	۲
۴۶	۲.۲
۴۸	۲.۴
۵۰	۳
۵۲	۳.۴

در این حالت نیز مطابق انتظار با افزایش دما وزن پوشش زیاد شده است و همچنین میزان وزن پوشش در محدوده مطلوب که در بند ۴ توضیح داده شد قرار دارد. همچنین بازرسی ظاهری پوشش فسفاته سطح بدنه ها انجام شد.



شکل ۳. تغییرات وزن پوشش با افزایش دما

پس از انجام مرحله ED و عبور از کوره مربوطه، روی پلیتهای ED، در هر مرحله تست کراس کات<sup>۹</sup> جهت سنجش میزان چسبندگی لایه ED انجام شد. با توجه به آنکه پلیتهای ED شده با وزن پوششهای مختلف تهیه شده، مقایسه کیفی آنها مدنظر قرار گرفت و ایرادهای کیفی موجود از قبیل عدم پوشش یکنواخت، وجود لکه های سیاه و یا رگه در سطح بدنه بررسی شد، همچنین آزمون کریستالوگرافی نمونه ها تهیه و بررسی صورت گرفت. در زیر چند نمونه از نتایج کریستالوگرافی نشان داده شده است.



شکل ۴. وزن پوشش ۱.۹ گرم بر سانتی متر مربع

شرکت، بهترین کیفیت فسفات‌ها (با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها) در محدوده ۴۶ تا ۴۸ درجه حاصل می‌شود.

از طرفی با توجه به شکل ۹، منحنی به‌دست آمده دارای یک نقطه بیشینه در دمای ۴۸ درجه سانتیگراد است که نشانگر مقاومت در برابر خوردگی بالای پوشش فسفات‌ها روی تری‌کاتیونیک در این دماست. در دمای ۵۲ درجه سانتی‌گراد نیز همین خواص برای پوشش منتها با مقاومت در برابر خوردگی کمتر وجود دارد. در دمای پایینتر از ۴۰ درجه سانتیگراد، به علت دور شدن از محدوده دمایی بهینه، تشکیل پوشش به خوبی صورت نمی‌گیرد.

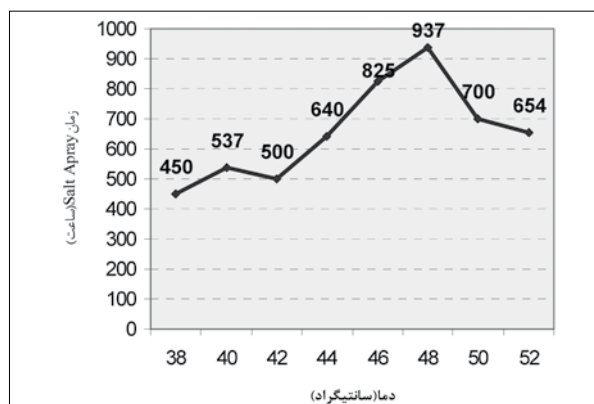
در این حالت پوشش به رنگ خاکستری روشن ولی با نقاط توخالی است و در دماهای پایین‌تر همراه با زنگ‌زدگی نیز هست که در نهایت منجر به پایین آمدن تدریجی مقاومت در برابر خوردگی می‌شود. در دماهای بالاتر از ۵۲ درجه سانتی‌گراد هم به دلیل بالا و هم به دلیل زیاد شدن رسوب محلول فسفات‌ها کیفیت پوشش افت پیدا می‌کند و طبیعتاً مقاومت در برابر خوردگی پوشش نیز کاهش می‌یابد. رنگ پوشش در دماهای بالاتر از ۵۵ درجه سانتیگراد به خاکستری تیره می‌گراید که گواه بر نامناسب بودن ماهیت پوشش نیز هست.

جهت بررسی اثر شرایط عملیاتی بر روی مقاومت در برابر خوردگی پوشش تشکیل یافته بر روی سطح فلز در اثر فرآیند فسفاتاسیون روی تری‌کاتیونیک در سیستم غوطه‌وری و اسپری، در مورد پارامتر دمای عملیاتی، ملاحظه می‌شود که در یک محدوده معین دمایی، پوشش تشکیل شده مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهد و در خارج این محدوده، مقاومت کاهش می‌یابد.

### منابع

- [1] DURR Pretreatment training booklet.
- [2] <http://www.phosphating.net>
- [3] D.B Freeman, "Phosphating of Metals and Pretreatment" woodhead-Fanlker-Cambridge, 1986
- [4] Introduction To Paint Shop, KIA Motors Corporation

خوردگی پلیت‌های فسفات‌ها شده در شرایط مذکور انجام شد که نتایج به‌دست آمده مطابق شکل ۹ به‌دست آمد:



شکل ۹. تغییرات زمان پاشش نمک با دما

### ۶. نتیجه‌گیری

با مقایسه شکل ۳ و نتایج تست چسبندگی، می‌توان موارد ذیل را بیان نمود: مشاهده می‌شود که در شکل ۷ نتیجه تست چسبندگی بسیار مطلوب بوده و در شکل ۸ با توجه به افزایش وزن پوشش میزان چسبندگی کمتر شده است. با توجه به این که در وزن پوشش ۲،۲ تا ۲،۴ هیچ گونه عدم چسبندگی مشاهده نمی‌شود و همچنین بررسی نتایج کریستالوگرافی نیز نشان می‌دهد که بهترین حالت کریستال‌ها (تراکم مناسب و یک‌نواخت و همگونی آن‌ها) در محدوده وزن پوشش فوق حاصل می‌شود که این وزن پوشش مربوط به محدوده دمایی ۴۶ تا ۴۸ درجه سانتی‌گراد است. در حقیقت در این دما، پوشش به رنگ خاکستری روشن، میکروکریستالی و فشرده است. از نظر ظاهری نیز در دماهای بالاتر از ۴۸ درجه (به دلیل تشکیل بخارات بیشتر در مخزن فسفات‌ها)، لکه‌هایی در سطح بدنه مشاهده می‌شود و در دماهای کمتر از ۴۲ درجه پوشش ناپیکنواخت در برخی از قسمت‌های سطوح بدنه‌ها مشاهده می‌شود که در کل با توجه به مجموع موارد تعیین شده، با در نظر گرفتن شرایط موجود در خط PT سالن رنگ جدید