

تأثیر دمای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، سختی، مورفولوژی و رفتار خوردگی

پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni

مهشید تفرشی

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب

سعیدرضا اله کرم و حسن فرهنگ

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

(دریافت مقاله ۹۴/۰۳/۱۶ - پذیرش مقاله ۹۵/۰۲/۲۲)

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni از طریق حمام سولفات اسیدی رسوب گذاری الکتریکی شدند. تأثیر دمای ترسیب بر میکروسختی، مورفولوژی، ترکیب‌های شیمیایی، راندمان جریان کاتدی ساختار و همچنین رفتار خوردگی پوشش بررسی شد. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها توسط آنالیزور EDX بررسی شد. به منظور بررسی ساختار کریستالی از آزمون XRD استفاده گردید. جهت بررسی خواص خوردگی پوشش‌ها، آزمایش‌های پلاریزاسیون خطی و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در دمای محیط انجام شدند. نتایج نشان می‌دهند افزایش دمای ترسیب، موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش، کاهش راندمان جریان کاتدی و افزایش سختی می‌شود. نتایج حاصل از SEM نشان می‌دهد که ساختار در دمای پایین، ریزدانه است و با افزایش دما ساختار درشت دانه می‌شود. جهت بررسی خواص خوردگی پوشش‌ها، آزمایش‌های پلاریزاسیون خطی و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در دمای محیط انجام شدند. نتایج حاکی از آن است که پوشش‌های با ۱۴ درصد وزنی نیکل بیشترین مقاومت به خوردگی را در بین پوشش‌ها با ترکیب شیمیایی دیگر دارد. این پوشش‌ها به صورت تک فاز است و تشکیل فاز γ با ساختار هگزاگونال از عمده ترین دلایل افزایش مقاومت به خوردگی در این پوشش‌ها می‌باشد. واژه‌های کلیدی: پوشش آلیاژی Zn-Ni، دمای آبکاری، مقاومت به خوردگی، امپدانس الکتروشیمیایی.

Effects of deposition temperature on chemical composition, hardness, morphology and corrosion behavior of Zn-Ni alloy coatings

M. Tafreshi

Department of Materials, Islamic Azad University South Tehran

S. R. Allah- Karam and H. Frahangi

Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Tehran University

(Received 06 June 2015, accepted 11 May 2016)

Abstract

Zn-Ni alloy coatings were electrodeposited from acidic sulphate bath. In this study effect of plating bath temperature on hardness, morphology, chemical composition of the coating and cathodic current efficiency was investigated. The morphology and chemical composition of the coatings were investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM) equipped with EDX analyzer. X-ray diffraction (XRD) technique was used to analyze the structure of the coatings. To investigate the corrosion properties of the coatings, Tafel Polarization experiments and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were used. Results showed that the amount of nickel in the coating increased by increasing deposition temperature. The amount of nickel had a great effect on structure, morphology and hardness of the coatings. In addition, as deposition temperature increased cathodic current efficiency reduced which in turn led to reduction of hardness. SEM results showed that at low temperatures the structure had fine grains and with increasing temperature, the structure became coarser. Coatings with 14 wt% Ni, had maximum corrosion resistance among all the coatings with different chemical composition. This coating had a γ phase hexagonal structure and this was the main reason for the increased corrosion resistance of the coatings.

Keywords: Zn-Ni alloy, Electrodeposition temperature, Corrosion resistance, Impedance electrochemical.

E-mail of corresponding author: akaram@ut.ac.ir

مقدمه

پوششهای کادمیم به دلیل مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی عالی، به صورت گسترده‌ای به عنوان محافظ و پوشش فداشونده برای سازه های فولادی در صنایع اتومبیل سازی و هوافضا مورد استفاده قرار می‌گرفت. مقررات زیست محیطی استفاده از کادمیم را بدلیل ماهیت سمی و سرطان زا بودن این ماده منع کرده است [۲،۱]. اقدامات بسیاری برای حذف یا کاهش استفاده از کادمیم صورت گرفته است و جایگزین‌های بالقوه متعددی در گذشته توسط محققان شناسایی شده و مورد بررسی قرار گرفته شده است [۳-۶]. از عمده‌ترین جایگزین‌ها می‌توان به پوشش Zn خالص و آلیاژی آن اشاره کرد. پوشش Zn خالص به دو روش ممانعتی^۱ و گالوانیک^۲ مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد [۷]. به دلیل اختلاف پتانسیل بسیار بالای فلز روی نسبت به زمینه ی فولادی و در نتیجه انحلال بسیار سریع رسوب، روی را با فلزاتی مثل نیکل، آهن، کبالت، قلع به صورت آلیاژ رسوب می‌دهند تا اختلاف پتانسیل کم تر شود و مقاومت به خوردگی اش با حفظ خاصیت فدا شوندگی پوشش، بالاتر رود [۸]. در این میان پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni به دلیل مقاومت به خوردگی بالا و انعطاف پذیری زیاد و تردی هیدروژنی کم، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۹]. مقدار Ni در پوشش‌های بدست آمده از حمام اسیدی معمولاً بین ۸-۱۵ درصد وزنی و از حمام بازی بین ۹-۵ درصد وزنی می‌باشد [۱۰]. قازیف^۳ و همکارش تأثیرات دما، چگالی جریان، سرعت هم زدن، نسبت یون Zn^{+2}/Ni^{+2} را بر خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی پوشش‌های Zn-Ni آبکاری شده در حمام سولفاتی بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد افزایش نسبت یون Zn^{+2}/Ni^{+2} در دمای بالاتر و چگالی جریان بالاتر در ترسیب، موجب

افزایش مقدار نیکل در پوشش می‌شود. همچنین مقدار Ni در پوشش تأثیر زیادی در ساختار، مورفولوژی و میکروسختی دارد [۱۱]. یونگ لی^۴ و همکارانش در تحقیقی که بر روی حمام‌های قلیایی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در دمای کمتر از $50^{\circ}C$ مقدار Ni پوشش تقریباً ثابت است ولی بالاتر از دمای $60^{\circ}C$ با افزایش دما مقدار Ni پوشش به شدت افزایش می‌یابد، که دلیل آن را افزایش سرعت حل شدن Zn نسبت به Ni بیان نموده‌اند [۱۲]. کیاو^۵ و همکارانش، دریافتند که افزایش دما منجر به تغییر از هم رسوبی غیر نرمال به نرمال می‌شود. [۱۳]. در این پژوهش پوشش‌های Zn-Ni به روش آبکاری تهیه شده‌اند. در ادامه تأثیر دمای حمام آبکاری بر میکروسختی، مورفولوژی، ترکیب شیمیایی پوشش و راندمان جریان کاتدی بررسی شد. همچنین خوردگی پوشش‌های Zn-Ni شامل درصدهای مختلفی از Ni در محیط خورنده NaCl ۳/۵ wt% به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و EIS مورد بررسی قرار می‌گیرد. هدف نهایی این پژوهش تولید پوشش‌های Zn-Ni که دارای خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی بالا می‌باشد که بتواند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کادمیم بوده و بخشی از خواص آن را تأمین کند.

