

# بررسی رفتار خوردگی و مورفولوژی لایه نازک نانوکامپوزیت Zn-SiC تولید شده تحت جریان پالسی

محمد سجادنژاد<sup>۱\*</sup>، علی یزدانی<sup>۲</sup>، حمید امیدوار<sup>۳</sup>، علی مظفری<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز

<sup>۲</sup> مربی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۳</sup> استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

<sup>۴</sup> کارشناسی ارشد مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

\* نویسنده مسئول: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۳/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۱۰

## چکیده:

پوشش های نانو کامپوزیتی Zn-SiC به روش رسوب دهی الکتریکی جریان پالسی از یک حمام پایه سولفاتی تهیه شدند. در این روش، پارامترهای فرکانس و چرخه کاری مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مورفولوژی این پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص خوردگی آن ها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۱M NaCl مورد بررسی قرار گرفت. در بخش بررسی اثر فرکانس، مشاهده شد که با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی ذرات رسوب کرده در داخل پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد ذرات رسوبی افزایش و سپس کاهش پیدا می کند. همچنین با افزایش دانسیته جریان بیشینه، یک مقدار بیشینه از درصد نانوذرات وارد شده به درون پوشش در محدوده مورد بررسی مشاهده می شود. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.

**کلمات کلیدی:** لایه نازک نانو کامپوزیت، رسوب دهی الکتروشیمیایی، نانوذرات کاربید سیلیسیم، جریان پالسی.

# Investigation of corrosion and morphological behavior of Zn-SiC nanocomposite thin films produced by pulse current

M. Sajjadnejad<sup>1\*</sup>, A. Yazdani<sup>2</sup>, H. Omidvar<sup>3</sup>, A. Mozafari<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Young Researchers and Elite Club, Shiraz Branch, Islamic Azad University

<sup>2</sup> Lecturer, Malek Ashtar University of Technology

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology

<sup>4</sup> MSc student, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

\* Corresponding Author: mohammadsajjadnejad@yahoo.com

Submission: 2013,07,04      Acceptance:2014,03,01

## Abstract:

Zn-SiC nanocomposite coatings were prepared from a sulfate bath solution by pulse electrochemical deposition. In this method, frequency and duty cycle parameters were investigated. Morphological and corrosion properties of these coatings were investigated by FE-SEM and potentiodynamic polarization in 1M NaCl solution. In case of frequency it was observed that by increasing its value from 10 to 100 Hz, the amount of codeposited nanoparticles firstly decreases and then increases in the coatings. By increasing duty cycle from 10 to 75%, the amount of codeposited nanoparticles firstly increases until 50% duty cycle and then decreases in the coatings. Also by increasing the maximum current density, a maximum amount of incorporated nanoparticles is observed. These changes are function of  $T_{on}$  and  $T_{off}$  in pulse current.

**Keywords:** nanocomposite thin film, electrochemical deposition, SiC nanoparticles, pulse current.

## ۱- مقدمه

پوشش روی در فولادها به دلیل ماهیت فداشوندگی این فلز نسبت به فولاد، برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می شود. لذا برای افزایش عمر سیستم بایستی که از فلز روی مانند فولاد محافظت شود. این خواسته با استفاده از پوشش تبدیلی کرومات-روی-کرم برآورده می شود که البته در دماهای بالاتر از  $70^{\circ}\text{C}$  دچار ناپایداری می شود [۱]. روش دیگر برای افزایش عمر مواد پوشش داده شده با روی، اصلاح سطح با استفاده از ممانعت کننده های خوردگی است [۲،۳]. این مواد یک لایه مانع بین فلز و محیط خورنده ایجاد می کنند. لذا تماس بین فلز و محیط اطراف کم می شود و همچنین تشکیل محصولات خوردگی کنترل می شود. با این وجود یون های کرم و ممانعت کننده های آلی در حین خوردگی وارد محیط اطراف می شوند. این مواد در طبیعت سمی هستند و موجب آلودگی های زیست محیطی می شوند. بعلاوه در فرایند خوردگی لایه محافظ خسارت می بیند. مشکل عمده در اینجا، روش اجرای پَسپواسیون کرم است که نیاز به مهارت خاصی دارد [۴].

پوشش دهی نانوکامپوزیت ها، یک روش بسیار مفید دیگر است که در آن ذرات سرامیکی با ابعاد نانو از یک الکترولیت، به طور همزمان با فلز روی رسوب داده می شوند. این دسته از نانوکامپوزیت ها خواص مطلوبی دارند که از جمله آن ها می توان به استحکام ناشی از پراکندگی، خود روانکاری، نجیب بودن در دمای بالا، مقاومت به خوردگی و سایش مناسب و سازگاری شیمیایی و بیولوژیکی نام برد [۵-۹].

پارامترهای زیادی مانند پروفایل جریان، ترکیب حمام، pH، غلظت نانوذرات، دما، سرعت هم زدن، حضور افزودنی ها و غیره بر روی خواص پوشش های نانوکامپوزیتی تأثیر می گذارند [۱۰]. تاکنون تأثیر این عوامل بر روی خواص پوشش هایی همچون  $\text{Ni-W-Al}_2\text{O}_3$  [۱۱]،  $\text{Ni-TiO}_2$  [۱۲] و  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  [۱۳] بررسی شده است. با این وجود به علت پیچیدگی فرایند تولید نانوکامپوزیت ها به روش آبرکاری الکتریکی، هنوز جنبه های زیادی از آن ناشناخته مانده است و آنچه که در منابع درباره تأثیرات این عوامل ذکر شده است بعضاً با یکدیگر متناقض است. همین مسئله اهمیت پژوهش های بیشتر بر روی آبرکاری پوشش های کامپوزیتی را مشخص می کند.

