

بررسی تأثیر پارامترهای موثر بر سیاهکاری چدن

آرزو ابیضی^۱، فائزه فاخری^۱، فرناز داداش‌زاده^۱

^۱ آذربایجان شرقی، تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

چکیده

در این پژوهش با استفاده از فناوری پوشش تبدیلی از نوع سیاهکاری تلاش برای اعمال لایه اکسید آهن سیاه بر روی چدن شد. با توجه به اینکه در سراسر دنیا سیاهکاری چدن با مشکلات زیادی مواجه است، در این پژوهش سعی در بررسی پارامترهای موثر بر کیفیت لایه سیاهکاری نظیر ترکیب شیمیایی حمام سیاهکاری، دما، مدت زمان توقف قطعات در حمام، نحوه آماده‌سازی زیرلایه و کیفیت اولیه سطح شد. بررسی‌های انجام گرفته ریشه برخی از مشکلات موجود در سیاهکاری چدن را از طریق بررسی‌های لایه اکسید سیاه ایجاد شده توسط میکروسکوپ الکترونی و پراش اشعه ایکس آشکار و همچنین شرایط حمام سیاهکاری برای رسیدن به پوشش با کیفیت را نیز تعیین نمود.

کلمات کلیدی: سیاهکاری، چدن، مگنتیت، عیوب سیاهکاری.

¹ ac.abiyazi@azaruniv.ac.ir

مقدمه

فناوری سیاهکاری از انواع پوشش‌های تبدیلی است که از طریق اکسیداسیون شیمیایی سطح سبب تغییر ماهیت اتم‌های لایه سطحی فلز و در نتیجه ایجاد یک لایه سیاه رنگ روی آن سطح می‌شود [۱]. فلزات پایه آهنی، مس، برنج، آلومینیم، کادمیم، روی و قلع از جمله موادی هستند که سیاهکاری بر روی آنها با اهداف گوناگونی نظیر کاربردهای تزئینی، روانکاری، جذب نور، افزایش مقاومت خوردگی، سایشی و حرارتی اعمال می‌گردد [۲، ۳]. از مهمترین مزایای سیاهکاری امکان ایجاد پوشش اکسیدی سیاه با صرفه اقتصادی مناسب، اتصال قوی پوشش با زیرلایه و عدم ایجاد تغییرات ابعادی در قطعه نهایی است [۱، ۴-۶].

اگرچه فرایند سیاهکاری شیمیایی بسیار ساده بوده و با غوطه‌وری فلز در محلول قلیایی جو شان انجام می‌شود، لیکن پارامترهای زیادی در حصول یک لایه باکیفیت موثر است [۲، ۳، ۵، ۶]. این پارامترها در مورد فلزات غیر آهنی و در مورد فولاد کاملاً شناخته شده و سیاهکاری این فلزات با کیفیت مطلوب بسیار پرکاربرد شده است. لیکن در مورد چدن این پارامترها هنوز چندان شناخته و معرفی نشده‌اند و معمولاً سیاهکاری چدن منجر به ایجاد سطح متمایل به قرمز و پوشش با کیفیت اندک می‌شود [۷]. شایان ذکر است در حال حاضر در زمینه سیاهکاری چدن، مقالات بسیار اندکی در جوامع علمی بین‌المللی انتشار یافته و محققان به ضرورت انجام مطالعات بیشتر در مورد این فلز اذعان دارند [۳، ۸، ۹].

در پژوهش حاضر رویکرد اصلی پرداختن به سیاهکاری چدن در محلول داغ سدیمی و یا پتاسیمی با نگاهی دقیق به بررسی تأثیر پارامترهای موثر بر کیفیت پوشش ایجاد است. برای این منظور عواملی نظیر ترکیب شیمیایی حمام سیاهکاری، دما، مدت زمان توقف قطعات در حمام، نحوه آماده سازی زیرلایه و کیفیت اولیه سطح بر کیفیت لایه سیاهکاری ایجاد شده بررسی شده است.

