

ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و پالسی معکوس و بررسی رفتار خوردگی آن

نوید حق مرادی^۱، چنگیز دهقانیان^۲، حمیدرضا خانلرخانی^۳، سعید یاری^۴

^{۱،۳،۴} دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت مواد دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: cdehghan@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۴

چکیده

در این مقاله به بررسی خواص پوشش نانو کامپوزیتی ZnNi/SiC، اعمال شده به روش الکتروشیمیایی با استفاده از جریان پالسی مستقیم و معکوس پرداخته شده است. برای بررسی مورفولوژیکی، ساختاری و ترکیب شیمیایی پوشش از روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDS) و آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای مشخص ساختن مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل مشخص ساخت که در پوشش نانو کامپوزیتی، نمونه ای که با روش پالسی مستقیم اعمال شده بود و دوره کاری آن (Duty Cycle) آن برابر با ۴۲.۸۵٪ بود به دلیل این که دارای ساختاری فشرده تر و تخلخل کمتر و نیز مقدار نیکل بیشتری در پوشش است، دارای خواص خوردگی بهتری نسبت به دیگر نمونه ها است.

کلمات کلیدی: ZnNi، جریان پالسی، دوره کاری، فرکانس، جریان آندی، نانو کامپوزیت.

Electrodeposition of ZnNi/SiC Nanocomposite Coating by Pulse and Pulse Reverse Current and Evaluation of its Corrosion Behavior

Navid Haghmoradi¹, Changiz Dehghanian², Hamidreza Khanlarkhani³, Saeed Yari⁴

^{1, 3, 4} MSc Student, Corrosion and Protection of Materials Engineering, University of Tehran

² Professor, University of Tehran

*Corresponding Author: cdehghan@ut.ac.ir

Submission: June 08, 2013 Acceptance: July 15, 2013

Abstract

In this study the characteristics of ZnNi/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by pulse and pulse reverse current were evaluated. Morphology, structure and composition of the coatings were studied by using Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction Analysis. Electrochemical Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used to evaluate corrosion properties of different coatings. Final results showed that among nanocomposite coatings, the direct pulse current deposited sample with the duty cycle of 42.85% have better corrosion behavior, due to its more dense structure, less porosity and more Ni content, than other samples.

Keywords: ZnNi, Pulse Current, Duty Cycle, Frequency, Anodic Current, Nanocomposite.

۱- مقدمه

از این ذرات به عنوان فاز تقویت کننده کامپوزیت، باعث بالا رفتن مقاومت به خوردگی فولاد می شود. Praveen و همکارانش با استفاده از ذرات Fe_2O_3 به این نتیجه رسیدند که رسوب همزمان این ذرات با Zn-Ni باعث کاهش اندازه دانه پوشش می شود. این پوشش از لحاظ ظاهری روشن تر، فشرده تر و دارای خواص خوردگی بهتری است. و دیگر اینکه ذرات اکسید آهن در این پوشش جهت گیری کریستالی پوشش را تغییر می دهند [۱].

روش دیگری که برای بهبود خواص پوشش های مختلف که به روش الکتروشیمیایی اعمال می شوند، وجود دارد استفاده از جریان پالسی مستقیم و یا پالسی معکوس به جای جریان مستقیم است. در نوع جریان پالسی سه نوع پارامتر وجود دارد که خصوصیات یک جریان پالسی را مشخص می کند: دانسیته جریان پیک یا جریان کاتدی i_c ، دوره زمانی اعمال جریان (On-time or t_{on})، و دوره زمان قطع جریان (Off-time or t_{off}). در اینجا دانسیته جریان میانگین، i_m ، معادل دانسیته جریانی است که در حالت جریان مستقیم استفاده می شود. یعنی با فرض اینکه در هر دو روش یک مقدار فلز ثابت روی کاتد در یک زمان ثابت بنشیند، این دانسیته جریان میانگین این گونه محاسبه می شود:

$$i_m = i_c t_{on} / (t_{on} + t_{off})$$

که در آن i_m نمایانگر دانسیته جریان میانگین، i_c برابر دانسیته جریان کاتدی، t_{on} برابر زمان اعمال جریان و t_{off} برابر زمان قطع جریان است. عبارت:

$$t_{on} / (t_{on} + t_{off})$$

به عنوان چرخه کاری (Duty Cycle) شناخته می شود و یکی از پارامترهایی است که می تواند تغییر یابد و خواص نهایی پوشش را تعیین کند. کمیت دیگری که به عنوان یک متغیر در آبرکاری پالسی مد نظر است فرکانس است که با عبارت:

$$1 / (t_{on} + t_{off})$$

نشان داده می شود. نتیجه برخی تحقیقات بیانگر آن است که برای نیل به پوششی با اندازه دانه ریزتر باید دوره زمانی قطع

یکی از معایب بزرگ فولاد در صنایع مختلف رفتار خوردگی آن می باشد. در این میان روش های مختلف که برای بهبود خواص خوردگی آن استفاده می شود، آبرکاری الکتروکیمی که در آن یک لایه نازک از فلز روی، نیکل، کادمیم و ... روی فولاد پوشش داده می شود به تناوب مورد استفاده بوده است. نقش اصلی این پوشش های فلزی ایجاد یک سد بین زیرلایه فولادی و محیط خورنده است [۱]. برای چندین دهه پوشش الکتروشیمیایی روی به عنوان یک پوشش مناسب از لحاظ اقتصادی و مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار می گرفت. ولی در چند دهه اخیر پوشش روی خالص جای خود را در برخی کاربردها به پوشش آلیاژی روی به دلیل خواص بهتر داده است [۴-۲]. در این میان آلیاژ Zn-Ni سهم زیادی دارد. دلیل این امر خواص محافظتی بالای آن در مقابل خوردگی است. به علاوه پوشش Zn-Ni از لحاظ خواص مکانیکی و پایداری حرارتی بهتر از پوشش Zn و یا دیگر پوشش های روی می باشد. آلیاژ Zn-Ni با داشتن ۱۰-۱۵٪ وزنی نیکل بالاترین مقاومت به خوردگی را داراست و به عنوان جایگزینی برای پوشش کادمیم در صنایع اتومبیل استفاده می شود [۱، ۵]. علاوه بر این، این پوشش جایگزین مناسبی برای پوشش کادمیم به دلیل مشکلات زیست محیطی که ایجاد می کند و سمی بودن فلز کادمیم است. حضور Zn در آلیاژ Zn-Ni نقش محافظت کننده کاتدی زیرلایه پایه آهنی را دارد، و Ni مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد [۶]. اگرچه پوشش Zn-Ni خواص مناسبی را در حفاظت فولاد در مقابل خوردگی دارد ولی هنوز احتیاج به بهبود خواص دارد. یکی از این روش ها استفاده از پوشش کامپوزیتی آلیاژ Zn-Ni است. به طور مثال نتیجه تحقیق در مورد رسوب همزمان ذرات Al_2O_3 در زمینه Zn-Ni باعث بالا رفتن مقدار نیکل در پوشش می شود که به تبع آن خواص خوردگی بهتری از خود نشان می دهد [۷]. نتیجه تحقیق دیگر در مورد پوشش های کامپوزیتی Zn-Ni-CNT (نانولوله کربنی)، Zn-TiO₂ و Zn-carbon black (کامپوزیت روی-کربن سیاه)، حاکی از آن است که استفاده

نمونه ها از روش مکانیکی استفاده شد و سطح نمونه ها تا میزان آینه‌ای پولیش شد. برای چربی زدایی سطح نمونه ها از محلول استون در محیط اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه های پوشش آلیاژی و کامپوزیتی از روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده گردید. در این دو روش از محلول ۳.۵٪ وزنی NaCl، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و نرخ اسکن 1 mV/s برای روش پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و فرکانس های ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz برای روش EIS استفاده گردید. در این آزمایش نمونه های پوشش داده شده با مساحت سطح 1cm^2 ، الکتروده Pt و الکتروشعاع کالومل به ترتیب به عنوان الکتروده های کاری، کمکی و مرجع مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی مورفولوژی و ریز ساختار پوشش از SEM و برای تحلیل شیمیایی عناصر موجود در پوشش از روش EDS استفاده گردید. برای بررسی فاز های تشکیل شده در پوشش و محاسبه اندازه دانه بلوری آن ها از آنالیز XRD استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ نمایانگر نمودار حاصل از آنالیز ترکیب شیمیایی با استفاده از روش EDS پوشش های مختلف اعمال شده با استفاده از جریان پالسی در دوره های کاری، فرکانس و جریان های معکوس مختلف است. همان طور که مشاهده می شود (شکل ۱ الف و ب) در صورت استفاده از دوره کاری ۴۲۸۵٪، ترکیب آلیاژی پوشش دارای مقدار بیشتری از نیکل خواهد بود، در صورتی که مقدار ذرات در پوشش به کمترین مقدار خود خواهد رسید. در این تحقیق با ثابت نگه داشتن دانسیته جریان میانگین برابر با 3.5 A/dm^2 که از ضرب کردن دانسیته جریان پیک در دوره کاری بدست می آید، در حقیقت میزان بارالکتریکی که در فعل و انفعالات الکتروشیمیایی شرکت می کنند ثابت نگه داشته شده است.