در پژوهش های قبلی تأثیر حضور ذرات SiC در حمام کلریدی بر روی واکنش های حمام و مورفولوژی پوشش مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴ و ۱۵]. با این وجود تأثیر حضور نانوذرات SiC بر روی خواص خوردگی روی مشخص نیست. اهمیت پژوهش در این خصوص وقتی مشخص می شود که توجه کنیم که کاربرد پوشش های روی عمدتاً در حفاظت از فولاد در مقابل خوردگی به روش فداشونده است. همچنین تاکنون حمام سولفاتی برای پوشش دهی کامپوزیت Zn-SiC مورد استفاده قرار نگرفته است و پژوهش های قبلی بر رو تولید این نانوکامپوزیت ها از حمام کلریدی متمرکز شده است. این در حالی است که مزیت های حمام سولفاتی همچون سرعت پوشش دهی بالا باعث کاربرد گسترده این حمام در پوشش دهی روی شده است. نویسندگان این مقاله اخیراً نانوکامپوزیت های Zn-SiC را تحت جریان مستقیم تولید نموده اند. در این تحقیق تولید پوشش Zn-SiC تحت جریان پالسی مورد بررسی قرار گرفته و تأثیر پارامترهای پالس یعنی فرکانس، چرخه کاری و دانسیته جریان ماکزیمم بر روی رفتار خوردگی و مورفولوژی نانوکامپوزیت Zn-SiC بررسی شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

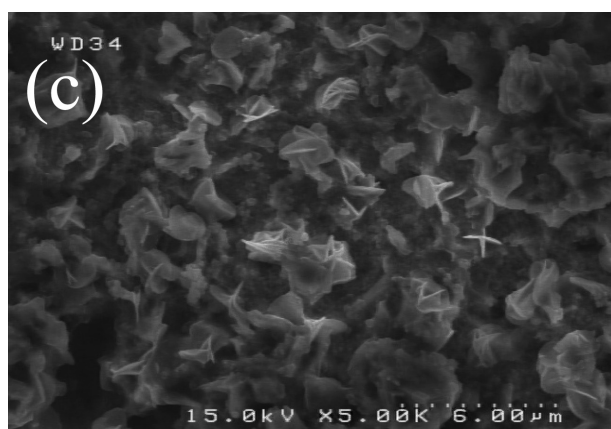
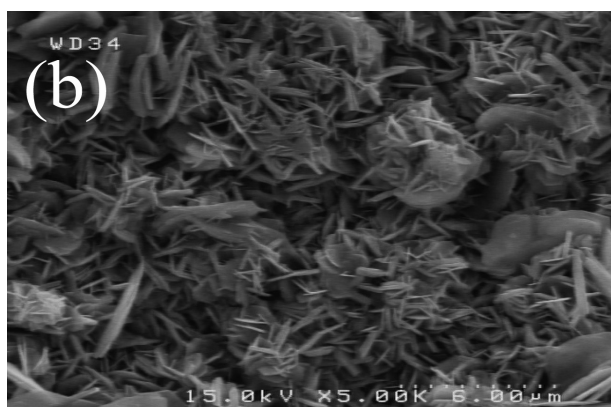
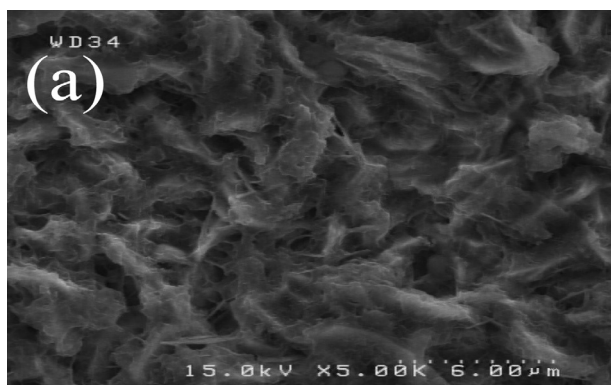
پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC از طریق رسوب دهی الکتروشیمیایی و تحت جریان پالسی از یک حمام سولفاتی تهیه شدند. جهت بررسی اثر فرکانس پوشش دهی بر روی خواص خوردگی و مورفولوژی پوشش ها، تعدادی از نمونه ها در سه فرکانس ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ هرتز و چرخه کاری ۵۰٪ تحت پوشش دهی قرار گرفتند. همچنین برای بررسی اثرات چرخه کاری بر مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش ها تعدادی از نمونه ها در چهار چرخه کاری ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵٪ و فرکانس ۱۰ هرتز تهیه شدند. تمامی نمونه ها تحت شرایط تلاطم توسط هم زن مغناطیسی در  $250\text{ rpm}$  و جریان ماکزیمم  $12\text{ A/cm}^2$  تهیه شدند. زمان پوشش دهی برای همه نمونه ها ثابت و برابر ۱۰ دقیقه است.