روش تحقیق

در این پژوهش از چدن خاکستری با ترکیب شیمیایی آورده شده در جدول ۱- برای انجام فرایند سیاهکاری استفاده شده است. فرایند سیاهکاری استفاده شده که شامل غوطه‌وری قطعه در محلول قلیایی داغ است از هفت مرحله متوالی به شرح زیر تشکیل شده است:

۱- غوطه‌وری در محلول قلیایی حاوی ۴۰ g/l هیدروکسید سدیم در دمای ۶۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه

برای حذف روغن و گریس سطحی؛

۲- شستشو در آب سرد و سرریز به مدت زمان کافی برای حذف مواد قلیایی باقی‌مانده؛

۳- غوطه‌وری در اسید سولفوریک^۱ با غلظت یک مولار در دمای محیط به مدت ۵ دقیقه برای حذف اکسیداسیون یا زنگ‌زدگی؛

۴- شستشو در آب سرد و سرریز به مدت زمان کافی برای پاکسازی کامل اسید از سطح؛

۵- غوطه‌وری در حمام سیاهکاری به مدت ۲۰ دقیقه؛

۶- شستشو در آب سرد و سرریز به مدت زمان کافی،

۷- آب‌بندی اکسید سیاه توسط روغن یا آکرلیک.

مراحل ذکر شده برای دو نوع حمام سیاهکاری مورد استفاده قرار گرفته است که حمام اول شامل ۶۵۰ g/l هیدروکسید سدیم، ۱۵۰ g/l نیترات سدیم و ۱۰۰ g/l نیتريت سدیم است و حمام دوم نیز با غلظت مشابه شامل هیدروکسید پتاسیم، نیترات پتاسیم و نیتريت پتاسیم است.

نمونه‌های متالوگرافی مانت سرد شده با زاویه مناسب جهت مطالعه پوشش، به ترتیب با استفاده از سمباده‌های شماره‌ی ۲۸۰ تا ۱۰۰۰ و در نهایت با استفاده از پودر آلومینای ۱ میکرون پولیش و آینه‌ای شد. بررسی مشخصات لایه اکسید سیاه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Mv 2300 cam scan انجام شد. از پراش اشعه ایکس (XRD, Buruker-binary V3) با هدف مسی و طول موج ۱/۵۴ آنگستروم با فاصله زمانی ۱ ثانیه توسط نرم افزار XPert جهت تعیین تشکیل فازهای اکسید آهن در لایه سیاهکاری استفاده شده است.

نتایج و بحث

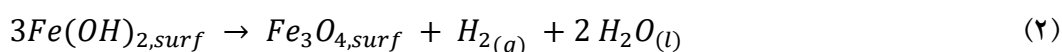
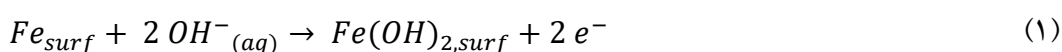
نمونه‌ای از روند تغییرات سطحی در مراحل مختلف آماده‌سازی قطعات و انجام سیاهکاری در شکل-۱ آورده شده است. مطابق شکل-۱ (الف) در ابتدا سطح قطعات چدنی حاوی آلودگی و زنگ‌زدگی زیادی است. پس از چربی‌زدایی و اسید شویی (ب)، سطح قطعات کاملاً از زنگ‌زدگی و آلودگی تمیز شده و در نهایت مطابق شکل-۱ (ج) لایه اکسید سیاه بر روی آن با استفاده از غوطه‌وری در حمام قلیایی داغ ایجاد شده است.

مکانیزم‌های زیادی برای ایجاد لایه اکسید سیاه بر روی فلزات در اثر واکنش تبدیلی ارائه شده است که در ادامه به تشریح یکی از پرطرفدارترین آنها پرداخته می‌شود [۳، ۱۰]. در حقیقت فرایند سیاه شدن با تشکیل اکسید آهن سیاه (مگنتیت Fe_3O_4) منجر به اکسیداسیون اتمهای سطحی فلز می‌شود [۳، ۱۰، ۱۱] که این لایه سطحی مگنتیت طی دو مرحله روی چدن ایجاد می‌شود. در مرحله اول مطابق واکنش (۱)، آهن موجود در سطح چدن توسط نیتريت که به عنوان اکسیدکننده عمل می‌کند، به هیدروکسید آهن

^۱ pickling

(Fe(OH)_۲) تبدیل می شود. در نهایت مطابق واکنش (۲)، هیدروکسید آهن (Fe(OH)_۲) طی اکسیداسیون مجدد توسط واکنش شیکور^۱ [۱۲] به مگنتیت تبدیل می شود که در نتیجه آن سطح سیاه رنگ جذابی حاصل می شود [۱۱، ۱۰].