روش تحقیق

در این تحقیق از ورق فولادی St37 با ابعاد $25 \times 25 \times 2 \text{ mm}^3$ به عنوان زیرلایه استفاده شد. فرایند آماده سازی سطح نمونه شامل پرداخت نمونه با سنگ مغناطیسی، پولیش با سمباده از شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰، استون شویی با دستگاه آلتراسونیک 60 Hz در دمای محیط به مدت ۵ دقیقه، چربی زدایی با چربی گیر صنعتی در دمای $70^{\circ}C$ به مدت ۱۵ دقیقه، اسیدشویی در محلول ۲۰٪ وزنی اسید کلریدریک در دمای محیط به مدت یک دقیقه شستشو با آب مقطر و خشک کردن بر روی آن

¹ Barrier protection² Galvanic protection³ Ghaziof⁴ Lee⁵ Qiao

بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل CAMSCAN MV2300 مجهز به طیف نگار توزیع انرژی (EDX) مدل Rontec استفاده شد. جهت بررسی ساختار کریستالی و نوع فازهای موجود در پوشش از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Philips X Pert Pro استفاده شد. آزمایش پراش اشعه ایکس با استفاده از پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 542/1 \text{ \AA}$) در بازه ۱۰-۱۱۰ درجه انجام شد. گام پراش ۰/۰۲ درجه و زمان هر گام ۰/۴ ثانیه انتخاب شد. نمودارهای به دست آمده با استفاده از نرم افزار X-Pert High Score نسخه ۱.۰ d تحلیل شد. همچنین به منظور بررسی خواص خوردگی پوشش‌ها از آزمایش پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل ۲۷۳A استفاده شد. آزمایش خوردگی در یک سل سه الکترودی و در محلول نمک طعام ۳/۵٪ انجام شد. الکترودی Ag/AgCl به عنوان الکترودی مرجع و الکترودی کمکی از جنس پلاتین انتخاب شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک با سرعت روبش ۲ mV/s و دامنه ولتاژ $\pm 400 \text{ mV}$ انجام شد. لازم به ذکر است که برای انجام آبکاری مساحت $1 \times 1 \text{ cm}^2$ آن انتخاب و مابقی توسط لاک پوشاننده شد. همچنین زمان غوطه‌وری پوشش در محلول خورنده ۳۶۰ دقیقه می‌باشد.

نتایج و بحث

تأثیرات دمای ترسیب بر درصد Ni در پوشش

شکل ۱ و جدول نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر آنالیز عنصری پوشش‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که افزایش دمای ترسیب منجر به افزایش درصد Ni در پوشش می‌شود. در ابتدا با افزایش دما تا دمای 50°C ، مقدار Ni به آرامی افزایش می‌یابد. با افزایش دما این روند سرعت بیشتری یافته و مقدار نیکل به طور

انجام شد. برای انجام آبکاری مساحت $1/5 \times 1/5 \text{ cm}^2$ آن انتخاب و مابقی با استفاده از وارنیش پوشاننده شد تا توزیع جریان در تمام قسمت‌های نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد رعایت شود. آند مورد استفاده غیر مصرفی بوده و از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با نسبت یک به یک انتخاب شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون سطح و افزایش چسبندگی، نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده سازی وارد حمام آبکاری شدند. برای پوشش‌دهی از یک دستگاه مولد جریان DC استفاده شد. رسوب دهی الکتریکی از طریق حمام سولفاتی آورده شده در جدول ۱ انجام شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی و شرایط حمام آبکاری.

مقدار	ترکیب شیمیایی
۹۰ g/L	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
۱۷۰ g/L	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
۸۰ g/L	Na_2SO_4
۰/۰۱ g/L	SDS
شرایط آبکاری	
۲	pH
$50 \text{ mA}/\text{cm}^2$	دانسیته جریان
$40-80^\circ\text{C}$	دما

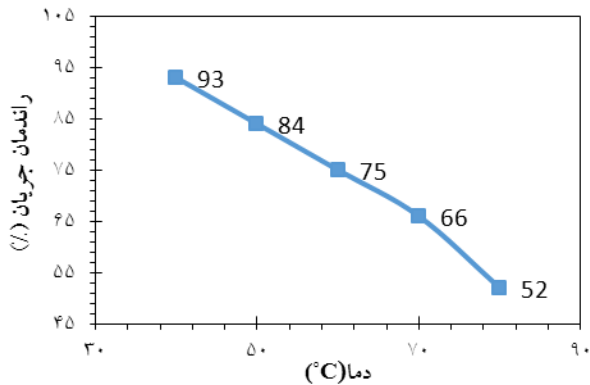
لازم به ذکر است ترکنده (SDS) که به مقدار $0/01 \text{ g}/\text{L}$ به حمام آبکاری اضافه شد، با کاهش انرژی سطحی موجب جدا شدن حباب‌های هیدروژن از سطح کاتد شده و در نتیجه احتمال وجود حفره در سطح پوشش کاهش می‌دهد.

سختی‌سنجی نمونه‌ها توسط دستگاه اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز از سطح نمونه‌ها انجام شد. نیروی وارده معادل 10 g و بمدت ۱۵ s اعمال گردید. به منظور

¹Sodium Dodecyl Sulphate

ترتیب وزن Zn و Ni در پوشش و m_{Ni} و m_{Zn} و وزن اتمی روی و نیکل است.

همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود افزایش دمای ترسیب منجر به کاهش راندمان جریان کاتدی می‌شود. دلیل آن را می‌توان تصاعد بیش از حد هیدروژن با افزایش دمای ترسیب بیان کرد که تأثیر زیادی بر مشخصات ظاهری پوشش، نرخ نشست و راندمان جریان کاتدی دارد [۱۳، ۱۱]. تصاعد هیدروژن به معنای مصرف H^+ حمام است که در واقع باعث افزایش pH محلول در اطراف کاتد می‌شود. با افزایش دما میزان احیای H^+ افزایش می‌یابد در نتیجه واکنش احیای Zn^{2+} بدلیل فعالیت بالای آن نسبت به H^+ با سرعت کمتری انجام شده است. این امر موجب به دام افتادن اتم‌های هیدروژن در پوشش در دمای بالاتر از $70^{\circ}C$ شده و در نتیجه تنش پسماند در سطح پوشش افزایش یافته و موجب بوجود آمدن ترک در سطح می‌شود [۱۳، ۱۵].