اجزای حمام سولفاتی عبارتند از سولفات روی  $200\text{ g/L}$ ، اسید بوریک  $20\text{ g/L}$ ، سدیم دودسیل سولفات (SDS)  $0.3\text{ g/L}$  و نانوذرات کاربید سیلیسیم (فاز  $\beta$ )  $5\text{ g/L}$  با اندازه میانگین ذرات  $50\text{ nm}$ . سدیم دودسیل سولفات یک فعال کننده سطح آنیونی است و باعث

کریستال‌ها و حتی تغییر مورفولوژی پوشش نانوکامپوزیت به حالت تیغ‌های می‌شود. توزیع غیریکنواخت ذرات درون پوشش نانوکامپوزیتی به دو عامل مهم بستگی دارد:

۱. پایداری سوسپانسیون ذرات و شرایط هم‌زدن حمام.
۲. یکنواختی در توزیع عیوبی همچون حفره، شیار و غیره در سطح فلز زمینه.

تأثیر این پارامترها بر روی مقاومت به خوردگی نیز قابل بررسی است که در ادامه ذکر می‌شود.



شکل ۱: تصاویر FESEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی (Zn-SiC (5g/L در چرخه کاری ۵۰٪ و دانسیته جریان ماکزیمم ۱۲ A/cm<sup>۲</sup> در فرکانس‌های (a) ۱۰، (b) ۵۰ و (c) ۱۰۰ هرتز.

پراکنندگی و جلوگیری از آگلومره شدن ذرات می‌شود. علت انتخاب حمام سولفاتی سرعت بالا و استفاده گسترده آن در صنعت برای آبکاری روی است. غلظت اجزای حمام و پارامترهای پوشش‌دهی در محدوده‌های توصیه شده برای حمام سولفاتی در مراجع قرار دارد. قبل از انجام آبکاری، نانوذرات کاربید سیلیسیم در الکترولیت معلق سازی شدند.

مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌ها از طریق FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ترکیب پوشش‌ها از طریق آنالیز سطحی بوهرلر مورد تایید قرار گرفت. لازم به ذکر است که مقادیر بدست آمده از آنالیز سطحی بوهرلر درصد سطحی ذرات می‌باشد که با فرض کروی بودن ذرات، می‌توان معادل با درصد حجمی در نظر گرفت. برای بررسی‌های خوردگی از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۱M NaCl استفاده شد. تست‌های خوردگی با استفاده از یک سل ۳ الکترودی شامل میله گرافیتی به عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع و نمونه با مساحت ۱ سانتیمتر مربع به عنوان الکترود کاری صورت پذیرفت. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط، در محلول غیر هوازدایی شده و با سرعت روبش 1mV/sec انجام گرفت. جهت انجام تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Autolab 302 N) استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

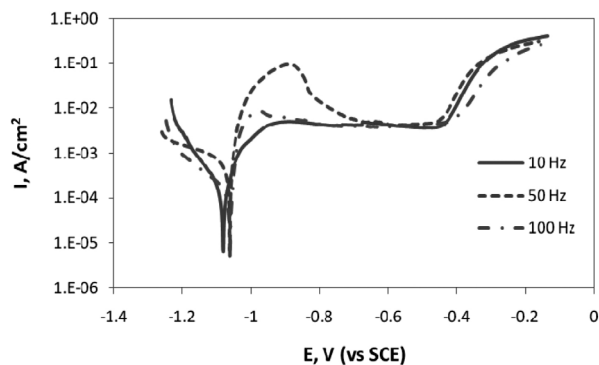
#### ۳-۱- بررسی اثر فرکانس

در شکل ۱ تصاویر FESEM از پوشش‌های نانوکامپوزیتی روی در فرکانس‌های متفاوت فرایند آبکاری پالسی مشاهده می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با ورود ذرات SiC به زمینه فلز روی و افزایش فرکانس اندازه کریستال‌های روی کاهش می‌یابد. البته در شکل C فاصله میان کریستال‌ها با نانوذرات SiC پر شده است و به همین علت کریستال‌ها از یکدیگر قابل تشخیص نیستند. با توجه به شکل ۲ و نتایج آنالیز حجمی مشخص است که با افزایش فرکانس، درصد ذرات درون پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. در اینجا دو عامل بر روی کوچک شدن کریستال‌ها تأثیر می‌گذارد: افزایش فرکانس و افزایش میزان ذرات رسوبی. لذا همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، این دو اثر باعث کوچک شدن

اعمال جریان (زمان روشنی) وابسته است. در حقیقت در یک چرخه کاری ثابت، زمان کلی که جریان اعمال می شود در تمامی فرکانس ها ثابت است و افزایش فرکانس، تنها موجب کوچک شدن زمان های روشنی و خاموشی و افزایش تعداد سیکل های اعمال جریان می شود.

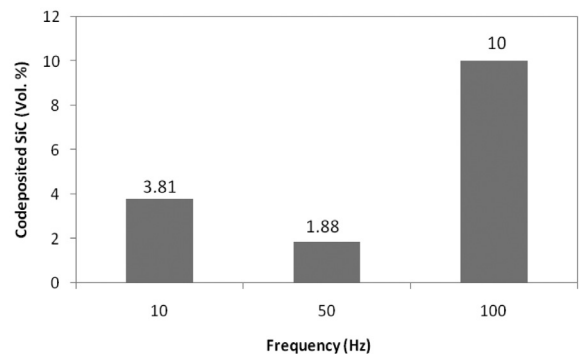
با توجه به نتایج منتشر شده از همین محقق [۱۶]، مشاهده می شود میزان نانوذرات رسوبی در تمام فرکانس های پالس از میزان نانوذرات رسوبی در شرایط مشابه DC بیشتر می باشد که این مسئله با توجه به مبانی آبرکاری پالسی، امری بدیهی است.

شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانو کامپوزیتی را در محلول ۱M کلرید سدیم نشان می دهد. نتایج حاصل از این منحنی ها در جدول ۱ آمده است.



شکل ۳: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانو کامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ دانسیته جریان ماکزیمم 0.12A/cm<sup>2</sup> در سه فرکانس مختلف، در محلول ۱M کلرید سدیم بعد از غوطه وری.

همانطور که مشاهده می شود با افزایش فرکانس از ۱۰ به ۵۰ هرتز دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. جریان خوردگی در این شرایط تابعی از میزان ذرات رسوب کرده به درون پوشش است و چون با افزایش فرکانس در این محدوده، درصد نانوذرات رسوب کرده کاهش می یابد، لذا مقاومت به خوردگی در این محدوده کاهش می یابد. البته همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، شکل ۱-a دارای ساختاری یکنواخت تر و هموارتر نسبت به شکل ۱-b می باشد، که این مسئله می تواند تأیید کننده ی مقاومت به خوردگی بیشتر آن باشد.



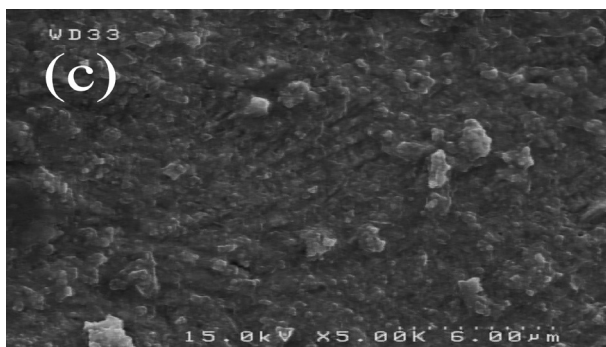
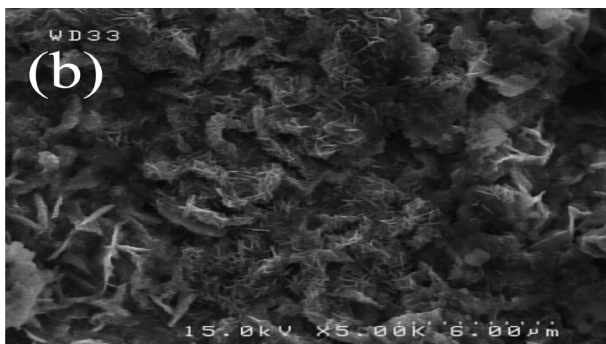
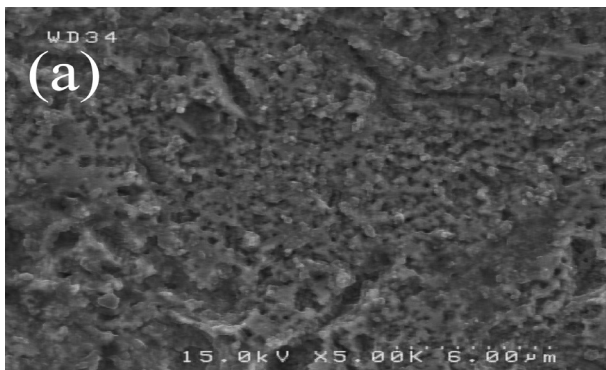
شکل ۴: تأثیر فرکانس بر روی درصد حجمی نانوذرات SiC رسوب کرده درون پوشش نانو کامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ دانسیته جریان بیشینه 0.12A/cm<sup>2</sup>.

در چرخه های کاری ثابت ۵۰٪، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی ذرات کاربید سیلیسیم که در داخل پوشش رسوب کرده اند، ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. بطور کلی انتظار می رود با افزایش فرکانس و کوچک شدن زمان روشنی (T<sub>ON</sub>)، زمان کافی برای نانوذرات وجود دارد که خود را به سطح کاتد برسانند و دوباره سطح کاتد از نانوذرات پر شود، که این امر موجب افزایش درصد حجمی آنها در داخل پوشش می شود. در عین حال در سیکل های خاموشی نانوذراتی که به صورت ضعیف جذب سطح شده اند ممکن است از سطح کنده شوند و به محلول برگردند [۱۱]. کاهش مقدار نانوذرات در فرکانس ۵۰ هرتز را می توان به جذب ضعیف ذرات در سیکل کوتاه روشنی و سپس کنده شدن نانوذرات در سیکل های خاموشی نسبت داد. در عین حال به نظر می رسد در فرکانس ۱۰۰ هرتز مدت زمان سیکل های روشنی و خاموشی به یک حالت بهینه رسیده، بطوری که هم مقدار ذرات در سطح به اندازه کافی بوده است و هم اینکه سیکل خاموشی آنقدر کوتاه است که ذرات دارای جذب ضعیف کنده نمی شوند.