مشابه فرایند شناخته شده فسفاتده کردن فلزات، محافظت در برابر خوردگی از طریق اعمال سیاهکاری نیز به واسطه ترسیب یک لایه اضافی بر روی سطح حاصل نمی شود. بلکه در این روش برخلاف سایر پوششهای اعمال شده و فرآیندهای آبکاری با یک تغییر شیمیایی سطحی زیرلایه و در نتیجه تبدیل و استحاله لایه سطحی یک قسمت یکپارچه با بستر ایجاد می شود [۲، ۶، ۱۳].



تأثیر دمای حمام سیاهکاری

با عنایت بر اینکه واکنش تبدیلی تشکیل اکسید آهن سیاه در دماهای بالاتر از ۱۰۰ °C امکان پذیر است [۱، ۶]، برای بررسی تأثیر حمام سیاهکاری بر کیفیت پوشش مگنتیت، تلاش برای انجام آزمایش در دماهای ۱۲۰ °C، ۱۳۰ °C و ۱۴۰ °C انجام شد. نشان داده شده است که دمای حمام تأثیر قابل توجهی روی سرعت واکنش های (I و II) داشته و در دماهای بالاتر سرعت و سینتیک واکنش افزایش می یابد. بررسی های پژوهش حاضر نشان داد با افزایش دمای حمام از ۱۲۰ °C به دمای ۱۴۰ °C، در حالت کلی مشخصه های پوشش اعم از یکنواختی، ضخامت و چسبندگی به زیرلایه بهبود پیدا کرد. نتایج بررسی در دمای ۱۲۰ °C حاکی از نامناسب بودن دمای فوق هم برای حمام سدیمی و هم برای حمام پتاسیمی بود. چرا که مطابق شکل-۲، در دمای مربوطه لایه موثر مگنتیت در هیچکدام از حمام های پتاسیمی و سدیمی روی سطح زیرلایه تشکیل نشده است.

تحقیقات صورت گرفته روی فلزات پایه آهنی مختلف بخصوص فولادها حاکی از آن است که با افزایش دمای پوشش، ضخامت لایه مگنتیتی تشکیل شده بیشتر می شود. البته بیستک و همکارانش [۱] نشان داده اند که این افزایش در تمام محدوده دمایی به صورت خطی نبوده و در دماهای بالاتر نوعی خودبازدارندگی در ایجاد پوشش مطلوب و به تبع آن در رسوب کامل مگنتیت اتفاق می افتد. به همین دلیل اگرچه با افزایش دمای حمام ظاهراً ضخامت پوشش افزایش می یابد، لیکن در دماهای بالاتر پوشش به صورت متخلخل بوده و/یا چسبندگی کاملی با زیرلایه ندارد. در سایه همین مسئله نمونه های سیاهکاری

¹ Schikorr

شده در دماهای بالاتر دارای مقدار مگنتیت کمتری در مقایسه با هماتیت بوده و همچنین مقاومت خوردگی کمتری از خود نشان دادند. نمونه‌ای از یک لایه ضخیم ولی متخلخل ایجاد شده در دمای حمام 140°C در شکل ۳- آورده شده است. مطابق شکل علیرغم ضخیم بودن لایه ایجاد شده، تخلخل‌های بزرگ و زیادی در آن وجود دارد که با فلش نشان داده شده است. همچنین مطابق توضیحات ارائه شده لایه چسبندگی کاملی با زیرلایه ایجاد نکرده است. بر اساس بررسی‌های انجام شده، دمای بهینه سیاهکاری چدن مورد استفاده در پژوهش حاضر 130°C بدست آمد.