جریان بیشتری نسبت به دوره زمانی اعمال جریان وجود داشته باشد. با این روش حتی می توان پوشش های نانوساختار تولید کرد که کاربردهای خاصی در زمینه های خاص دارند [۸-۱۰]. نوع دیگری از جریان پالسی وجود دارد که در آن پس از دوره زمانی اعمال جریان که به آن جریان کاتدی می گویند، بلافاصله یا پس از یک تاخیر زمانی، جریان به صورت عکس یا به صورت آندی به سیستم اعمال می شود. به این نوع اعمال جریان، جریان پالسی معکوس (Reverse Pulse, RP) می گویند. نتایج متفاوتی از تاثیر جریان پالسی معکوس بر پوشش آلیاژی ZnNi گزارش شده است که دلیل آن استفاده از محیط های پوشش دهی مختلف با میزان pH مختلف بوده است [۱۱، ۱۲].

هدف از این تحقیق ایجاد پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC از یک محلول اسیدی کلریدی و بررسی تاثیرات متفاوتی است که پارامترهای مختلف جریان های پالسی مستقیم و پالسی معکوس مانند دوره کاری، فرکانس و مقدار دانسیته جریان معکوس بر خواص مختلف پوشش نظیر مورفولوژی، ساختار، ترکیب شیمیایی، اندازه دانه بلوری و خواص خوردگی پوشش مذکور می گذارند.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از ذرات SiC با اندازه متوسط 50 nm (Kaier, Hefei, China)، برای تولید پوشش استفاده شد. از حمام کلریدی به منظور اعمال پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC با استفاده از فرآیند پوشش دهی الکتروشیمیایی بر روی فولاد کم کربن (St37) استفاده گردید. شرایط محیط و ترکیب حمام در جدول ۱ آمده است. در تمام موارد دانسیته جریان کاتدی به گونه ای تعیین شد تا حاصل ضرب مقدار آن در عدد دوره کاری برابر با ۳.۵ گردد تا به عنوان مقایسه ای با جریان مستقیم با دانسیته جریان 3.5 A/dm^2 (جریان پالسی با دوره کاری ۱۰۰٪) باشد. به منظور توزیع یکنواخت ذرات در حمام از هم زن اولتراسونیک به مدت نیم ساعت قبل از هر فرآیند و هم زن مکانیکی با سرعت ۲۰۰ rpm در حین فرآیند استفاده شد. برای آماده سازی

جدول ۱: شرایط و حمام پوشش دهی

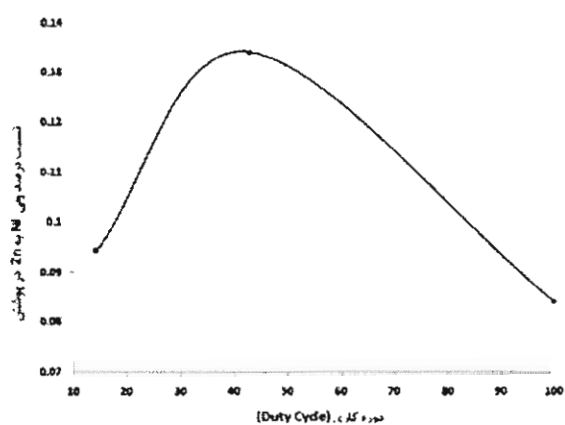
اندازه نمونه‌ها	30 × 45 × 5 mm ²
ترکیب حمام	120g/L ZnCl ₂ - 90g/L NiCl ₂ .6H ₂ O - 130g/L NH ₄ Cl - 25g/L H ₃ BO ₃ - 1g/L SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) - 0g/L SiC نانوپودر و 0.5g/L، 4g/L، 11g/L و 25g/L
(%) دوره کاری	100، 42.85، 14.28
فرکانس (Hz)	2500، 1000، 285، 50
جریان آندی در پالس معکوس (A/dm ²)	4 و 2، 0.5، 0
زمان پوشش دهی (min)	30

خواهد شد که این رسوب مانعی بر سر رسوب نیکل خواهد بود.

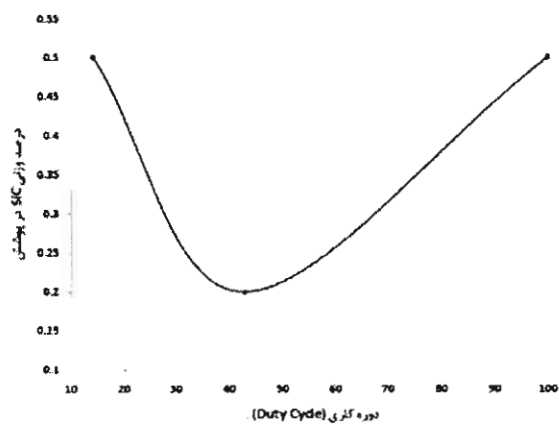
همان‌طور که در شکل ۱ ت دیده می‌شود، با کمترین مقدار استفاده از جریان معکوس، میزان نیکل در پوشش کاهش می‌یابد. می‌توان کاهش مقدار نیکل را تا حدی به افزایش میزان ذرات الحاقی در پوشش نیز نسبت داد. درست در دو دانسیته جریان معکوسی که میزان ذرات الحاقی با هم تفاوت خاصی با هم ندارند (شکل ۱ ج)، یعنی در 2 A/dm^2 و 0.5 A/dm^2 میزان نیکل در پوشش نیز تفاوت خاصی نشان نمی‌دهد. ولی در دانسیته جریان آندی 4 A/dm^2 با اینکه افزایش قابل توجهی در مقدار ذرات الحاقی در پوشش را شاهد هستیم، مقدار نیکل در پوشش به میزان نامحسوسی کاهش می‌یابد. این نتیجه مغایر با پیش بینی کاهش محسوس مقدار نیکل در پوشش در صورت افزایش مقدار ذرات در پوشش است. دلیل این امر می‌تواند به این نکته باز گردد که با اعمال دانسیته جریان‌های آندی بیشتر، در حین دوره اعمال این جریان، پوشش شروع به خوردن می‌کند. از آنجاییکه فلز روی نسبت به فلز نیکل از لحاظ الکتروشیمیایی فعال‌تر است، روی بیشتر خورده می‌شود. و مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد. ولی مقدار بیشتر ذرات در پوشش باعث کاهش مقدار نیکل خواهد شد. در نتیجه که وجود جریان آندی از یک طرف و حضور ذرات در پوشش به ترتیب در افزایش و کاهش مقدار نیکل در پوشش در تقابل هستند.

پس با افزایش دوره کاری در اصل زمان On افزایش می‌یابد، ولی همزمان دانسیته جریان پیک کاهش خواهد یافت. پس در کل می‌توان گفت این روند باز می‌تواند به بالا یا پایین رفتن تمایل به رسوب دهی Anomalous تحت شرایط مختلف مربوط شود. به طوری که با افزایش میزان ذرات در پوشش این پدیده تشدید می‌شود و پوشش دارای مقدار نیکل کمتری خواهد بود. شایان ذکر است که پدیده رسوب‌دهی Anomalous به پدیده‌ای گفته می‌شود که در فلز فعال‌تر که در اینجا Zn است، به صورت ترجیحی نسبت به فلز نیکل رسوب می‌کند.

با افزایش فرکانس تا محدوده 285 Hz تغییر محسوسی در مقدار ذرات الحاقی در پوشش دیده نمی‌شود (شکل ۱ ت). ولی تا همین مقدار فرکانس بر مقدار نیکل در آلیاژ ZnNi افزوده شده است (شکل ۱ پ). در فرکانس‌های بالا، شاهد افزایش در مقدار نانوذرات در پوشش خواهیم بود ولی این افزایش الحاق ذرات در پوشش خود باعث کاهش مقدار نیکل در پوشش می‌شود که با نتایج قسمت‌های قبل هم‌خوانی دارد. یعنی با افزایش قابل توجه ذرات در پوشش، مقدار نیکل در آن کاهش می‌یابد. دلیل تشدید پدیده رسوب‌دهی Anomalous در اینجا می‌تواند به افزایش تمایل به رسوب‌دهی فلز Zn در اثر حضور مستقیم این ذرات مرتبط باشد و یا به طور غیر مستقیم، حضور این ذرات سرامیکی باعث افزایش آزاد شدن گاز هیدروژن شده و به تبع آن بالا رفتن pH موضعی رسوب بیشتر هیدروکسید روی را باعث