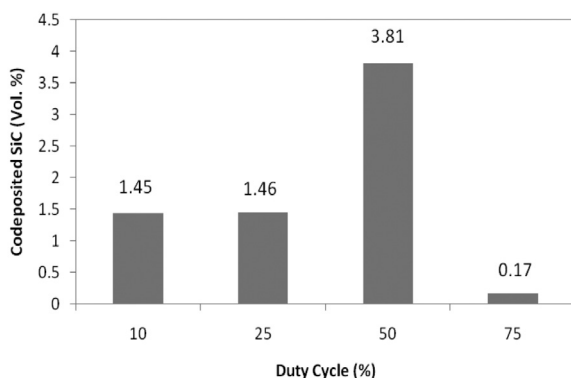
رسوب الکتریکی پوشش های نانو کامپوزیتی از حمام آبرکاری روی و نانوذرات معلق کاربید سیلیسیم، شامل انتقال و جذب الکتروشیمیایی نانوذرات کاربید سیلیسیم و به دام انداختن این نانوذرات توسط فلز زمینه می باشد. حرکت و جذب این نانوذرات معلق، به صورت مستقیم به زمان

جدول ۱: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانو کامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ دانسیته جریان ماکزیمم 0.12A/cm<sup>2</sup>.

فرکانس (Hz)	E <sub>corr</sub> (mV vs SCE)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
10	-1.08	46.7
50	-1.06	247
100	-1.06	70.5



شکل ۴: تصاویر FESEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در فرکانس ۱۰ هرتز و دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12A/cm^2$  در چرخه های کاری (a) ۱۰، (b) ۲۵ و (c) ۵۰٪.



شکل ۵: تأثیر چرخه کاری بر روی درصد حجمی ذرات SiC رسوب کرده درون پوشش در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12A/cm^2$  و فرکانس ۱۰ هرتز.

همچنین با افزایش فرکانس از ۵۰ به ۱۰۰ هرتز و افزایش همزمان میزان نانوذرات رسوبی، مقاومت به خوردگی نیز افزایش می یابد که در این شرایط نیز بهبود مقاومت به خوردگی تابعی از میزان نانوذرات رسوبی است.

همچنین از مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی در بخش بررسی اثر فرکانس با حالت مشابه این پوشش ها در جریان مستقیم در نتایج منتشر شده [۱۶]، مشاهده می شود در دانسیته جریان ماکزیمم یکسان، پوشش های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالس در تمامی فرکانس ها دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی تولید شده در دانسیته جریان  $0.12A/cm^2$  و تحت شرایط DC می باشد. این مسئله می تواند به دلیل توزیع غیر یکنواخت نانوذرات در پوشش، افزایش عیوب کریستالی در سطح، کوچکتر بودن زمان خاموشی ( $T_{OFF}$ ) از زمان شارژ لایه دوگانه و یا بیشتر بودن زمان روشنی ( $T_{ON}$ ) از زمان دشارژ لایه دوگانه مربوط باشد.

### ۳-۲- بررسی اثر چرخه کاری

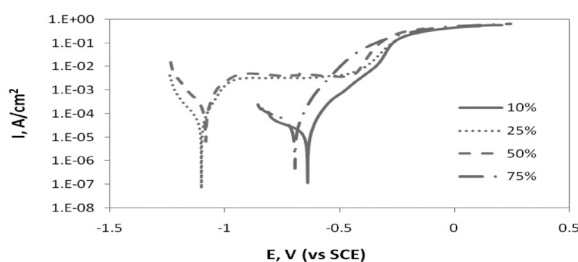
به طور کلی با توجه به فرمول  $I_{avg} = I_p \gamma$ ، با افزایش چرخه کاری در دانسیته جریان ماکزیمم یکسان، دانسیته جریان متوسط برای نمونه ها افزایش می یابد. در این فرمول  $I_{avg}$  دانسیته جریان متوسط،  $I_p$  دانسیته جریان ماکزیمم و  $\gamma$  چرخه کاری است. افزایش دانسیته جریان متوسط به عنوان نیروی محرکه و سرعت احیای یون ها در نمونه ها باعث افزایش سرعت احیا شده و در نتیجه اندازه کریستال ها کاهش می یابد. در شکل ۴ تصاویر FE-SEM پوشش های نانوکامپوزیتی روی تولید شده در چرخه های کاری ۱۰، ۲۵ و ۷۵ درصد و تحت جریان ماکزیمم  $0.12A/cm^2$  مشاهده می شود (تصویر مربوط به پوشش تهیه شده در چرخه کاری ۵۰ درصد در شکل ۴a آمده است). همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود، در پوشش های نانوکامپوزیتی روی، با افزایش چرخه کاری به دلیل افزایش دانسیته جریان میانگین برای نمونه ها، اندازه کریستال های روی را از شکل ۴-a به شکل ۴-c (علیرغم کاهش میزان ذرات رسوبی نسبت به حالت ۱۰٪) کاهش می دهد. البته لازم به ذکر است که ورود نانوذرات نیز به ساختار بر روی اندازه ی کریستال ها و کوچکتر شدن آن ها به دلیل ایجاد مکان های جوانه زنی بیشتر، تأثیر گذار است.

همچنین در شکل ۵، اثر چرخه کاری بر روی آنالیز حجمی پوشش نانوکامپوزیتی و میزان نانوذرات SiC رسوب کرده به درون پوشش مشاهده می شود.