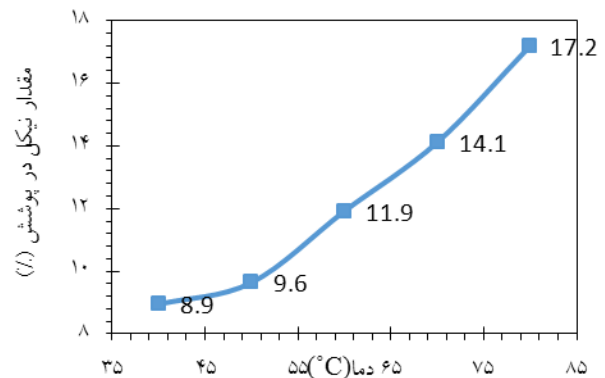


شکل ۲. نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دمای حمام آبکاری.

تأثیرات دمای ترسیب بر سختی پوشش

شکل ۳ نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر سختی پوشش را نشان می‌دهد. همانطور که بیان شد، افزایش دمای حمام آبکاری منجر به افزایش درصد Ni در پوشش می‌شود. از آنجایی که سختی نیکل ۳۶۸ ویکرز و سختی Zn ۴۵ ویکرز است، با افزایش دما و افزایش درصد Ni سختی پوشش نیز افزایش می‌یابد.

ناگهانی از مقدار ۱۱٪ به ۱۷٪ افزایش می‌یابد. مکانیزم ترسیب در پوشش آلیاژی Zn-Ni از مکانیزم هم رسوبی باقاعده تبعیت می‌کند. براساس این مکانیزم هم رسوبی تحت کنترل نفوذ قرار دارد، از آنجایی که افزایش درجه حرارت موجب افزایش غلظت یون‌های فلزی در لایه نفوذ کاتدی شده و در نتیجه فلز نجیب با ترجیح نسبت به فلز غیر فعال ترسیب می‌شود [۱۳].



شکل ۱. نمودار تغییرات مقدار نیکل بر حسب دمای حمام آبکاری.

همچنین تغییرات دما خواص هدایتی تحرک یون‌ها و سرعت نفوذ را افزایش داده، در نتیجه بر روی سینتیک احیاء یون‌ها نیز اثر می‌گذارد [۱۱]. بنابراین با افزایش دمای محلول، میزان موبیلیته یون‌های فلزی بیشتر می‌شود و بموجب آن نرخ نفوذ یون‌ها به سطح کاتد افزایش می‌یابد. در نتیجه میزان احیای یون فلزی (سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی) بیشتر است.

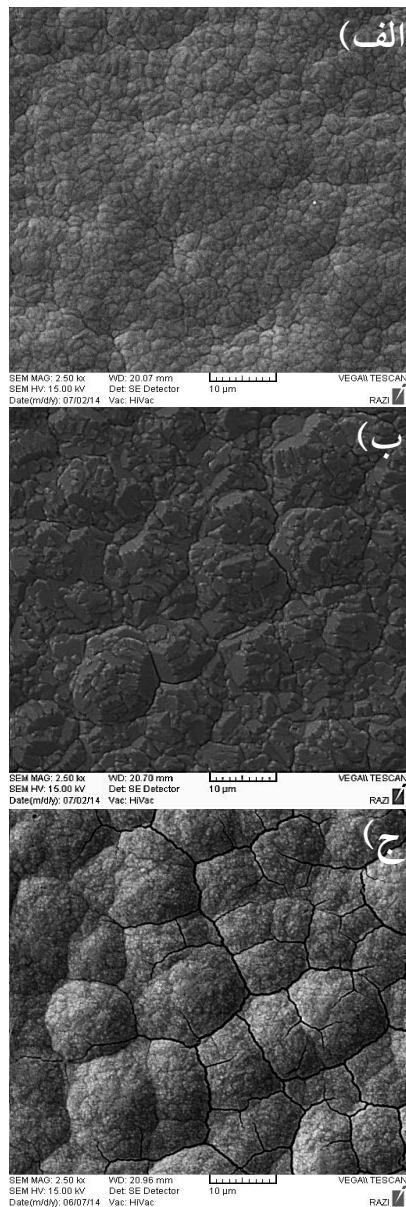
تأثیرات دمای ترسیب بر راندمان جریان کاتدی

شکل ۲ نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر راندمان جریان کاتدی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است راندمان جریان آبکاری به کمک رابطه ۱ بدست می‌آید [۱۴]:

$$j_k St \eta = z \left(\frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} + \frac{m_{Ni}}{M_{Ni}} \right) F \quad (1)$$

که در آن j_k دانسیته جریان، S سطح کاتد در معرض آبکاری، t زمان آبکاری، η راندمان جریان، z بار یون‌های فلزی، F ثابت فارادی (96500 C/mol)، m_{Ni} و m_{Zn}

اجازه را می‌دهد تا مسافت زیادی را روی لایه ای از سطح طی کنند، بنابراین دانه های درشت تولید می‌شود.

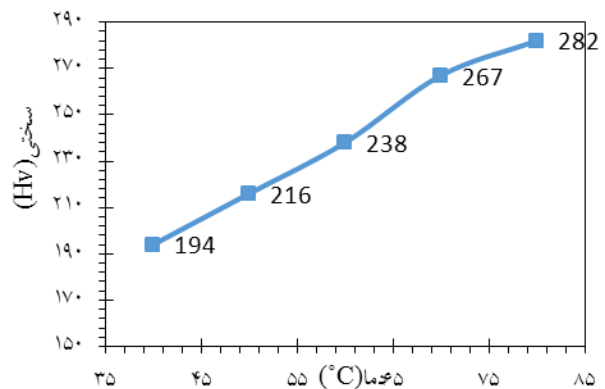


شکل ۴. مورفولوژی پوشش روی نیکل حاصل از دمای

(الف) ۴۰°C، (ب) ۶۰°C، (ج) ۸۰°C

بررسی ریزساختار پوشش‌های Zn-Ni

از آنجایی که مهم‌ترین فاکتور تأثیر گذار ترکیب شیمیایی آن (محتوای نیکل) است به همین خاطر در این قسمت تأثیر این فاکتور روی ساختار پوشش مورد بررسی قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است به منظور مقایسه بهتر ریز-ساختار پوشش Zn خالص نیز بررسی می‌گردد.