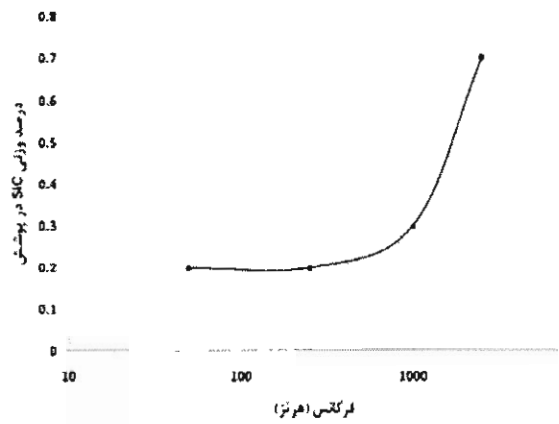
الف



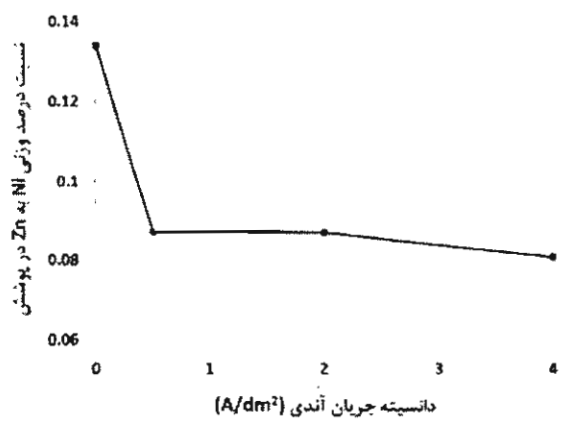
ب



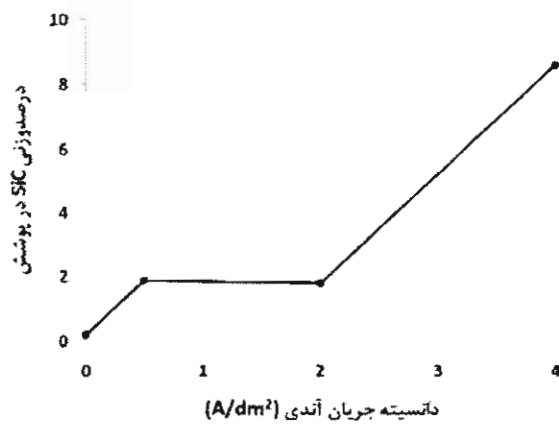
پ



ت



ث

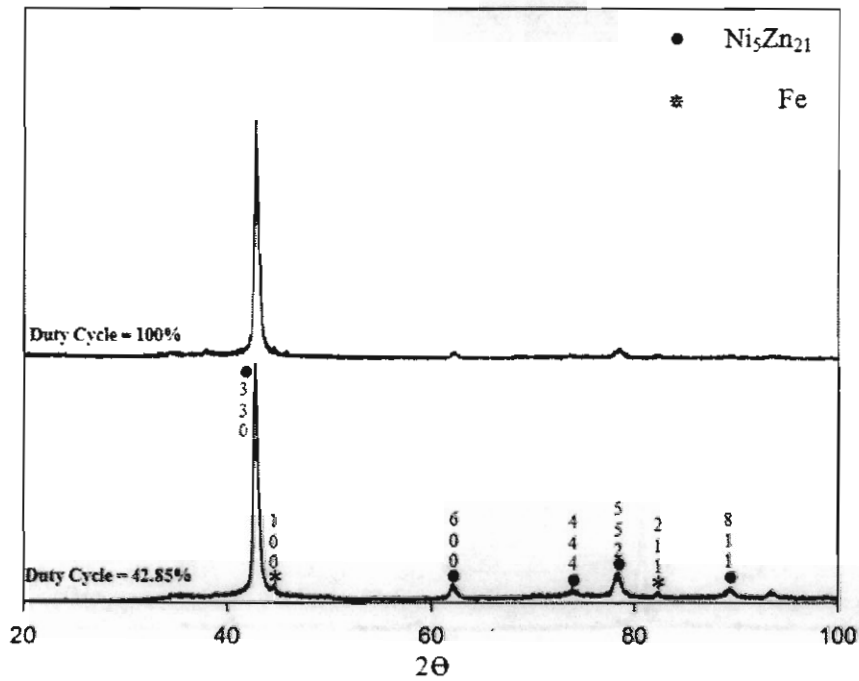


ج

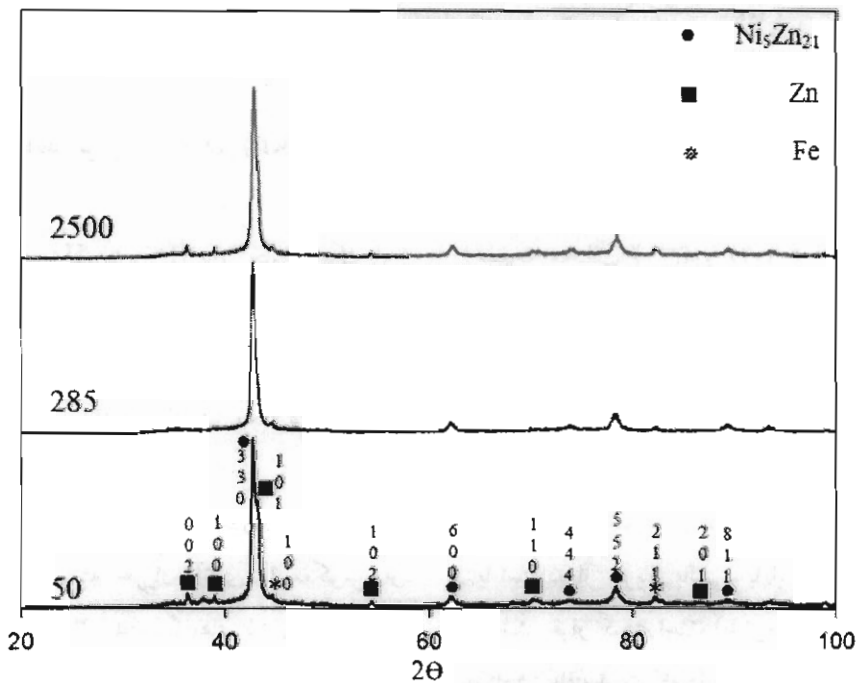
شکل ۱: ترکیب شیمیایی پوشش‌های مختلف نسبت نیکل به روی در پوشش‌های اعمال شده تحت الف) دوره‌های کاری مختلف، ب) فرکانس‌های مختلف، ث) جریان‌های آنودی مختلف و مقدار SiC در پوشش‌های اعمال شده تحت ب) دوره‌های کاری متفاوت، ت) فرکانس‌های مختلف، ج) جریان‌های آنودی مختلف

و فاز گاما در اینجا در جهت‌گیری‌های مختلف بلوری نیز تشکیل شده است. به طور کلی افزایش فاز گاما (Ni_5Zn_{21}) در پوشش نشان‌دهنده افزایش مقدار نیکل در پوشش است که این نیز در نمودار EDS مشهود است.

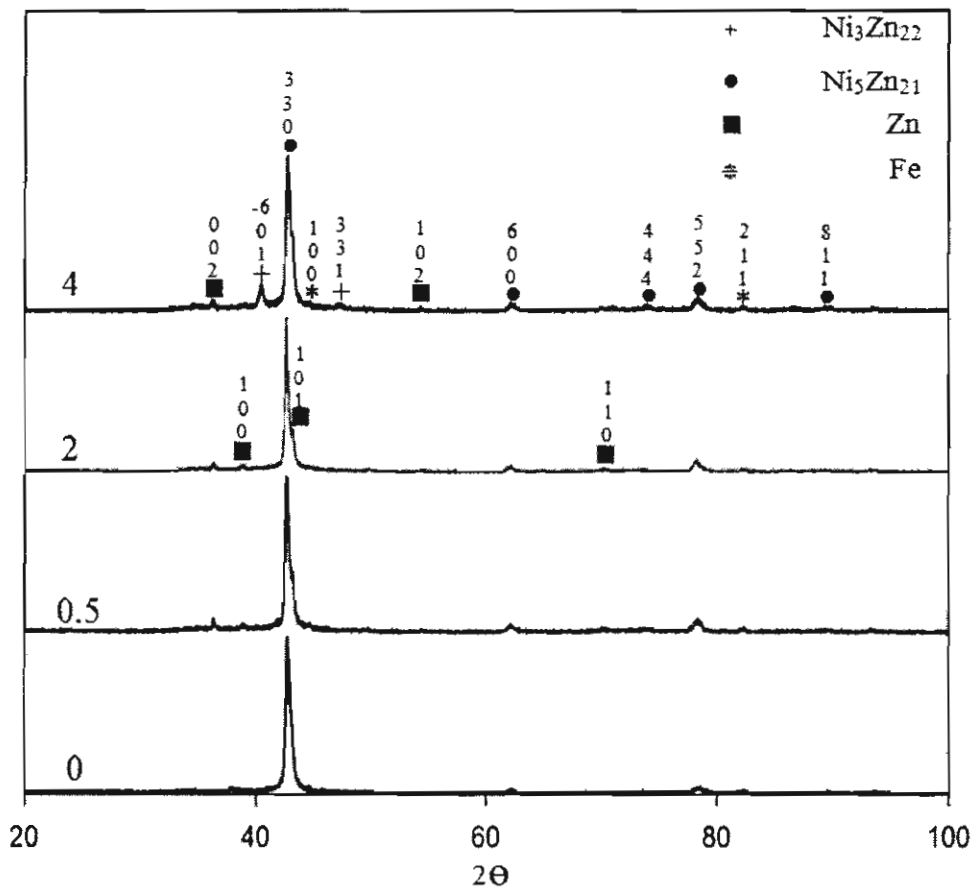
نتیجه آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش‌های اعمال شده در دوره‌های کاری، فرکانس و جریان‌های معکوس مختلف در شکل ۲ نشان‌دهنده این است که با کاهش دوره کاری تغییری در تنوع فازها در پوشش دیده نمی‌شود (شکل ۲ الف)



شکل ۱۲: آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های اعمال شده در دو دوره کاری ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪.



شکل ۲: آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های اعمال شده در فرکانس‌های ۲۵۰۰ Hz و ۲۸۵ Hz و ۵۰ Hz.



شکل ۲: آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) پوشش‌های اعمال شده در جریان‌های آنودی $0, 0.5, 2, 4 \text{ A/dm}^2$.

صفحه مختلف (۳۳۱) و (۶۰۱-) در نمودار مربوطه دیده می‌شود.