تأثیر ترکیب شیمیایی

سیاهکاری فولادها معمولاً در حمام‌های سدیمی و پتاسیمی با ترکیب شیمیایی مختلف انجام می‌شود که یافتن ترکیب شیمیایی بهینه معمولاً با سعی و خطا بدست می‌آید. ضمن مد نظر قرار دادن ترکیب شیمیایی این حمام‌ها برای فولادهای پرکربن و چدن‌ها [۳، ۸، ۹] در پژوهش حاضر پس از آماده سازی در دو حمام سدیمی (با ترکیب شیمیایی ۶۵٪ هیدروکسید سدیم، ۱۵٪ نیتريت سدیم و ۲۰٪ نیترات سدیم) و حمام پتاسیمی (با ترکیب شیمیایی ۶۵٪ هیدروکسید پتاسیم، ۱۵٪ نیتريت پتاسیم و ۲۰٪ نیترات پتاسیم) قطعات چدنی در دمای بهینه 130°C سیاهکاری شدند. نتیجه کلی حاکی از بهینه بودن کیفیت لایه اکسید آهن ایجاد شده در حمام پتاسیمی در مقایسه با حمام سدیمی می‌باشد. به این صورت که لایه ایجاد شده در حمام پتاسیمی به صورت یکنواخت و پیوسته بوده و همچنین چسبندگی کاملی با زیرلایه دارد. لیکن مطابق شکل ۴-، پوشش اکسید آهن ایجاد شده در حمام سدیمی علیرغم پیوستگی، دارای نواحی شکستگی بوده و همچنین چسبندگی کاملی با زیرلایه ندارد. مقاومت خوردگی نمونه‌های سیاهکاری شده در حمام پتاسیمی به صورت قابل ملاحظه‌ای بالاتر از مقاومت خوردگی نمونه‌های سیاهکاری شده در حمام سدیمی بدست آمد. شایان ذکر است که بررسی مقاومت خوردگی به صورت ساده با قرار دادن نمونه‌ها درون آب و مونیتور کردن منظم آنها تا شروع وقوع خوردگی انجام شد. نکته مهم دیگر آنکه نتایج بررسی پراش اشعه ایکس حاکی از وجود نسبت مگنتیت بسیار زیادتر در نمونه‌های سیاهکاری شده در حمام پتاسیمی در مقایسه با نمونه‌های سیاهکاری شده در حمام سدیمی بود. شایان ذکر است محققین این حوزه عیوبی نظیر ترک خوردگی و حفره در برخی لایه‌های مگنتیتی ایجاد شده روی قطعات فولادی را نیز مشاهده کرده‌اند که دلایل گوناگونی نظیر آزادسازی تنش، جذب و تجمع هیدروژن، ریزساختار نامتعادل زیرلایه و غیره دارد که اویی و همکارانش با جزئیات بیشتری به آن پرداخته‌اند [۶].

تأثیر نحوه آماده سازی و صافی سطح اولیه

برای بررسی تأثیر نحوه آماده سازی نمونه ها و همچنین صافی سطح اولیه نمونه ها بر کیفیت سیاهکاری، دو نوع نمونه یکی با صافی سطح بیشتر و دیگری با صافی سطح پس از ریخته گری مورد استفاده گرفت. ضمناً در مورد هر دو نوع نمونه، دسته ای از آنها در اسیدسولفوریک یک مولار به مدت ۵ دقیقه نگهداری شدند و دسته ای بدون این عملیات مستقیم سیاهکاری شد. نتایج بررسی ها تأثیر زیاد شرایط اولیه سطح زیرلایه و همچنین ضرورت آماده سازی اولیه نمونه ها را اثبات کرد. بگونه ای که مطابق شکل-۵، در شرایط نامناسب سطحی و همچنین عدم آماده سازی و تمیزکاری در اسید، لایه ایجاد شده بسیار ناپیوسته و ناهمگن در سطح ایجاد شد که مطابق انتظار خواص خوردگی بسیار نامطلوبی نیز نشان داد. لیکن در مورد نمونه های غوطه ور شده در اسید سولفوریک و صافی سطح بالاتر از نمونه های ریخته گری شده، کیفیت لایه اکسید آهن سیاه ایجاد شده مطلوبتر و همچنین لایه نازک تر است. نشان داده شده است که اکسید شدن سطح چدن باعث بهبود چسبندگی لایه روی آن می شود. به نظر می رسد با توجه به اینکه در حین غوطه وری در اسید سولفوریک اکسیداسیون سطح چدن اتفاق می افتد، در نتیجه لایه اکسید آهن سیاه چسبندگی بیشتری به زیرلایه پیدا می کند. از طرفی در اثر صاف تر بودن سطح قطعات در مقایسه با نمونه های ریخته گری شده در ماسه، عمق دره ها کمتر شده و امکان تمیزشدن سطح از آلودگی ها و زنگ زدگی ها بیشتر فراهم می شود که طبیعتاً می تواند تأثیر مطلوبی در ایجاد لایه با کیفیت داشته باشد.