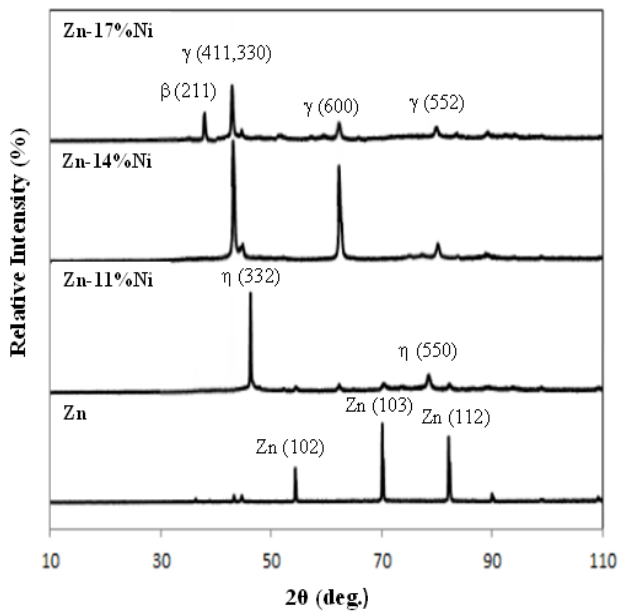


شکل ۳. نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دمای حمام آبکاری.

تأثیرات دمای ترسیب بر مورفولوژی پوشش

شکل ۴ تصاویر SEM از آبکاری الکتریکی Zn-Ni در دماهای ۴۰°C، ۶۰°C و ۸۰°C را نشان می‌دهد. واضح است که دمای رسوب تأثیر زیادی بر مورفولوژی پوشش - های آلیاژی Zn-Ni دارد. در دمای پایین واکنش احیای H^+ با سرعت کمتری انجام می‌شود، در نتیجه مواضع در دسترس برای احیای یون‌های فلزی بیشتر می‌شود [۱۱، ۱۳].

این موضوع سبب می‌شود تعداد جوانه‌های روی سطح کاتد بیشتر شده و سرعت رشد کمتر شود و در نتیجه ساختار دانه ریزتر شود. در دمای بالا، ساختار درشت دانه را می‌توان به تعداد کم جوانه‌های تشکیل شده بدلیل تصاعد بالای هیدروژن روی سطح کاتد نسبت داد. همانطور که اشاره شد این امر موجب به دام افتادن اتم - های هیدروژن در دمای بالاتر از ۷۰°C در پوشش می‌شود که متعاقباً تنش پسماند در سطح پوشش افزایش یافته و موجب بوجود آمدن ترک در سطح می‌شود. از سوی دیگر دمای بالای محلول عموماً بی‌نظمی‌های سطحی زیادی تولید می‌کند. افزایش اندازه دانه با افزایش دمای محلول، مربوط به میزان یون های فلزی موجود اصلاح شده، افزایش مسافت نفوذ کاتیون‌ها و افزایش مسافت سطح نفوذ اتم‌های خنثی است [۱۳، ۱۵]. به آسانی می‌توان مشاهده کرد که افزایش قابلیت نفوذ، به اتم‌های خنثی این



شکل ۵. الگوی XRD پوشش‌های Zn-Ni و Zn خالص با ترکیب‌های شیمیایی مختلف.

منحنی نایکوئیست نمونه Zn خالص تنها دارای یک لوپ خازنی است که مربوط به لایه‌ی دوگانه الکتریکی تشکیل شده بین پوشش و الکترولیت می‌باشد. منحنی نایکوئیست نمونه‌های دیگر دارای دو لوپ خازنی است که تشکیل لوپ خازنی در فرکانس‌های بالا مربوط به یک فصل مشترک جدید بین فلز و الکترولیت است. همانطور که مشاهده می‌شود لوپ خازنی در فرکانس‌های بالا بسیار کوچکتر از لوپ خازنی در فرکانس‌های میانی است. علت به وجود آمدن این حالت را می‌توان به نفوذ الکترولیت از طریق منافذ سطحی پوشش نسبت داد. اگرچه پوشش‌های آلیاژی غیر قابل نفوذ می‌باشند نازکتر هستند، نفوذ کرده و خواص دی‌الکتریکی پوشش را تغییر می‌دهد. نفوذ الکترولیت به داخل پوشش تحت تأثیر مورفولوژی پوشش محدود می‌شود بنابراین یک مقاومت در پوشش بوجود می‌آید. در این حالت مطابق شکل علاوه بر فصل مشترک پوشش/الکترولیت یک لایه دو گانه الکتریکی جدید بین فلز و الکترولیت نیز در برخی قسمت‌های سطح فلز پدید می‌آید [۱۸]. این امر می‌تواند موجب تشکیل دو ثابت

ساختار پوشش‌های Zn خالص و Zn-Ni با ترکیب‌های شیمیایی مختلف، با استفاده از تهیه الگوهای پراش اشعه X (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود پوشش Zn خالص دارای سه پیکاصلی است که در زوایای ۵۵،۷۰ و ۸۳ درجه ظهور می‌یابند. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۲)، (۱۰۳) و (۱۱۲) می‌باشد. با آلیاژ کردن Zn با Ni از شدت پیک‌های اصلی Zn کاسته شده و پیک‌های دیگری که مربوط به ترکیبات میانی Zn و Ni هستند به الگوهای XRD اضافه می‌شوند. پوشش‌هایی با مقدار نیکل ۱۱٪، دارای دو پیک اصلی در زوایای حدود ۴۶ و ۷۸ درجه هستند. این پیک‌ها مربوط به صفحات (۳۳۲) و (۵۵۰) فاز میانی η -Ni₃Zn₂₂ هستند. ساختار فاز η هگزائونال فشرده است. این فاز غنی از روی بوده و به همین دلیل نرم و انعطاف پذیر است [۱۱].