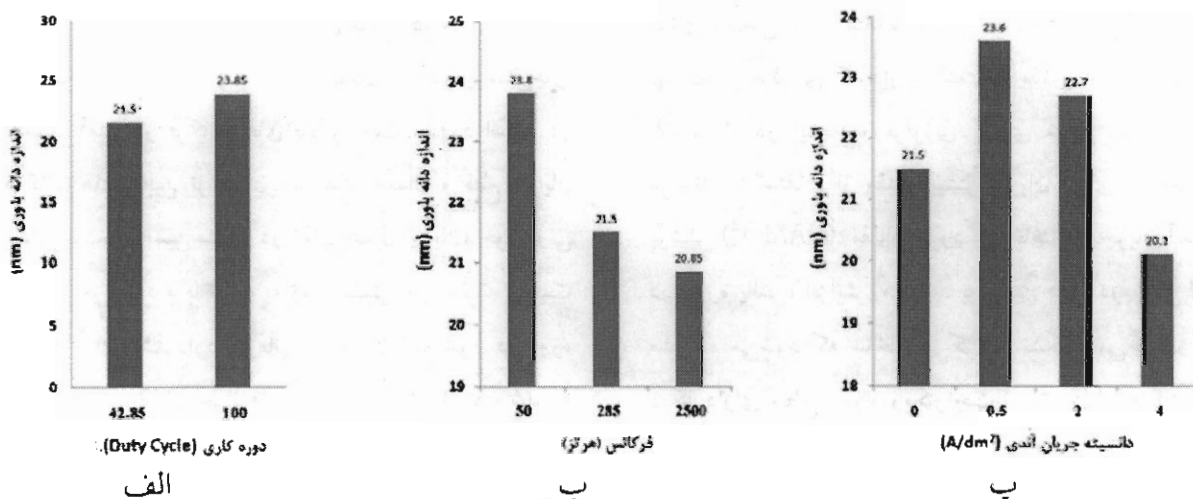
شکل ۳ مقدار اندازه دانه پوشش‌های بدست آمده را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود شکل ۳ الف در حقیقت مقایسه‌ای بین نمونه پوشش داده شده با جریان مستقیم و نمونه پوشش داده شده با جریان پالسی است. مشاهده می‌شود که با استفاده از جریان پالسی، با این که مقدار کمتری ذره در پوشش قرار گرفته است (با توجه به نتایج EDS) اندازه دانه کاهش یافته است که دلیل آن را می‌توان این گونه ذکر کرد که با استفاده از دوره کاری بیشتر، مدت زمانی که در یک چرخه جریان در حال اعمال شدن است افزایش می‌یابد (t_{on})، که این منجر به کاهش تامین یون‌های مورد نیاز خواهد شد. در نتیجه آن نرخ جوانه‌زنی پایین می‌آید و نرخ رشد افزایش می‌یابد و اندازه دانه نهایی بیشتر خواهد بود. در ضمن در حین پوشش‌دهی پالسی یک لایه دوگانه الکتربیکی پایدار

با افزایش فرکانس از ۵۰ Hz به ۲۸۵ Hz حذف پیک‌های مربوط به فاز Zn مشاهده می‌شود که این خود بیانگر افزایش نسبت نیکل به روی در پوشش است. با افزایش بیشتر فرکانس به ۲۵۰۰ Hz باز افزایش پیک‌های فاز فلز روی در صفحات بلوری با اندیس‌های (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و ... مشاهده می‌شود (شکل ۲ ب). در مورد جریان پالسی معکوس با افزایش دانسیته جریان آنودی یا معکوس از ۰ به ۰.۵ و ۲، شاهد پدیدار شدن پیک‌های فلز روی خواهیم بود که این خود نشان از کاهش مقدار نیکل در پوشش دارد (شکل ۲ پ). با افزایش هر چه بیشتر جریان معکوس بر پیچیدگی نمودار XRD افزوده می‌شود. به طوری که در جهت‌گیری‌های مختلف بلوری بر شدت پیک‌های حاصل از فاز Zn افزوده شده است. علاوه بر آن نوع دیگری از فاز به جز فازهای گاما، روی و زیرلایه آهنی دیده می‌شود که فرمول شیمیایی این فاز برابر است با $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ و در دو

افزایش اندازه دانه خواهد شد (شکل ۳ پ). با افزایش بیشتر میزان جریان آندی، روند کاهش در اندازه دانه دیده می‌شود که دلیل آن از یک طرف می‌تواند به اتحلال بیشتر دانه‌های رشد کرده در مرحله جریان کاتدی مربوط باشد، که از رشد بیش از حد دانه‌ها جلوگیری می‌کند و از طرف دیگر به افزایش غلظت ذرات در پوشش مرتبط باشد که حضور این ذرات به عنوان مانعی برای رشد دانه‌ها عمل می‌کنند. از طرف دیگر به دلیل آن که میزان جریان کاتدی نیز در این جا با افزایش میزان جریان آندی با نسبت مناسب افزایش می‌یابد تا میزان بار الکتریکی مناسب و ثابت در فعل و انفعالات الکتروشیمیایی شرکت کند، به این دلیل با افزایش میزان جریان کاتدی در هر دوره یا سیکل، جوانه زنی افزایش می‌یابد و این خود به کاهش اندازه دانه می‌انجامد. همانطور که در شکل ۴ الف و ب مشاهده می‌شود با اعمال دوره‌های کاری کمتر، ساختاری غیریکنواخت نسبت به حالتی ایجاد می‌شود که دوره کاری ۱۰۰٪ استفاده شده است. چون حاصلضرب میزان دوره کاری در جریان پیک اعمالی برابر یک مقدار ثابت است، در نتیجه می‌توان غیر یکنواختی حاضر به افزایش میزان جریان در دوره‌های اعمال جریان دانست. به عنوان مثال در حالتی که دوره کاری برابر ۱۰۰٪ است، که دراصل جریان مستقیم است، دانسته‌ی جریان مورد استفاده برابر ۳.۵ آمپر بر دسی متر مربع است ولی

نی‌تواند در سطح کاتد تشکیل شود و مرحله جوانه زنی در هر پالس به مرحله رشد پایدار نمی‌رسد که بلافاصله جریان قطع می‌شود. به همین دلیل نرخ رشد دانه به شدت کاهش می‌یابد. علاوه بر این گفته می‌شود در زمان‌هایی که جریان قطع است، فرصت‌های مناسبی برای آزاد شدن تنش است [۱۳]. با افزایش فرکانس از ۵۰ Hz به ۲۵۰۰ Hz اندازه دانه کاهش می‌یابد (شکل ۳ ب). این نتیجه با نتیجه حاصل از تحقیق محققین دیگر نیز هم‌خوانی دارد که گزارش کرده‌اند با افزایش فرکانس پوشش‌دهی پالسی، اندازه دانه بلوری پوشش کاهش می‌یابد [۸].

نتیجه تحقیق برخی محققین در مورد تاثیر جریان آندی در پوشش‌دهی پالسی بر فرآیند اعمال پوشش به این گونه است که، در زمان‌هایی که جریان آندی به قطعه اعمال می‌شود نه تنها مرحله رشد متوقف می‌شود، بلکه قسمت‌های ناپایدار نیز در محلول حل می‌شوند. از این مناطق ناپایدار می‌توان به مناطق دارای تمرکز تنش در پوشش اشاره کرد. بدین ترتیب تنش کمتری در پوشش نسبت به پوشش‌های اعمال شده تنها با جریان پالسی باقی می‌ماند [۱۳]. می‌توان گفت یکی دیگر از مناطق ناپایدار که در اثر اعمال جریان آندی ممکن است در محلول حل شوند، برخی جوانه‌های ایجاد شده در مرحله اعمال جریان کاتدی است. به همین دلیل تعداد جوانه‌هایی که فرصت رشد می‌یابند کاهش یافته و در نهایت منجر به

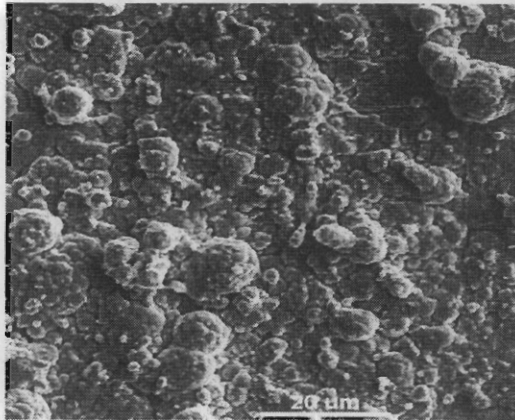


شکل ۳: اندازه‌های دانه پوشش‌های اعمال شده در الف) دو دوره کاری ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪، ب) فرکانس‌های ۵۰ Hz، ۲۸۵ و ۲۵۰۰ Hz و پ) جریان‌های آندی ۰، ۰.۵، ۲ و ۴ A/dm².

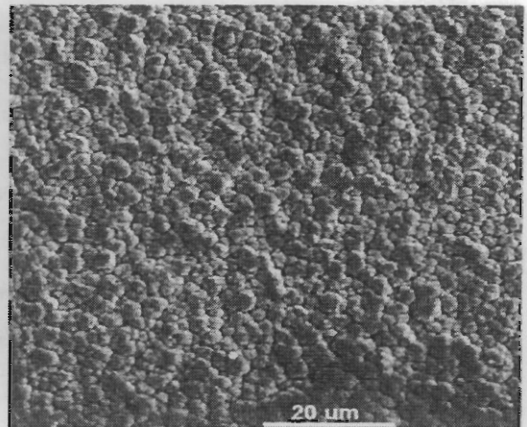
دندریتی تشکیل شده‌اند. این مناطق دندریتی در بزرگنمایی‌های بالاتر به خوبی مشاهده می‌شوند (شکل ۴ ح و خ). مشاهده مناطق دندریتی در پوشش نشان از جوانه‌زنی بلوری الکتروشیمیایی دارد که تحت فرآیند انتقال جرم کنترل می‌شود [۱۴].