در این قسمت اشاره به این موضوع حائز اهمیت است که ضخامت لایه اکسید آهن سیاه ایجاد شده با روش سیاهکاری بر روی فلزات غیر آهنی و فولادها بسیار کمتر و حداکثر ۵ میکرومتر گزارش شده است. از مهمترین دلایل ضخامت بالاتر لایه اکسید سیاه ایجاد شده روی چدن در مقایسه با سایر فلزات می توان به صافی سطح بالای سایر فلزات در مقایسه با چدن که درون ماسه ریخته گری می شود، اشاره کرد.

در طی فرایند سیاهکاری فلزات پایه آهنی احتمال تشکیل اکسیدهای آهن مثل مگنتیت و هماتیت بر روی سطح قطعه وجود دارد که میزان تشکیل هر کدام از این اکسیدها عامل موثر در کیفیت پوشش است. از نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس برای پی بردن به نوع اکسیدهای مختلف استفاده شد که در شکل-۶ آورده شده است. نتایج به خوبی گویای از بین رفتن هماتیت و جایگزینی آن با مگنتیت در اثر انجام سیاهکاری موفق روی چدن است. در شکل (ب) که کیفیت پوشش بسیار نامطلوب و ناهمگن بود، نتایج پراش اشعه ایکس نیز وجود قابل توجه هماتیت را در آن نشان داد. ظاهر این نمونه ها متمایل به قرمز بوده و مقاومت خوردگی بسیار پایینی از خود نشان داد. ولی ایجاد اکسید آهن سیاه (مگنتیت) بر روی سطح چدن سیاهکاری شده با کیفیت بالا را نشان داد. این نمونه ها هم ظاهر کاملاً سیاه و جذابی برخوردار بودند و هم مقاومت خوردگی بسیار بالاتری از خود نشان دادند.

نتیجه گیری

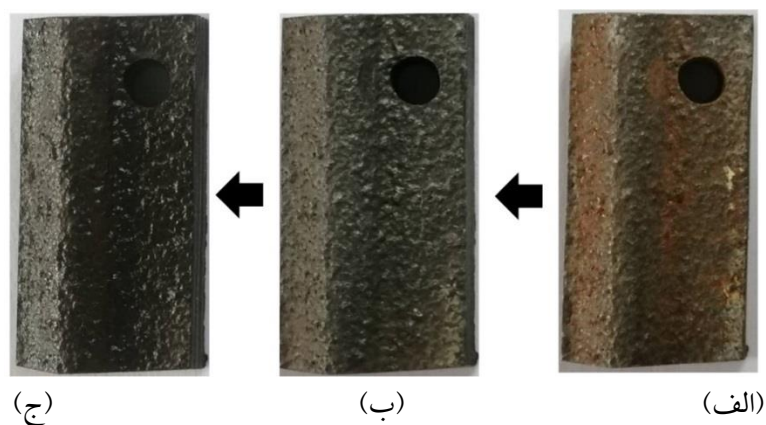
- ۱- دما پارامتر بسیار مهمی در ایجاد لایه اکسید سیاه آهن (مگنتیت) با کیفیت روی چدن است. برای چدن مورد استفاده در پژوهش حاضر دمای بهینه 130°C تعیین شد.
- ۲- حمام سیاهکاری با ترکیب شیمیایی پتاسیمی نتیجه بهتری در مقایسه با حمام سدیمی نشان داد. لایه مگنتیت ایجاد شده در حمام پتاسیمی چسبندگی و همگنی بالاتری در مقایسه با حمام سدیمی نشان داد.
- ۳- نتایج بررسی پراش اشعه ایکس جایگزینی هماتیت موجود در سطح قطعات چدنی با مگنتیت را در اثر فرایند سیاهکاری نشان داد.