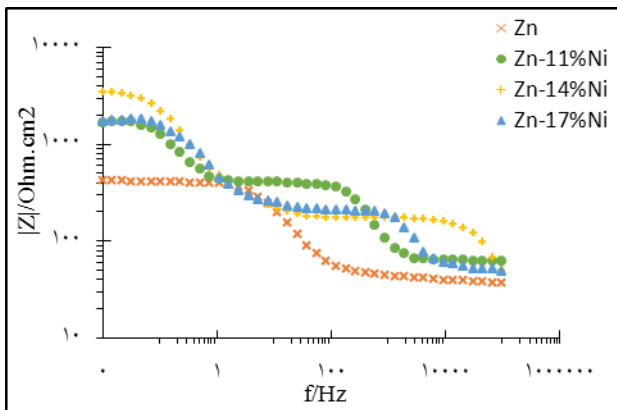
همانطور که مشاهده می‌شود افزایش مقدار نیکل تا ۱۴ درصد، فاز η محو شده و پیک‌های جدیدی در زوایای ۴۵، ۶۴ و ۸۲ درجه ظاهر می‌شوند. این پیک‌ها مربوط به صفحات (۴۱۱،۳۰۰)، (۶۰۰) و (۵۵۲) فاز γ -Ni₅Zn₂₁ هستند. ساختار فاز γ مکعبی مرکز دار بوده و انعطاف-پذیری آن کمتر از فاز η است [۱۶]. با رسیدن مقدار نیکل در پوشش به ۱۷٪، از شدت پیک‌های مربوط به فاز γ کاسته شده و پیک جدیدی در زاویه ۳۹ ظاهر می‌شود. این پیک مربوط به صفحه (۲۱۱) فاز میانی β -Zn-Ni است. ساختار این فاز مکعبی ساده است [۱۷].

تأثیر مقدار نیکل بر رفتار خوردگی پوشش

بررسی رفتار خوردگی در محیط ۳/۵ wt.% NaCl با

استفاده از آزمایش EIS

در شکل ۶ نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های Zn-Ni با ترکیب شیمیایی مختلف در محلول ۳/۵ wt.% NaCl نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که



شکل ۵. نمودارهای بد-فاز پوشش‌های روی-نیکل در محلول ۳/۵ Wt% NaCl

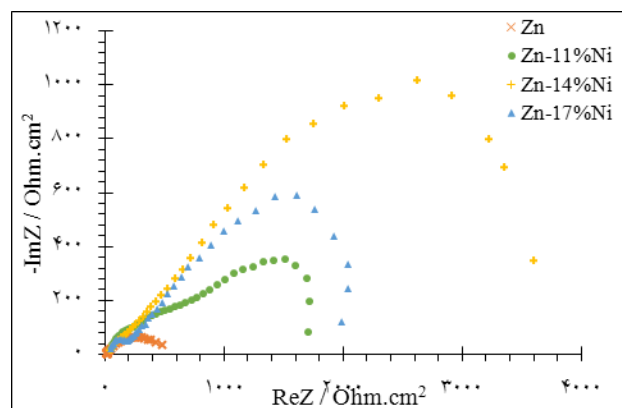
مشاهده می‌شود که نمودار بد در هر دو نوع پوشش به صورت پله‌ای بوده (یک پله در فرکانس‌های کم و دیگری در فرکانس بالا) و نمودار بد-فاز مربوط به پوشش روی-نیکل روی خالص دارای یک قله می‌باشد. وجود دو قله در نمودار نشان دهنده وجود دو فصل مشترک است. هم‌چنین، با توجه به این که در نمودارهای بد-فاز زاویه فاز به سمت 90° میل می‌کند ولی به آن نمی‌رسد می‌توان گفت که در فصل مشترک لایه فلز و پوشش رفتار شبه خازنی^۱ وجود دارد [۲۰]. تابع امپدانس عنصر فاز با استفاده از رابطه (۲) محاسبه می‌شود.

$$Z_{CPE} = I/Y_0(j\omega)^n \quad \text{رابطه (۲)}$$

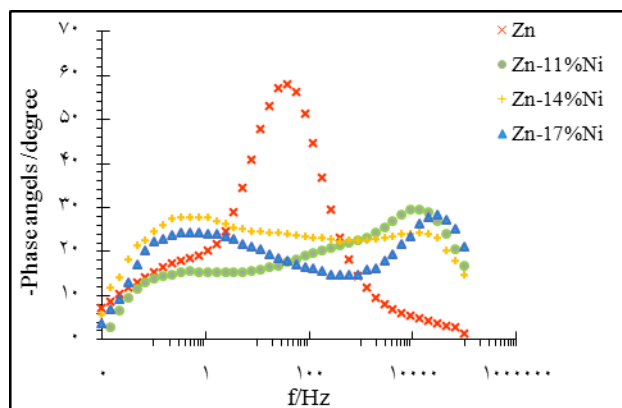
که ω ، فرکانس زاویه‌ای (rad/sec)، Y_0 ، ادمیتانس (s^n/ohm) و n ضریب غیر یکنواختی سطح است و هر دو پارامتر Y_0 و n مستقل از فرکانس می‌باشند [۲۱]. پارامتر Y_0 نسبت مستقیم با سطح فعال پوشش دارد؛ مقدار n نیز نشان می‌دهد که فصل مشترک پوشش/الکترولیت به چه میزان از رفتار خازن ایده‌ال فاصله دارد [۲۲].

همان‌طور که اشاره شد به دلیل وجود ناهمگنی (ترک، تخلخل، ناهم‌واری و یا تغییر ترکیب شیمیایی) در سطح پوشش، رفتار خازنی به وجود می‌آید. بنابراین هرچه فاصله n از یک بیشتر باشد، نشان دهنده افزایش میزان ناهمگنی در سطح است. در حالتی که n برابر ۱، ۰ و -۱

زمانی و دوحلقه متداخل در فرکانس‌های بالا و میانی شود. هم‌چنین ممکن است بیانگر رفتار شبه خازنی (CPE) در سیستم نیز باشد [۱۹]. بنابراین برای بررسی دقیق‌تر رفتار لایه خوردگی در فرکانس‌های کم و متوسط، رسم نمودارهای بد و بد-فاز ضروری است. هنگامی که در سیستم دو ثابت زمانی وجود دارد، نمودار بد به فرم پله-پله در می‌آید و اگر در سیستم رفتار شبه خازنی وجود داشته باشد، زاویه فاز در نمودار بد-فاز به سمت 90° میل می‌کند ولی به آن نمی‌رسد. در شکل ۷ و ۸، به ترتیب نمودارهای بد و بد فاز پوشش‌های روی خالص و آلیاژی Zn-Ni نشان داده شده است.



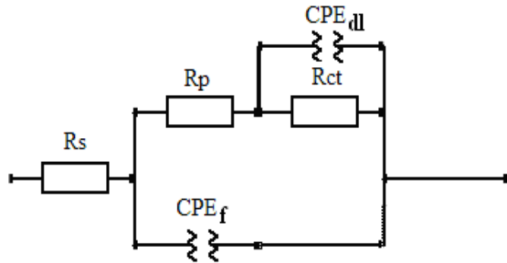
شکل ۶. نمودار پلاریزاسیون پوشش‌های روی-نیکل در محلول ۳/۵ Wt% NaCl



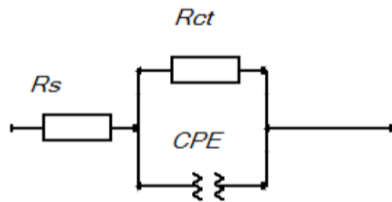
شکل ۷. نمودارهای بد پوشش‌های روی-نیکل در محلول ۳/۵ Wt% NaCl

^۱ CPE-behavior

در جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منطق کردن نمودار امپدانس تئوری مدار الکتریکی معادل بر روی نمودار تجربی (با استفاده از نرم افزار (Z-View) به صورت خلاصه ارائه شده است.