همانطور که در شکل ۴ الف دیده می‌شود، در صورت استفاده از جریان پالسی بدون جریان آندی، پوششی بدست می‌آید که دارای فشردگی و تراکم بیشتری نسبت به دیگر نمونه‌ها است. ولی این نمونه پوششی غیر یکنواخت تشکیل می‌دهد که در تمام مناطق آن اجزایی با شکل‌های نامنظم و مختلف وجود دارد. با استفاده از جریانی پالسی با جریان آندی 0.5 A/dm^2 ، مشاهده می‌شود که از همواری پوشش کاسته شده ولی ساختار آن بسیار منظم است (شکل ۴ د). به طوری که پوشش مورد نظر از قسمت‌های کاملاً کروی با سطوحی کاملاً هموار و یکنواخت تشکیل شده است. در میان انواع اجسام، اشکال کروی دارای کمترین نسبت سطح به حجم می‌باشند، بنابراین هرچه ساختار مورد نظر کروی‌تر باشد نسبت سطح به حجم آن کاهش یافته و انرژی سطحی آن به کمترین مقدار می‌رسد. دلیل آن این است که در زمان اعمال جریان آندی، پوشش مورد نظر به صورت آند عمل کرده و شروع به خورده شدن می‌کند. چون پدیده خوردگی یک پدیده سطحی است پس ساختارهایی که دارای بیشترین انرژی سطحی هستند ابتدا شروع به خورده شدن می‌کنند و در نهایت مورفولوژی که دارای کمترین مقدار انرژی سطحی باشد، که در اینجا مورفولوژی کروی شکل است، باقی می‌ماند. با استفاده از مقدار بیشتر جریان آندی در اعمال پوشش (4 A/dm^2)، مقدار خوردگی حاصل از جریان آندی در دوره پالس، افزایش می‌یابد. به همین دلیل در شکل ۴ ذ مشاهده می‌شود که ساختاری کروی تشکیل می‌گردد که دیگر دارای سطح هموار و یکنواخت نیست. دلیل آن اینست که با افزایش دانسیته جریان آندی، مقدار خوردگی شدت می‌یابد و حتی ساختارهای کروی نیز از سطح شروع به خورده شدن می‌کنند. مورفولوژی و ساختار نهایی پوشش‌های بدست آمده در این تحقیق تاثیر بسزایی در

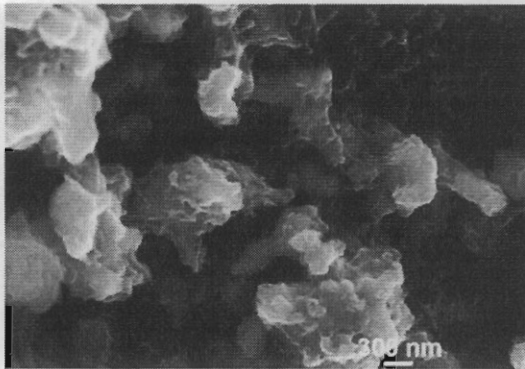
در حالتی که دوره کاری 42.85% است، دانسیته جریانی که در t_{on} استفاده می‌شود برابر 8.16 A/dm^2 خواهد بود که بیش از ۲ برابر حالت جریان مستقیم است. ولی از طرفی با کمی دقت در شکل‌های ۴ ب مشاهده می‌شود که در حالت جریان مستقیم یا دوره کاری 100% ، مرز بین توده‌های مختلف بسیار مشخص است و حتی در برخی مناطق حفره‌های مشاهده می‌گردد. در مقام مقایسه با آن، پوشش بدست آمده با دوره کاری 42.85% ، دارای توده‌های غیر مشخص و ساختاری فشرده‌تر است. در تصاویر با بزرگنمایی بیشتر (شکل ۴ پ و ت)، همانطور که مشخص است نمونه بدست آمده با دوره کاری 100% دارای سطحی بسیار زبر است که به صورت ریز حفراتی در سطح نمونه دیده می‌شود. پوشش بدست آمده با دوره کاری کمتر فاقد این زبری سطح در این مقیاس است و ریزحفره‌های مذکور در آن دیده نمی‌شود. دلیل آن می‌تواند این باشد که در حالت پوشش دهی پالسی، در دوره‌های وقفه یا زمان‌هایی که جریان اعمال نمی‌شود، رشد پوشش متوقف می‌شود و پوشش در معرض الکترولیت که در اصل یک محیط خورنده است، قرار می‌گیرد. در این حالت پوشش شروع به خورده شدن می‌کند که ابتدا مناطق پرانرژی‌تر واکنش داده و خورده می‌شوند. به همین دلیل ابتدا گوشه‌ها و مناطقی که دارای ضخامت کمتری هستند و یا نقاط ناهمواری ریز دارند با خورده شدن حذف می‌شوند و زبری سطح کم می‌شود [۱۲]. در شکل ۴ ث و ج و چ ریزتر بودن ساختار پوشش‌های بدست آمده در فرکانس‌های بالاتر است مشهود است. در فرکانس‌های پایین‌تر میزان زمان‌های اعمال و قطع جریان بیشتر است، به همین منظور در زمان اعمال جریان، جوانه‌زنی صورت می‌گیرد و با توجه به زمان بیشتر، این جوانه فرصت بیشتری برای رشد دارد تا زمانی که جریان قطع شود. در دوره بعدی اعمال جریان جوانه‌های جدید تشکیل خواهد شد. به همین دلیل در فرکانس‌های بالاتر در یک زمان ثابت میزان جوانه‌زنی از فرکانس‌های پایین‌تر بیشتر است، ولی میزان رشد این جوانه‌ها کمتر خواهد بود. نکته دیگری که از این تصاویر بدست می‌آید، تشکیل مناطقی است که از طریق رشد



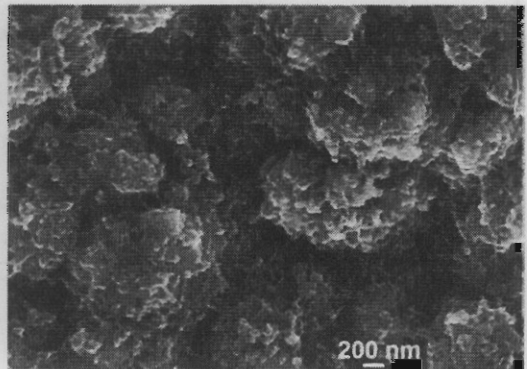
شکل ۴ الف: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۲۸۵Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2



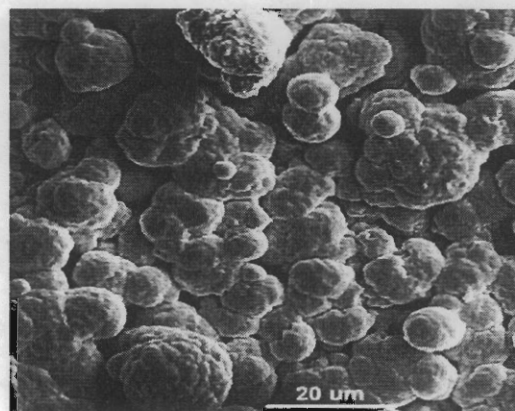
شکل ۴ ب: پوشش اعمال شده با جریان مستقیم با دوره کاری ۱۰۰٪،



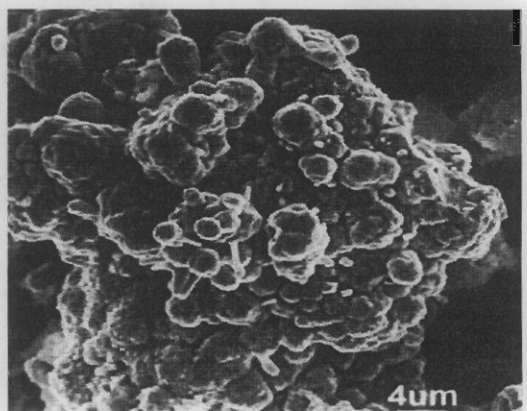
شکل ۴ پ: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۲۸۵Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2 ، با
بزرگنمایی بیشتر



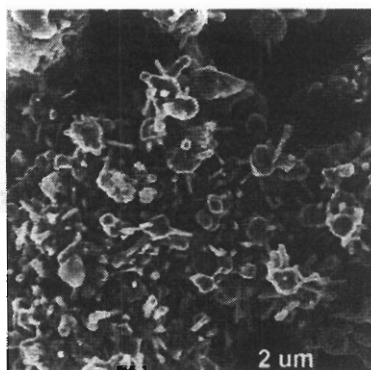
شکل ۴ ت: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۱۰۰٪ یا
جریان مستقیم با بزرگنمایی بیشتر



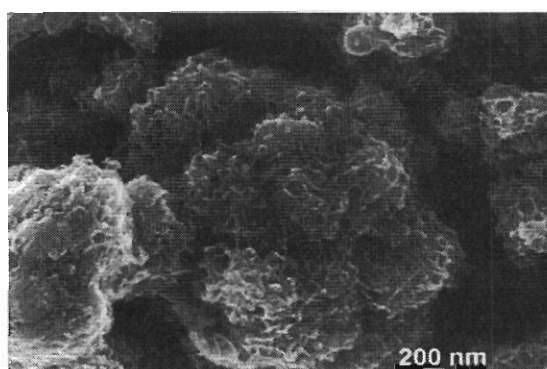
شکل ۴ ث: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۵۰ Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2