با افزایش چرخه کاری از ۱۰ به ۵۰٪ دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. دانسیته جریان خوردگی بالا احتمالاً به دلیل توزیع غیر یکنواخت ذرات، علیرغم افزایش درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش می باشد. همچنین این مسئله می تواند به این دلیل باشد که با افزایش چرخه کاری در این محدوده، به دلیل افزایش دانسیته جریان متوسط اندازه کریستال ها کوچکتر شده و دانسیته مرزخانه افزایش پیدا کرده است. افزایش میزان مرزخانه ها به عنوان نقاط مستعد به خوردگی باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شود.

با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪، مقاومت به خوردگی در اثر کاهش دانسیته جریان خوردگی افزایش می یابد. همانطور که مشخص است علیرغم کاهش میزان ذرات رسوبی درون پوشش، با افزایش چرخه کاری، دانسیته جریان موثر افزایش پیدا کرده و با ایجاد ساختاری یکنواخت تر و فشرده تر، باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی می شود.

با مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی در بخش بررسی اثر چرخه کاری با حالات مشابه این پوشش ها در جریان مستقیم [۱۶]، می توان دید که در دانسیته جریان ماکزیمم یکسان، پوشش های نانو کامپوزیتی تولید شده به روش پالس در تمامی چرخه های کاری دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری نسبت به پوشش نانو کامپوزیتی تولید شده تحت جریان DC است که دلایل کاهش میزان مقاومت به خوردگی در حالت پالسی نسبت به حالت مستقیم در قسمت قبلی نیز ذکر شد.



شکل ۶: تأثیر چرخه کاری بر روی منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانوکامپوزیتی Zn-SiC در دانسیته جریان ماکزیمم و فرکانس ۱۰ هرتز.

با توجه به شکل ۵ و تأثیر چرخه کاری بر روی درصد نانوذرات رسوبی، می توان عنوان کرد که با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی درون پوشش افزایش می یابد. در این محدوده، اثر افزایش دانسیته جریان متوسط در اثر افزایش چرخه کاری بیشتر از پارامتر افزایش  $T_{ON}$  و کاهش  $T_{OFF}$  بوده و لذا این مسئله موجب افزایش درصد ذرات رسوبی در این محدوده چرخه کاری شده است. همچنین در زمان های خاموشی طولانی ذراتی که در سطح به صورت ضعیف جذب شده اند در اثر نیروهای هیدرودینامیک از سطح الکتروود کنده می شود [۱۱].

همچنین با افزایش چرخه کاری از ۵۰ به ۷۵٪ مشاهده می شود که درصد نانوذرات رسوبی، کاهش می یابد. به طور کلی در اثر افزایش چرخه کاری، زمان روشنی ( $T_{ON}$ ) افزایش می یابد و همچنین زمان خاموشی کاهش می یابد. این مسئله به این معناست که دوره زمانی که در آن سطح کاتد از یون ها فقیر می شود ( $T_{ON}$ ) افزایش یافته و دوره زمانی که در طی آن کاهش غلظت یون ها در اثر رسوب دهی ( $T_{OFF}$ ) جبران می شود، کاهش می یابد. لذا بدیهی است که درصد نانوذرات رسوبی در این محدوده از چرخه کاری کاهش یابد. کاهش درصد نانوذرات رسوبی در اثر افزایش چرخه کاری قبلاً هم مشاهده شده است [۱۱].

مقایسه درصد نانوذرات رسوبی در این تحقیق با درصد نانوذرات رسوبی در جریان DC که نتایج آن قبلاً منتشر شده [۱۶]، نشان می دهد که تنها در چرخه کاری ۷۵٪، درصد نانوذرات رسوبی، کمتر از درصد نانوذرات در شرایط مشابه با جریان DC می باشد. این مسئله می تواند به این دلیل باشد که زمان خاموشی ( $T_{OFF}$ ) کوچکتر از زمان شارژ لایه دو گانه بوده و یا اینکه زمان روشنی ( $T_{ON}$ ) بزرگتر از زمان دشارژ لایه ای دو گانه بوده است. این شرایط موجب کاهش درصد ذرات رسوبی در فرآیند پالسی نسبت به حالت جریان مستقیم می شود.

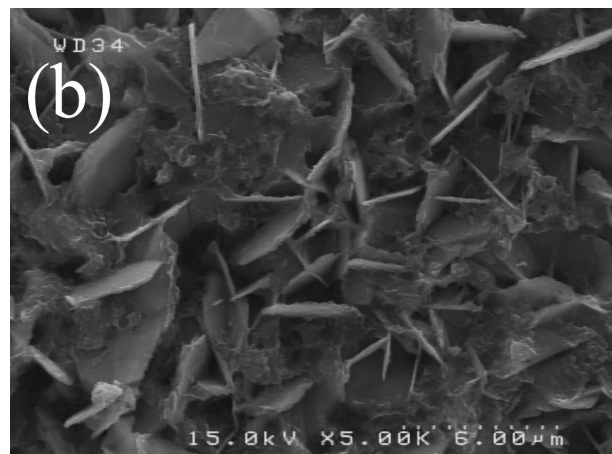
منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش های نانو کامپوزیتی در چرخه های کاری مختلف و فرکانس ۱۰ هرتز در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این منحنی ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش های نانو کامپوزیتی روی در چرخه های کاری متفاوت در فرآیند آبکاری پالسی.