ب



الف

شکل ۹. مدار الکتریکی معادل الف) روی خالص، ب) پوشش‌های روی - نیکل.

باشد، CPE به ترتیب به صورت خازن ایده‌ال، مقاومت ایده‌ال و القاگر مؤثر رفتار می‌کند. برخی از مراجع n را به مورفولوژی پوشش نیز ربط می‌دهند. تحقیقات نشان می‌دهد مقدار n در سطح پوشش متخلخل برابر ۰/۵ است [۱۹].

برای شبیه سازی مدار الکتریکی و برای شبیه سازی واکنش خوردگی در فصل مشترک با محلول خورنده، از نرم افزار Z-View استفاده شد و مدارهای الکتریکی مربوط به این واکنش‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. که در آن تناظر بین عناصر مداری و مدل فیزیکی سیستم به صورت زیر است:

R_s : مقاومت محلول

R_p : مقاومت الکتریکی حفرات و منافذ روی سطح پوشش

R_{ct} : مقاومت انتقال بار واکنش خوردگی

CPE_f : خازن مربوط به لایه‌ی دو گانه الکتریکی پوشش و الکترولیت

CPE_{dl} : خازن مربوط به لایه‌ی دو گانه الکتریکی فلز و الکترولیت

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از انطباق نمودار امپدانس تئوری مدار الکتریکی معادل بر روی نمودار تجربی.

n_f	$Y_{0, f} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	n_{dl}	$Y_{0, dl} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	پارامتر پوشش
-	-	-	۰/۳۲۴۵	$۱۶/۰۴E-۴$	۵۰۰	Zn
۰/۵۰۰۷	$۳۷/۴E-۴$	۲۷۰	۰/۴۵۸۵	$۵/۷۰E-۴$	۱۵۰۰	Zn -11% Ni
۰/۳۷۱۶	$۱/۶۴E-۴$	۵۰۰	۰/۵۳۷۶	$۲/۲۳E-۴$	۴۵۰۰	Zn -14% Ni
۰/۴۷۹۱	$۲۸/۳E-۴$	۳۵۰	۰/۵۳۰۱	$۴/۲۴E-۴$	۲۰۰۰	Zn -17%Ni

پوشش‌های دیگر است که به منزله‌ی پائین بودن ظرفیت خازن است. پائین بودن ظرفیت خازن نشان دهنده کم بودن مقدار الکترولیت موجود در حفرات و در تماس با زیرلایه است، که تأیید دیگری بر کمتر بودن حفرات سطح و متراکم بودن پوشش‌های آلیاژی با ۱۴٪ وزنی Ni است.

بررسی رفتار خوردگی در محیط ۳/۵ wt.% NaCl با استفاده از آزمایش پلاریزاسیون

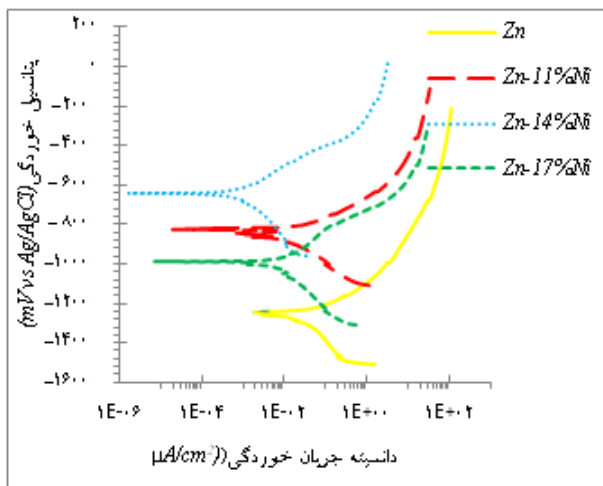
شکل ۱۰ مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی Zn با درصد‌های مختلف Ni بدست آمده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل فوق ملاحظه می‌شود، پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni نسبت به پوشش‌های Zn خالص مقاومت به خوردگی بیشتری دارند. با توجه به پتانسیل استاندارد سه فلز Zn (vs. Ag/AgCl) -۷۶ mV، St37 (vs. Ag/AgCl) -۴۴ mV و Ni (vs. Ag/AgCl) -۲۵ mV می‌توان نتیجه گرفت که حفاظت خوردگی فلز Zn-Ni با مکانیزم فداشوندگی فلز Zn نسبت به Ni در داخل پوشش روی می‌دهد. کاهش نرخ خوردگی به دلیل اصلاح سطحی اکسید توسط افزودن Ni به Zn گزارش شده است که علت این امر به تأخیر انداختن اکسیژن است [۲۱]. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، پوششهایی با درصد Ni کم مقاومت به خوردگی خوبی را از خود نشان نمی‌دهند. از یک سو برخی از این پوششها متخلخل می‌باشند که این تخلخل باعث کاهش مقاومت به خوردگی آنها می‌شود. از سوی دیگر نیز با توجه به نمودار تعادلی Zn-Ni تشکیل پیل‌های گالوانیکی موضعی بین فازهای تشکیل دهنده این پوششها، باعث تسریع در خوردگی می‌شود و این در حالی است که این فازها فولاد زمینه را به صورت فدا-شونده از خوردگی محافظت می‌کنند. با افزایش درصد Ni به ۱۴ درصد وزنی بالاترین مقاومت به خوردگی حاصل می‌گردد. علت آن را می‌توان وجود تک فاز γ

با توجه به جدول مشاهده می‌شود که با افزایش محتوای Ni پوشش‌ها مقاومت پلاریزاسیون پوشش (Rct) رفتار صعودی-نزولی دارد. افزایش مقاومت پوشش تا مقدار ۱۴٪ وزنی Ni را می‌توان به رفتار حفاظت‌کنندگی Ni برای Zn نسبت داد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار Ni تا ۱۷٪ وزنی، مقاومت پوشش کم می‌شود. علت این امر را می‌توان تغییر ساختار پوشش از تک‌فازی به دو فازی نسبت داد. بهمین علت پوشش خاصیت فداشوندگی خود را از دست داده و مقاومت پوشش کم می‌شود. همچنین مقدار پارامتر $Y_{0,d}$ نیز با افزایش مقدار Ni تا ۱۴٪ وزنی در پوشش کاهش می‌یابد.