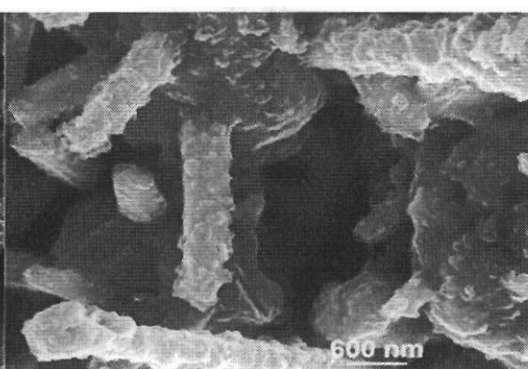
شکل ۴ ج: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪،
فرکانس ۱۰۰۰Hz، جریان آنودی 0 A/dm^2



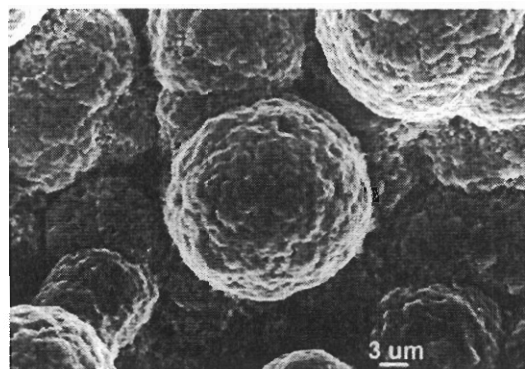
شکل ۴ ج: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪، فرکانس ۲۵۰۰ Hz، جریان آنودی 0.4285 A/dm^2



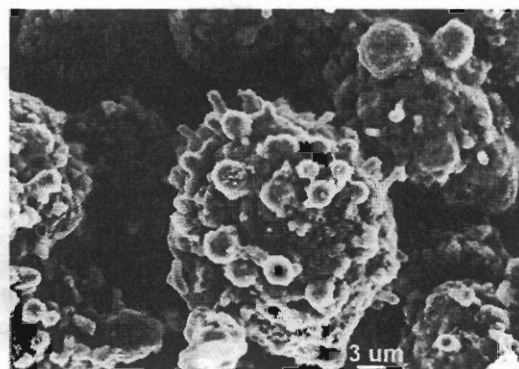
شکل ۴ ح: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪، فرکانس ۵۰ Hz، جریان آنودی 0.4285 A/dm^2 با بزرگنمایی بیشتر.



شکل ۴ خ: پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪، فرکانس ۲۵۰۰ Hz، جریان آنودی 0.4285 A/dm^2 با بزرگنمایی بیشتر.



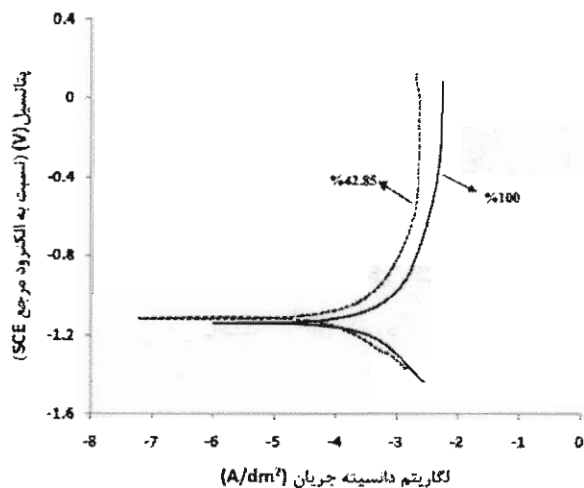
شکل ۴ د: پوشش اعمال شده با جریان آنودی 0.5 A/dm^2



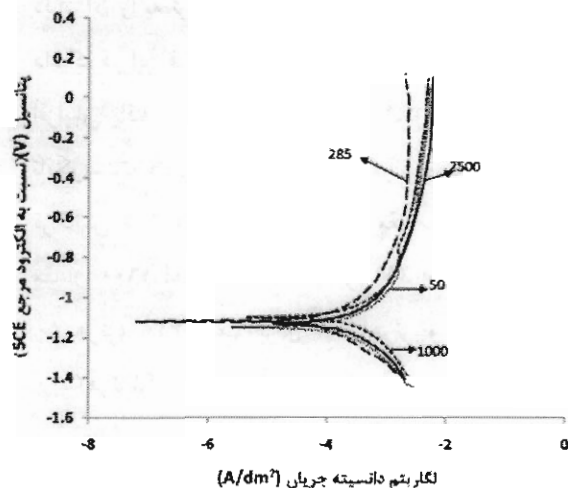
شکل ۴ ذ: پوشش اعمال شده با جریان آنودی 0.4 A/dm^2

فشاردگی بیشتری دارد (حتی با دانستن این که این پوشش دارای سطحی ناهموار و ناهمگن از نظر ریز ساختار است)، و دیگر اینکه مقدار نیکل در آن بیشتر است، میزان جریان و نرخ خوردگی در آن کمتر از پوشش اعمال شده با دوره کاری ۱۰۰٪ است و پتانسیل خوردگی آن نیز مثبت تر است (شکل ۵ الف).

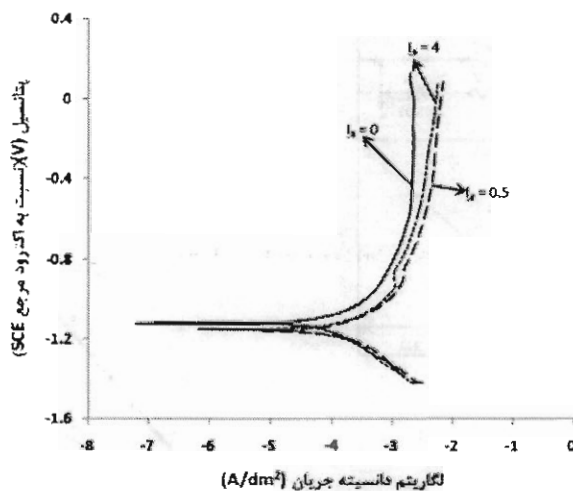
خواص خوردگی نهایی پوشش دارد. زیرا نوع ساختار انرژی سطحی را مشخص می کند که این خود در مقاومت پوشش در مقابل محیط خورنده بسیار عامل تاثیر گذاری است. با توجه به شکل ۵ و جدول ۲ که نمایانگر اطلاعات مربوط به آزمایش پلاریزاسیون پوشش های مختلف است، به دلیل این که از نظر میزان تخلخل ظاهری پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪ دارای ریز حفرات کمتری بوده و



الف



ب



پ

شکل ۵: نمودار پلاریزاسیون پوشش‌های اعمال شده در الف) دو دوره کاری ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪، ب) فرکانس‌های ۰.۵ Hz و ۲۸۵ Hz، ج) جریان‌های آنودی ۰.۵ و ۴ A/dm² و د) ۱۰۰۰ Hz و ۲۵۰۰ Hz

جدول ۲: میزان جریان و پتانسیل خوردگی پوشش‌های اعمال شده در شرایط مختلف

جریان آنودی (A/dm ²)			فرکانس (Hz)				دوره کاری (%)		E _{corr} (mv)
۴	۰.۵	۰	۲۵۰۰	۱۰۰۰	۲۸۵	۵۰	۱۰۰	۴۲/۸۵	
-114.6	-115.7	-111.7	-112.7	-109.5	-111.7	-114.5	-113.7	-111.7	E _{corr} (mv)
4.1×10 ⁻⁵	3.3×10 ⁻⁵	1.47×10 ⁻⁵	4.5×10 ⁻⁵	5.9×10 ⁻⁵	1.47×10 ⁻⁵	4.1×10 ⁻⁵	3.7×10 ⁻⁵	1.47×10 ⁻⁵	i _{corr} (A.cm ⁻²)