چرخه کاری (%)	$E_{corr}$ (V vs SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
10	-0.64	2.5
25	-1.10	24.8
50	-1.08	46.7
75	-0.70	6.8

### ۳-۳- بررسی اثر دانسیته جریان ماکزیمم

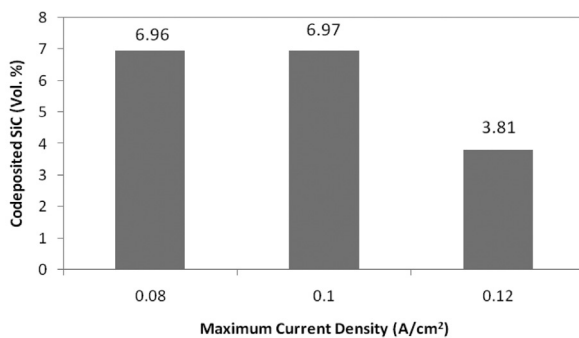
در شکل ۷ تصاویر FESEM از پوشش‌های نانوکامپوزیتی روی در دانسیته جریان‌های ماکزیمم متفاوت فرایند آبرکاری پالسی مشاهده می‌شود. (تصویر مربوط به پوشش تهیه شده در دانسیته جریان  $0.12 \text{ A/cm}^2$  و فرکانس ۱۰ هرتز در شکل a آمده است).



شکل ۷: تصاویر FESEM مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز در دانسیته جریان‌های ماکزیمم (a) ۰/۰۸ و (b) ۰/۱۲.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، مطابق با نتایج تحقیقات منتشر شده قبلی [۱۶]، در شرایط اعمال جریان پالسی همانند جریان مستقیم، با ورود نانوذرات SiC به درون ساختار فلز روی، مورفولوژی روی از ورقه‌های هگزاگونال به یک ساختار تیغه‌ای تغییر میکند. این مساله می‌تواند به این دلیل باشد که با ورود نانوذرات به درون ساختار فلز روی، با توجه به اینکه این نانوذرات در درون پوشش مکان‌های جوانه‌زنی جدید محسوب می‌شوند، حضور آن‌ها باعث افزایش میزان ورود نانوذرات، اندازه کریستال‌ها به قدری کاهش می‌یابد که ناگزیر برای این کاهش اندازه، ساختار از حالت هگزاگونال به تیغه‌ای تغییر

می‌کند. با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، میزان انرژی اعمالی به یون‌ها افزایش یافته و سرعت احیای یون‌ها بیشتر می‌شود. همچنین با توجه به نتایج آنالیز حجمی مربوط به درصد نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش در شکل ۸ می‌توان گفت که تغییر مورفولوژی در اثر تغییر دانسیته جریان، به میزان نانوذرات رسوب کرده به درون پوشش هم ارتباط دارد. لذا می‌توان گفت که میزان حضور نانوذرات درون پوشش هم بر روی میزان کوچک شدن کریستال‌ها و هم بر روی میزان هموارتر و یکنواخت تر شدن سطح تاثیر می‌گذارد. با توجه به شکل ۸، مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش کاهش می‌یابد. لذا افزایش اندازه تیغه‌ها در شکل ۷ علیرغم افزایش دانسیته جریان ماکزیمم به عنوان نیروی محرکه جوانه‌زنی، می‌تواند به این دلیل باشد که مقدار نانوذرات به عنوان مکان‌های مناسب جوانه زنی در پوشش کاهش یافته است.



شکل ۸: تأثیر تأثیر دانسیته جریان ماکزیمم بر روی درصد حجمی نانوذرات SiC رسوب کرده مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز.

با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، درصد نانوذرات رسوبی کاهش می‌یابد. این مساله می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش دانسیته جریان در محدوده ۰/۰۸ تا  $0.12 \text{ A/cm}^2$  به دلیل حرکت سریع تر یون‌ها نسبت به ذرات کاربید سیلیسیم و در نتیجه حضور آنها در غلظت بالا در سطح الکتروود، درصد حجمی نانوذرات در پوشش کاهش یافته است. همچنین اگر بخواهیم از جنبه کنترل انتقال بار و جرم بررسی کنیم، در می‌یابیم که کاهش میزان ذرات رسوبی می‌تواند به این دلیل باشد که در این شرایط پوشش دهی پالسی و این محدوده از دانسیته جریان ماکزیمم، مکانیزم رسوب پوشش نانوکامپوزیتی کنترل انتقال جرم می‌باشد، که در این شرایط با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، میزان نانوذرات در داخل پوشش کاهش می‌یابد. بطور کلی در سایر مراجع هم وقتی جریان از یک



می‌شود در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.08 \text{ A/cm}^2$  پوشش‌های نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالسی دارای دانسیته جریان خوردگی کمتری نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی مشابه تولید شده تحت جریان مستقیم می‌باشد. همچنین در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$  و  $0.1 \text{ A/cm}^2$  مشاهده می‌شود که پوشش نانوکامپوزیتی تولید شده به روش پالسی دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری نسبت به پوشش کامپوزیتی مشابه تولید شده تحت جریان مستقیم می‌باشد. روند تغییرات خوردگی در این شرایط کاملاً تابع میزان نانوذرات رسوبی درون پوشش به عنوان یک عامل بسیار مهم در تعیین میزان مقاومت به خوردگی می‌باشد.