کاهش مقدار این پارامتر بدین معنی است که سطح کمتری از پوشش در فرآیند خوردگی شرکت می‌کند. Zn نسبت به Ni دارای فعالیت الکتروشیمیایی بالایی است. با کاهش مقدار Zn در سطح پوشش، سایت‌های فعال خوردگی و به تبع آن سطح مؤثر در واکنش الکتروشیمیایی خوردگی کاهش می‌یابد [۲۲]. با افزایش مقدار Ni به ۱۷٪ وزنی مقدار پارامتر $Y_{0,d}$ کاهش یافته، در نتیجه سطوح بیشتری تحت فرآیند خوردگی قرار گرفته و موجب افزایش واکنش الکتروشیمیایی خوردگی در سطح پوشش می‌شود. با توجه به جدول در تمامی پوشش‌های آلیاژی مقدار n تقریباً برابر با ۰/۵ است که دلالت بر متخلخل بودن پوشش دارد [۲۱]. مقادیر R_p در جدول فوق معیاری از مقاومت الکتریکی حفرات و خلل و فرج سطح پوشش است که با الکترولیت پر شده و الکترولیت از طریق آنها به فلز زیرین دسترسی پیدا کرده است. افزایش R_p به معنای کاهش حفرات در سطح و تراکم بیشتر پوشش است. بنابراین پوشش‌های با ۱۴٪ وزنی Ni با توجه به مقاومت بالاتر در بین پوشش‌های دیگر (بدلیل وجود تک فاز γ و عدم وجود پیل‌های گالوانیکی)، سطحی با حفرات کمتر و تراکم بیشتر دارند [۱۱، ۱۲، ۱۷]. پارامتر $Y_{0,f}$ نسبت مستقیم با ظرفیت خازن دارد. مقدار آن در پوشش‌های با ۱۴٪ وزنی Ni کمتر از

بررسی سطح پوشش پس از آزمون خوردگی

با توجه به اینکه آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی تخریبی بر پوشش‌ها به همراه دارد. در این بخش تنها به بررسی سطح پوشش خورده شده در مجاورت محلول NaCl ۳/۵ wt.% پس از آزمون پلاریزاسیون خطی پرداخته می‌شود.



شکل ۱۰. نمودارهای حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های آلیاژی روی-نیکل.

جدول ۴. نتایج آزمایش پلاریزاسیون خطی.

پتانسیل خوردگی (mV)	پارامتر پوشش	دانسیتته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
-۱۲۳۸	Zn	۱۱
-۸۲۳	Zn-11% Ni	۶/۴
-۶۴۳	Zn-14% Ni	۱
-۹۸۷	Zn-17% Ni	۸/۶

شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطوح خورده شده پوشش‌های Zn-Ni با ۱۱ و ۱۴ درصد وزنی نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار Ni در پوشش‌ها تعداد و عمق حفرات بوجود آمده در اثر خوردگی کمتر شده است. این موضوع

دانست [۱۲،۱۱]. در پوشش حاوی فاز γ ، پیلای گالوانیکی موضعی وجود نخواهند داشت در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می‌یابد [۱۷]. اما با افزایش درصد Ni بیش از ۱۴ درصد پوشش دو فازی می‌شود و بهمین علت پوشش خاصیت فداشوندگی خود را از دست می‌دهد و مقاومت به خوردگی آن کاهش می‌یابد. علت دیگر این امر را می‌توان وجود تنش پسماند که بدلیل تضاد هیدروژن زیاد دانست که منجر به بوجود آمدن ترک در سطح می‌شود و وجود این ترکها موجب تسریع در خوردگی می‌گردد. نتایج مشابهی نیز توسط قازیف و ابدل رحیم بدست آمده است [۱۶،۱۲].

همانطور که جدول ۴ مشاهده می‌گردد، با افزایش درصد Ni تا ۱۴٪ دانسیته جریان خوردگی از مقدار ۱۱ به $1 \mu A/cm^2$ کاهش یافته که خود مؤیدی بر افزایش مقاومت به خوردگی می‌باشد و همانطور که بیان شد از عمده‌ترین علل می‌توان به تشکیل تک فاز γ اشاره کرد. همچنین پتانسیل خوردگی از مقدار -۱۲۳۸ mV به -۶۴۳ افزایش یافته است.

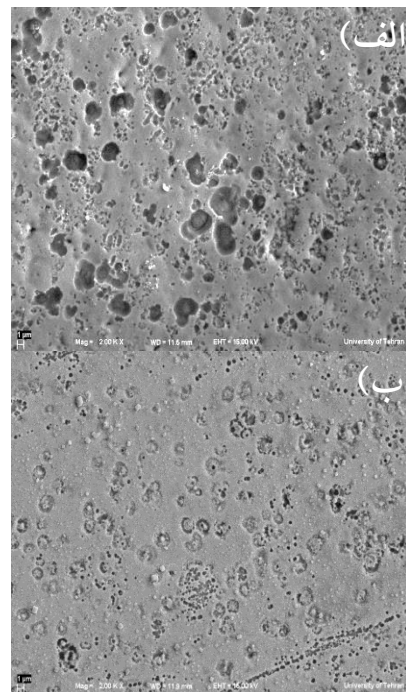
علت این امر را می‌توان به نجیب تر بودن پتانسیل خوردگی Ni از Zn نسبت داد. بنابراین با افزایش مقدار نیکل پتانسیل خوردگی به مقادیر نجیب‌تر جابه‌جا می‌شود. در ادامه با افزایش مقدار Ni در پوشش این روند عکس شده و دانسیته جریان به مقدار $8/6 \mu A/cm^2$ افزایش یافته که بیان کننده افزایش نرخ خوردگی می‌باشد که علت آن تغییر ساختار از تک فازی به دو فازی می‌باشد. در بررسی پتانسیل خوردگی با توجه به افزایش مقدار Ni تا ۱۷ درصد وزنی، انتظار می‌رود مقدار پتانسیل خوردگی به مقادیر نجیب انتقال یابد، اما همانطور که مشاهده می‌شود این امر رخ نمی‌دهد. علت آن را می‌توان ترک‌های موجود در ساختار پوشش دانست که به سبب آن تماس بین محلول خورنده (۳/۵ wt.% NaCl) و زیر لایه برقرار می‌گردد و از این رو پتانسیل خوردگی به مقادیر فعال‌تر جابه‌جا می‌گردد.