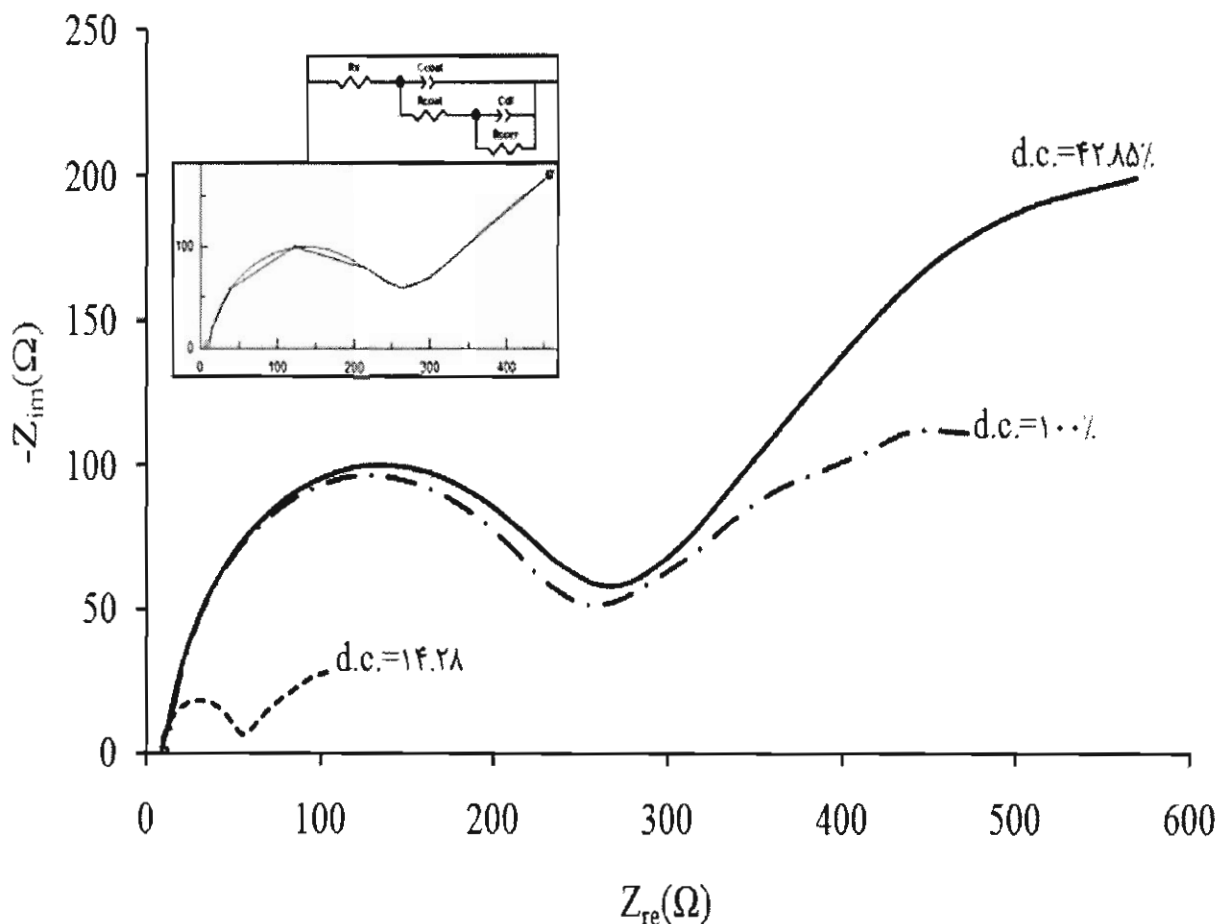
اهم است (دربرابر ۱۰۱ اهم برای دوره کاری ۱۴.۲۸٪ و ۵۴۰ اهم برای دوره کاری ۱۰۰٪).

از نظر خوردگی بهترین پوششی که در فرکانس‌های مختلف اعمال شده است و دارای کمترین مقدار جریان خوردگی و نرخ خوردگی است، پوشش بدست آمده در فرکانس

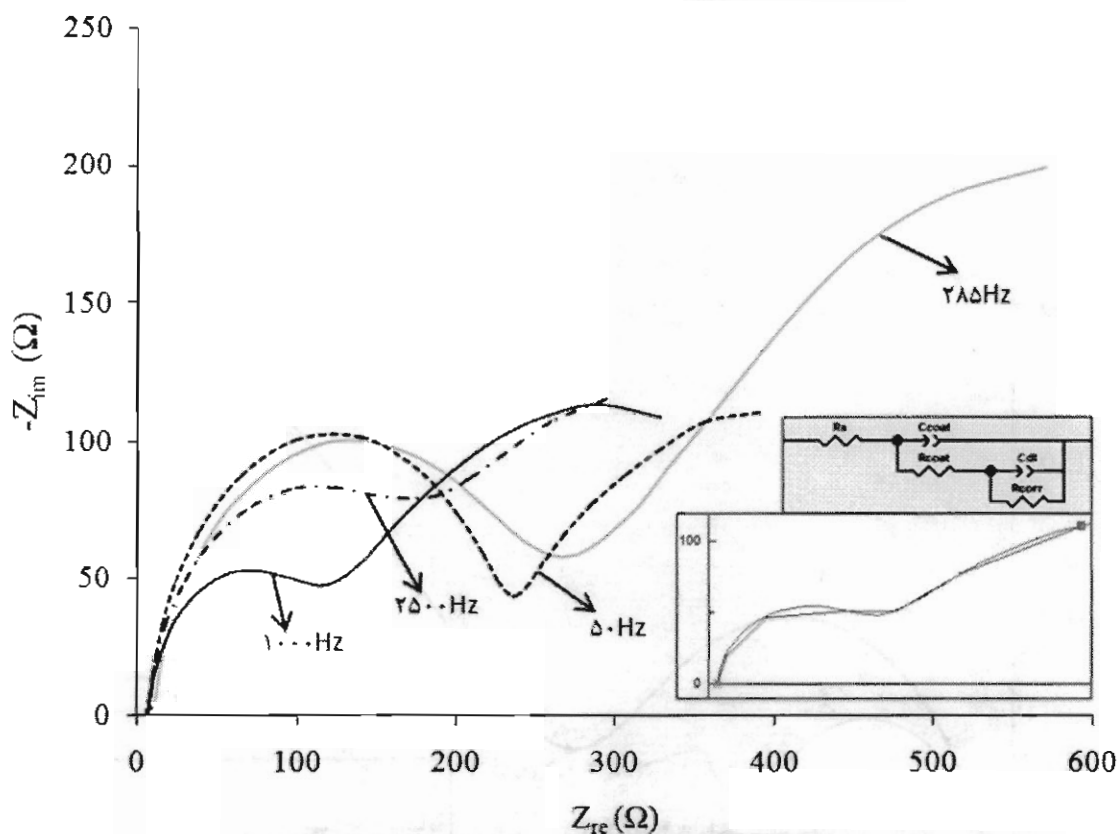
نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز موید همین مطلب است که پوشش بدست آمده با استفاده از دوره کاری ۴۲.۸۵٪ دارای بیشترین مقاومت به خوردگی است (شکل ۶ الف). مقاومت انتقال بار پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪ بیشترین مقدار را دارد که برابر با ۱۶۰۰

دلیل آن را به توزیع ذرات سرامیکی SiC در پوشش نسبت داد که در این فرکانس مقدار آن‌ها به میزان زیادی در پوشش افزایش یافته است. همانطور که از شکل ۶ ب که نمودار نایکویست EIS را نشان می‌دهد، نمونه پوشش داده شده با فرکانس ۲۸۵ هرتز دارای بیشترین مقاومت به انتقال بار با مقدار ۱۶۰۰ اهم است (در برابر ۲۹۱ اهم برای فرکانس ۵۰ هرتز، ۴۱۰ اهم برای ۱۰۰۰ هرتز و ۴۰۰ اهم برای ۲۵۰۰ هرتز).

۲۸۵ هرتز است. با وجود اینکه در دیگر پوشش‌ها (با توجه به تصاویر SEM) مقدار ناهمواری و تخلخل پوشش افزایش یافته است و مقدار نیکل کمتری نیز دارند، خواص خوردگی مقداری افت کرده است. در مورد پوشش اعمال شده با فرکانس ۲۵۰۰ هرتز نیز می‌توان گفت با وجود کاهش مقدار نیکل در آن و افزایش تخلخل و غیریکنواختی ساختار پوشش، افزایش در دانسیته جریان خوردگی به میزان قابل توجهی رخ نداده است (شکل ۵ ب و جدول ۲). شاید بتوان



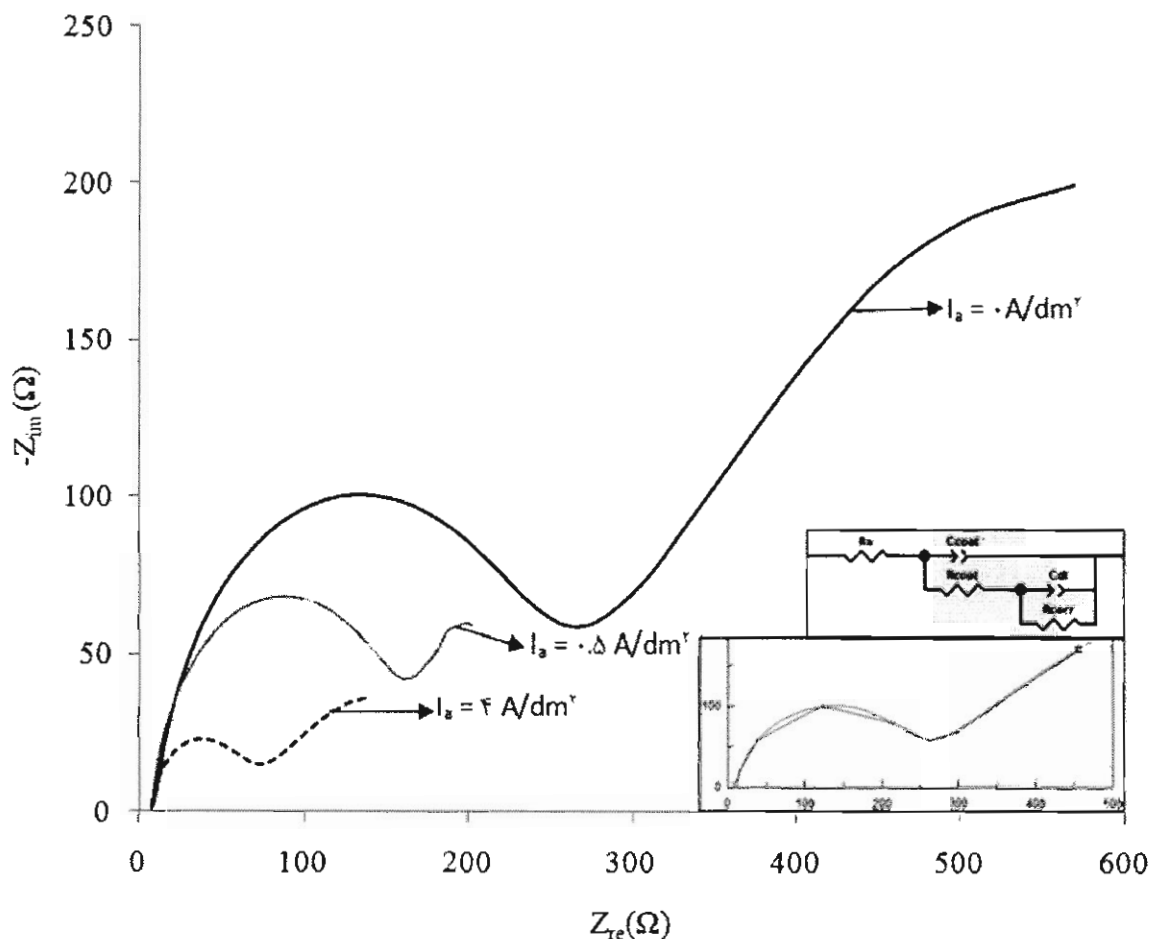
شکل ۳ الف: نمودار نایکویست آنالیز EIS پوشش‌های اعمال شده در دوره‌های کاری ۱۴.۲۸٪، ۴۲.۸۵٪ و ۱۰۰٪، (شکل و نمودار سمت چپ شکل، به ترتیب مدار معادل الکتریکی و نمودار همساز شده با نمودار نایکویست نمونه پوشش اعمال شده با دوره کاری ۴۲.۸۵٪ (به عنوان مثال) است).