مراجع

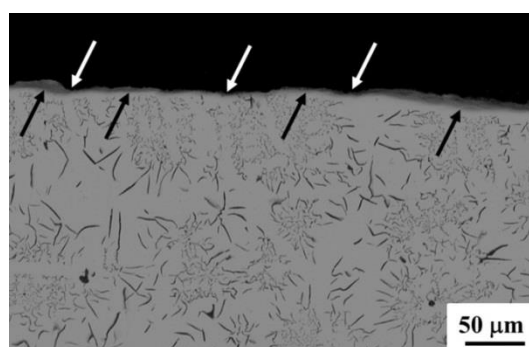
- [1] Biestek, T. and J. Weber, "Electrolytic and chemical conversion coatings: a concise survey of their production, properties and testing.", 1976: Portcullis Press Limited.
- [2] Farrell Jr, R.W., "Blackening of ferrous metals.", Metal Finishing, 2002. 100, p. 456-462.
- [3] Reghuraj, A. and K. Saju, "Black oxide conversion coating on metals: A review of co-ating techniques and adaptation for SAE 420A surgical grade stainless steel.", Materials Today: Proceedings, 2017. 4(9): p. 9534-9541.
- [4] Chauhan, L.R., et al., "Development of chemical conversion coating for blackening of a grade of stainless steel useful for fabrication of optical devices.", Journal of Surface Science and Technology, 2017. 32(3-4), p. 99-106.
- [5] Hall, N., "Blackening and antiquing. Metal Finishing", 1999 (1) 97, p.471-479.
- [6] Ooi, S., P. Yan, and R. Vegter, "Black oxide coating and its effectiveness on prevention of hydrogen uptake.", Materials Science and Technology, 2019. 35(1), p. 12-25.
- [7] Nagode, A., et al., "Analyses of defects on the surface of hot plates for an electric stove.", Engineering Failure Analysis, 2012. 23: p. 82-89.
- [8] HIO, K.I.a.K., "Chemical conversion coating of cast iron by rare earth element.", Mie Industrial Research Institute Research Report, Japanese, 2017(42), p. 20-23.
- [9] Arab, N. and N.S.M. Rahimi, "A study of coating process of cast iron blackening.", 2009.
- [10] Hurd, R.M. and N. Hackerman, "Kinetic studies on formation of black-oxide coatings on mild steel in alkaline nitrite solutions.", Journal of the Electrochemical Society, 1957. 1 (8). p. 482.
- [11] Robertson, J., "The mechanism of high temperature aqueous corrosion of stainless steels.", Corrosion Science, 1991. 32(4): p. 443-465.
- [12] Deiss, E. and G. Schikorr, Über Das Ferrohydroxyd (Eisen-2-hydroxyd). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1928. 172(1): p. 32-42.
- [13] Onofre-Bustamante, E., et al., "Characteristics of blueing as an alternative chemical conversion treatment on carbon steel.", Surface and Coatings Technology, 2007., 201(8): p. 4666-4676.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی چدن خاکستری مورد استفاده در پژوهش حاضر.

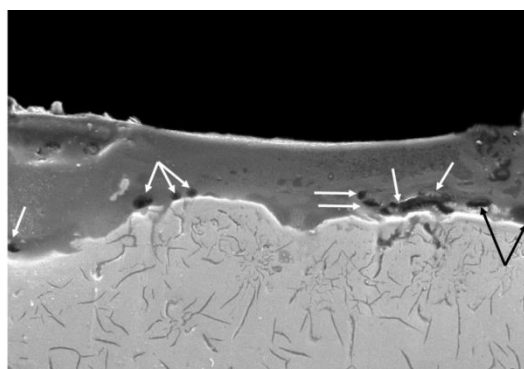
کربن	سیلیسیم	منگنز	فسفر	کرم	مس	قلع	
۳/۵	۲/۶	۰/۳	۰/۱۵	۰/۰۸	۰/۲	۰/۲	حداقل
۳/۶	۲/۷	۰/۵	۰/۲۵	۰/۱	۰/۲۵	۰/۳	حداکثر