۴) دمای رسوب تأثیر زیادی بر مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni دارد. در دمای پایین سرعت کم واکنش احیای یون هیدروژن موجب می‌شود سرعت جوانه‌زنی بر سرعت رشد غلبه کند و ریز دانه گردد. همچنین در دمای بالا دانه درشت بودن ساختار را می‌توان به تعداد کم جوانه‌های تشکیل شده بدلیل تصاعد بالای هیدروژن روی سطح کاتد نسبت داد.

۵) افزایش محتوای Ni پوشش‌ها موجب بوجود آمدن رفتار صعودی-نزولی در مقاومت پلاریزاسیون پوشش (R_{ct}) و مقاومت الکتریکی حفرات (R_p) دارد و پوشش‌های با ۱۴٪ وزنی Ni با توجه به مقاومت بالاتر در بین پوشش‌های دیگر، سطحی با حفرات کمتر و تراکم بیشتر دارند.

۶) پوشش‌های با ۱۴ درصد وزنی Ni بیشترین مقاومت به خوردگی را در بین پوشش‌ها با درصد وزنی‌های مختلف Ni را دارد. این پوشش‌ها به صورت تک فاز است و تشکیل فاز γ با ساختار هگزاگونال و دانه بندی مثلث القاعده از عمده ترین دلایل افزایش مقاومت به خوردگی در این پوشش‌ها است.

خود مؤیدی بر بالاتر بودن مقاومت خوردگی در پوشش Zn با ۱۴ درصد وزنی نسبت به دیگر پوشش‌ها می‌باشد.



شکل ۱۱. تصاویر سطوح خورده شده پوشش‌های Zn-14%Ni و Zn-11%Ni

نتیجه گیری

- ۱) افزایش دمای ترسیب منجر به افزایش درصد Ni در پوشش می‌شود. علت این امر را می‌توان به نازکتر شدن لایه نفوذی (کاهش پلاریزاسیون) و وابستگی پارامترهای سینتیکی با دما مرتبط دانست.
- ۲) افزایش دمای ترسیب منجر به کاهش راندمان جریان کاتدی می‌شود. از مهمترین دلایل این امر تصاعد بیش از حد هیدروژن با افزایش دمای ترسیب است.
- ۳) افزایش دمای حمام آبکاری همچنین منجر به افزایش سختی در پوشش می‌شود. از آنجایی که افزایش دمای ترسیب منجر به افزایش درصد Ni می‌شود و سختی Ni بیشتر از Zn است، در نتیجه افزایش دمای ترسیب موجب افزایش سختی در این پوشش‌ها می‌گردد.

مراجع

1. K. R. Sriraman, H. W. Strauss, S. Brahim, R. R. Chromik, J. A. Szpunar, J. H. Osborne, S. Yue, *Tribological behavior of electrodeposited Zn, Zn-Ni, Cd and Cd-Ti coatings on low carbon steel substrates*, Tribology International, 56(2012)107-120.
2. P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *Development of Zn-Ni-Cd coatings by pulse electrodeposition process*, Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 3658-3669.
3. A. Agüero, J. C. del Hoyo, J. García de Blas, M. García, M. Gutiérrez, L. Madueño, S. Ulargui, *Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic applications*, Surface & Coatings Technology, 213 (2012) 229-238.
4. M. Bielawski, *Development of unbalanced magnetron sputtered Al-Mo coatings for*

cadmium replacement, Surface and Coatings Technology, 179 (2004) 10–17.

5. P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *Development of compositionally modulated multilayer Zn–Ni deposits as replacement for cadmium*, Surface & Coatings Technology, 201(2007) 7896–7904.

6. A. Conde, M. A. Arenas, J. J. de Damborenea, *Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel*, Corrosion Science, 53(2011)1489–1497.

7. A. Marder, *The metallurgy of zinc-coated steel*, Progress in materials science, 45(2000)191-271.

8. B. Veeraraghavan, B. Haran, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *Corrosion Protection of Steel Using Nonanomalous Ni–Zn–P Coatings*, The Electrochemical Society, 150 (4) (2003) 131-139.

9. R.M. Gnanamuthu, S. Mohan, G. Saravanan, *Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material*, Alloys and Compounds, 513 (2012) 449-454.

10. G. D. Wilcox, D. R. Gabe, *Electrodeposited zinc alloy coatings*, Corrosion science, 35(1993) 1251–1258.

11. S. Ghaziof, W. Gao, *Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath*, Applied Surface Science, 311(2014)635–642.

12. H.Y. Lee, S.G. Kim, *Characteristic of Ni deposition in an alkaline bath for Zn–Ni depositional steel plates*, Surface and Coating Technology, 135(2000)69-74.

13. X. Qiao, H. Li, W. Zhao, D. Li, *Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings*, Electrochemical Acta, 89(2013) 771– 77.

14. L. Tian, J. Xu, S. Xiao, *The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition*, Vacuum, 86(2011)27-33.

15. S. S. Abdelrehim, E. E. Fouad, S.M. Abdelwahab, *Electroplating of zinc–nickel binary alloys from acetate baths*, Electrochemical Acta, 41(1996)1413.

16. M. M. Abou-Krishna . F. H. Assaf . A. A. Toghan, *Electrodeposition of Zn–Ni alloys from sulfate bath*, J Solid State Electrochem, 11(2007)244–252.

17. M. Gavrilă, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, *Corrosion behavior of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel*, Surface and Coating Technology, 123(2000)164-172.

18. J. B. Baja, Z. Kacarević-Popović, V.B. Misković-Stanković, M. Maksimović, *Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on galvanized Steel and steel modified by Zn–Ni alloys*, Progress in Organic Coatings, 39(2000)127–135.

19. L. Sziraki, E. Kuzmann, K. Papp, C.U. Chisholm, M.R. El-Sharif, K. Havancsak, *Electrochemical behavior of amorphous electrodeposited chromium coatings*, Materials Chemistry and Physics, 133 (2012)1092–1100.

20. K.R. Sriraman, S. Brahim, J.A. Szpunar, J.H. Osborne, S. Yue, *Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings*, Electrochemical Acta, 105 (2013) 314– 323.

21. F. Gambina, *Corrosion resistance characterization of coating systems used to protect aluminum alloys using electrochemical impedance spectroscopy and artificial neural networks*, A Dissertation, Graduate School of The Ohio State University, (2010)14-19.

22. Survilienė, S., A. Lisovska-Oleksiak, and A. Cesuniene, *Effect of ZrO₂ on corrosion behaviour of chromium coatings*, Corrosion Science, 50(2008) 338-344.

23. A. Chitharanjan Hegde, K. Venkatakrishna, N. Eliaz, *Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys*, Surface & Coatings Technology, 205 (2010)2031–2041.