شکل ۶: نمودار نایکوئیست آنالیز EIS پوشش‌های اعمال شده در فرکانس‌های ۲۸۵ Hz، ۱۰۰۰ Hz و ۲۵۰۰ Hz. (شکل و نمودار سمت راست شکل، به ترتیب مدار معادل الکتریکی و نمودار همساز شده با نمودار نایکوئیست نمونه پوشش اعمال شده با فرکانس ۱۰۰۰ هرتز (به عنوان مثال) است.)

جریان معکوس 0.5 A/dm^2 با مقدار آن در پوشش اعمالی با جریان معکوس 4 A/dm^2 ، تفاوت زیادی ندارد، ولی جریان و نرخ خوردگی آن کمتر است. دلیل آن باز بر می‌گردد به فشردگی و تراکم پوشش که با توجه به تصاویر SEM، دیده می‌شود که در دانسیته جریان معکوس 0.5 A/dm^2 ، پوششی یکنواخت‌تر و متراکم‌تر به دست می‌آید. در این قسمت نیز اطلاعات بدست آمده از آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های مختلف که تحت جریان‌های آندی مختلف بدست آمده‌اند، بیانگر آن هستند که پوشش بدست آمده بدون استفاده از جریان آندی دارای مقاومت انتقال بار بیشتری نسبت به بقیه پوشش‌ها است (۱۶۰۰ اهم) که این خود نشان از خوردگی کمتر آن دارد (شکل ۶ پ) (در برابر مقدار مقاومت انتقال بار 480 اهم برای جریان آندی 0.5 A/dm^2 و 230 اهم برای جریان آندی 4 A/dm^2).

همانطور که در شکل ۵ پ و جدول ۲ مشاهده می‌شود نمونه اعمال شده بدون جریان معکوس دارای کمترین مقدار جریان خوردگی است و پتانسیل خوردگی آن مثبت‌تر از بقیه نمونه‌ها است. دلیل این امر می‌تواند به این نکته باز گردد که با توجه به مقدار بیشتر نیکل در این پوشش که از داده‌های EDS بدست آمده است، پتانسیل خوردگی آن به سمت مقادیر مثبت سیر می‌کند و از آنجاییکه میزان تداخل آن از بقیه نمونه‌ها کمتر است (با توجه به تصاویر SEM) و همچنین از سطحی نسبتاً هموار نسبت به آن‌ها برخوردار است، جریان خوردگی آن کمتر از بقیه نمونه‌ها خواهد بود. همانطور که در این تصاویر مشاهده می‌شود میزان ناهمگنی و غیر یکنواختی در پوشش اعمال شده با جریان معکوس 4 A/dm^2 از بقیه نمونه‌ها بیشتر است، مضاف بر این که مقدار نیکل در آن نیز از همه نمونه‌ها کمتر است (با توجه به داده‌های EDS). با اینکه مقدار نیکل در پوشش اعمال شده با



شکل ۶ب: نمودار نایکوئیست آنالیز EIS پوشش‌های اعمال شده در جریان‌های آندی ۰، ۰.۵ و ۰.۴ A/dm²، (شکل و نمودار سمت راست شکل، به ترتیب مدار معادل الکتریکی و نمودار همساز شده با نمودار نایکوئیست نمونه پوشش اعمال شده بدون جریان آندی (به عنوان مثال) است).

بهبترین خواص خوردگی را خواهد داشت. با استفاده از جریان معکوس در روند پوشش‌دهی پالسی، تغییرات شدیدی در مورفولوژی پوشش دیده شد که می‌توان گفت با افزایش میزان جریان معکوس تخلخل پوشش نیز افزایش می‌یابد. در این میان پوشش اعمال شده بدون جریان معکوس بهترین خواص خوردگی را از خود نشان داد، زیرا دارای تخلخل کمتر و ظاهری فشرده‌تر است. در نهایت این گونه نتیجه‌گیری شد که میزان تخلخل و مقدار نیکل در آن، نقشی اساسی در تعیین خواص خوردگی پوشش را دارد، تا عاملی مانند مقدار SiC در پوشش.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش نانوکامپوزیتی ZnNi/SiC با استفاده از جریان پالسی مستقیم و معکوس بر روی زیرلایه فولاد کم‌کربن، در یک محیط اسیدی کلریدی ایجاد شد. نتیجه بررسی‌های مختلف بر روی این پوشش‌ها که در شرایط مختلف ایجاد شده بودند، نشان داد که عوامل زیادی بر ترکیب شیمیایی پوشش نهایی، نوع فازهای موجود در آن، مورفولوژی و در نهایت خواص خوردگی آن تاثیرگذار است. با افزایش دوره کاری از ۱۴.۲۸٪ به ۱۰۰٪ میزان نیکل در پوشش، در یک غلظت ثابت از نانوذرات SiC، ابتدا افزایش و دوباره کاهش می‌یابد. پوششی که در اینجا بیشترین مقدار نیکل را دارد

مراجع

1. C.M. PraveenKumar, T. V. Venkatesha, K. Vathsala, K. O. Nayana, Electrodeposition and corrosion behavior of Zn–Ni and Zn–Ni–Fe₂O₃ coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 9, Issue. 1, 2012, Pp. 71-77 .
2. C. Muller, M. Sarret, and M. Benballa, Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 519, Issue. 1-2, 2002, Pp. 85-92.
3. R.M. Gnanamuthu, R. Mohan, G. Saravanan, C. W. Lee, Comparative study on structure, corrosion and hardness of Zn–Ni alloy deposition on AISI 347 steel aircraft material. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 513, 2012, Pp. 449-45۴.
4. S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, and M.H. Shariat, Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*, Vol. 257, Issue. 20, 2011, Pp. 8311-8316.
5. M. Benballa, L. Nils, M. Sarret, C. Muller, Zinc –nickel codeposition in ammonium baths, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, Issue. 1, 2000, Pp. 55-61.
6. M.E. Soares, C.A.C. Souza, and S.E. Kuri, Characteristics of a Zn–Ni electrodeposited alloy obtained from controlled electrolyte flux with gelatin. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 402, Issue. 1-2, 2005, Pp. 16-21.
7. H.Y. Zheng, M.Z. An, J.F. Lu, Surface characterization of the Zn–Ni–Al₂O₃ nanocomposite coating fabricated under ultrasound condition. *Applied Surface Science*, Vol. 254, Issue. 6, 2008, Pp. 1644-1650.
8. M. Zemanová, Corrosion resistance of zinc electrodeposited from acidic and alkaline electrolytes using pulse current. *Chemical Papers*, Vol. 63, No. 5, 2009: Pp. 574-578.
9. R.S. Bhat, A.C. Hegde, Development of Nano Structured Cyclic Multilayer Zn–Ni Alloy Coatings Using Triangular Current Pulses, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 47, No. 2, 2011, Pp. 112-119.
10. A. Zoikis-Karathanasis, E.A. Pavalatou, N. Spyrellis, Pulse electrodeposition of N–P matrix composite coatings reinforced by SiC particles, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 494, Issue. 1-2, 2010, Pp. 396-403.
11. Y. Boonyongmaneerat, S. Saenapitak, K. Saengkietyut, Reverse pulse electrodeposition of Zn–Ni alloys from a chloride bath, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 487, Issue 1-2, 2009, Pp. 479-482.
12. R. RamanauskasJus, L. Gudaviciute, A. Kalinichenko, R. Juskenas, Pulse plating effect on microstructure and corrosion properties of Zn – Ni alloy coatings, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 9, Issue. 12, 2005, Pp. 900-908.
13. L.M. Chang, D. Chen, R.J. Zhang, Effects of different plating modes on microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 479, Issue. 1-2, 2009, Pp. 489-493.
14. N. Eliaz, K. Venkatakrishna, A.C. Hegde, Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, Issue. 7, 2010. Pp. 1969-1978.