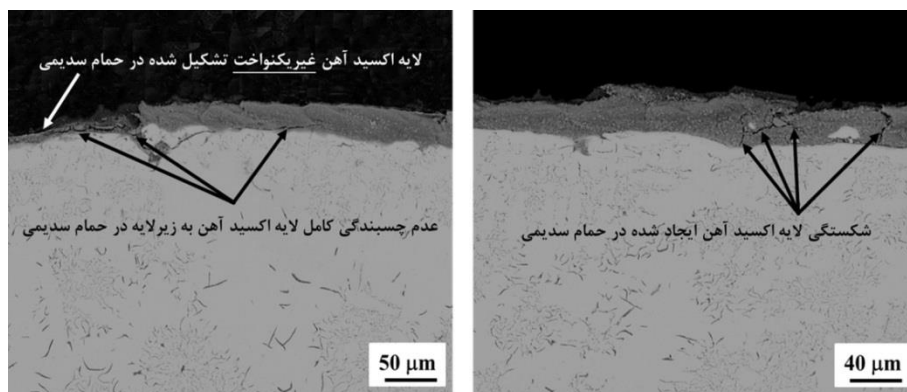
شکل ۱- مراحل آماده سازی برای سیاهکاری.



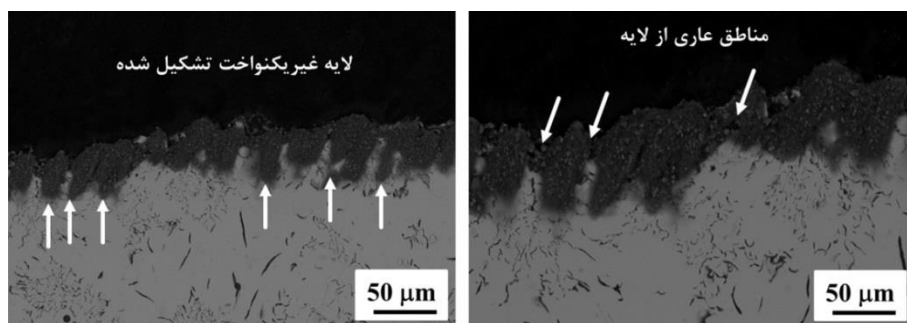
شکل ۲- عدم تشکیل لایه با کیفیت اکسید آهن سیاه در دمای ۱۲۰ °C.



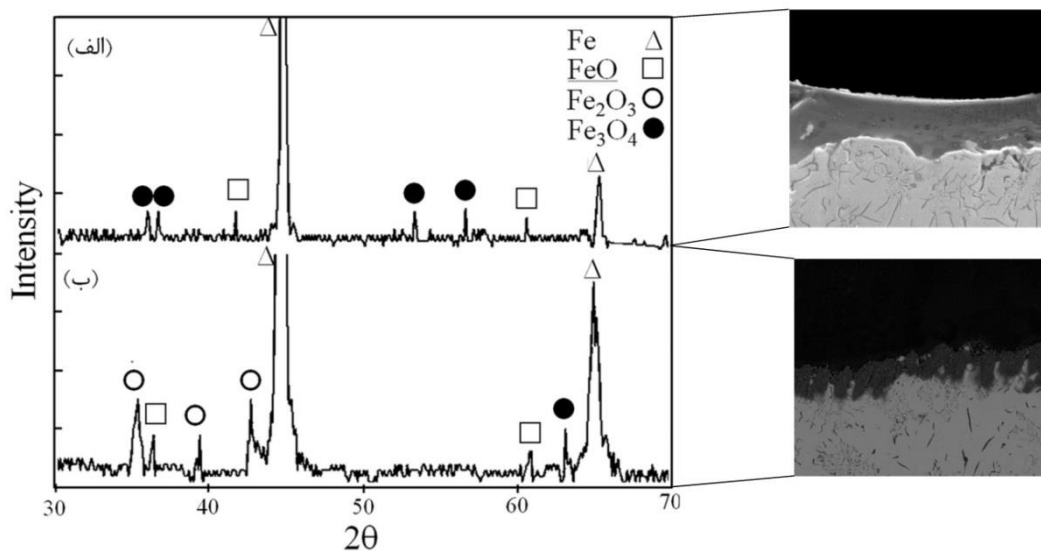
شکل ۳- وجود تخلخل های فراوان در لایه.



شکل ۴- کیفیت نامطلوب لایه اکسیدی تشکیل شده در حمام سدیمی.



شکل ۵- پوشش غیرممتد و ناهمگن ناشی از شرایط سطحی و آماده سازی نامناسب.



شکل ۶- پراش اشعه ایکس مربوط به لایه های سیاهکاری با کیفیت مختلف.