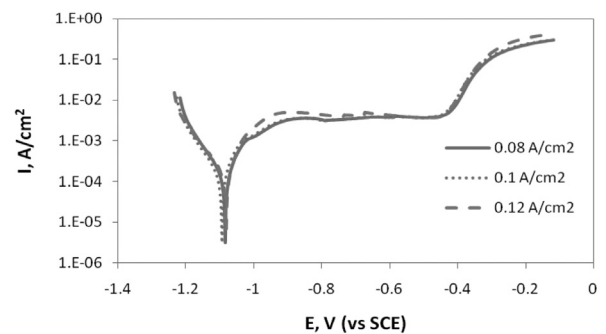
### نتیجه گیری

- در پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با جریان پالسی، با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد حجمی نانوذرات رسوب کرده در داخل پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا می‌کند که در محدوده افزایشی، این مساله می‌تواند به دلیل افزایش تعداد سیکل‌های اعمالی جریان در اثر کم شدن زمان خاموشی و روشنی باشد.
- با افزایش چرخه کاری از ۱۰ تا ۷۵٪، ابتدا تا ۵۰٪، درصد نانوذرات رسوبی افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. این تغییرات تابع شرایط زمان روشنی و خاموشی در جریان پالس است.
- با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، درصد نانوذرات درون پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد که در بخش کاهشی، این مساله می‌تواند به دلیل حرکت سریع‌تر یون‌ها و همین‌طور مکانیزم کنترل انتقال جرم واکنش رسوب‌دهی مربوط باشد.
- در فرایند آبرکاری پالسی، بیشترین میزان نانوذرات رسوبی به میزان ۱۰٪ در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12 \text{ A/cm}^2$ ، چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰۰ هرتز دست یافته شد.
- پوشش‌های نانوکامپوزیت Zn-SiC تولید شده در دانسیته جریان‌های ماکزیمم  $0.08 \text{ A/cm}^2$  و  $0.1 \text{ A/cm}^2$  تحت فرکانس ۱۰ هرتز

مقدار مشخص بالاتر بوده است، مقدار نانوذرات رسوبی کاهش پیدا کرده است [۱۲ و ۱۳].

با توجه به نتایج منتشر شده [۱۶]، مشاهده می‌شود که میزان نانوذرات رسوبی تحت شرایط آبرکاری پالسی و در دانسیته جریان‌های ماکزیمم  $0.08 \text{ A/cm}^2$  و  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ، از میزان ذرات رسوبی در شرایط مشابه DC بیشتر می‌باشد که این مسئله از مزایای آبرکاری پالسی نسبت به حالت جریان مستقیم می‌باشد.

تأثیرات دانسیته جریان ماکزیمم بر روی منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی در شکل ۹ نشان داده شده است. نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۳ آمده است.



شکل ۹: منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های نانوکامپوزیتی Zn-SiC (5g/l) در دانسیته جریان‌های ماکزیمم متفاوت در چرخه کاری ۵۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز در محلول ۱M کلرید سدیم بعد از غوطه‌وری.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش دانسیته جریان ماکزیمم، دانسیته جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. با توجه به کاهش میزان ذرات رسوبی به عنوان یک عامل بسیار مهم در تعیین میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی، افزایش دانسیته جریان ماکزیمم در حین اعمال جریان پالسی، موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود.

همچنین از مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی در بخش بررسی اثر دانسیته جریان ماکزیمم با حالت مشابه این پوشش‌ها در جریان مستقیم در نتایج تحقیقات منتشر شده [۱۶]، مشاهده

جدول ۳: نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش نانوکامپوزیتی Zn-SiC (g/L) در دانسیته جریان‌های ماکزیمم متفاوت در فرایند آبرکاری پالسی.

دانسیته جریان ماکزیمم ( $\text{A/cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (V vs SCE)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )
0.08	-1.08	22.1
0.1	-1.09	22.1
0.12	-1.08	46.7

خالص، ساختار به صورت ورقه‌های هگزاگونال و در اغلب پوشش‌های نانو کامپوزیتی ساختار تیغه‌ای است که این مسأله نشان دهنده تأثیر ورود این نانوذرات بر روی مورفولوژی فلز زمینه می‌باشد. همچنین از این مسأله می‌توان فهمید که در تحت شرایط مختلف، اندازه کریستال‌های هگزاگونال روی از یک مقدار بحرانی بیشتر کاهش نمی‌یابد و کوچک‌تر شدن اندازه آن‌ها منجر به ایجاد یک ساختار تیغه‌ای می‌شود.

و چرخه کاری ۵۰٪، پوشش تولیدی در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12A/cm^2$ ، چرخه کاری ۱۰٪ و فرکانس ۱۰ هرتز و همچنین پوشش تولیدی در دانسیته جریان ماکزیمم  $0.12A/cm^2$ ، چرخه کاری ۷۵٪ و فرکانس ۱۰ هرتز دارای مقاومت به خوردگی بهتری نسبت به پوشش‌های خالص روی تولید شده تحت شرایط مشابه است.  
 • در مورد مورفولوژی پوشش‌ها مشاهده شد که در اغلب پوشش‌های

## منابع

- [1] Michal, T. Electrical conductivity of chromate conversion coating on electrodeposited zinc. *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, Pp. 8229–8234.
- [2] Tamil Selvi, S.; Raman, V.; Rajendran, N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. *J. Appl. Electrochem.* 2003, 33, Pp. 1175–1182.
- [3] Rajappa, S. K.; Arthoba, N. Y.; Venkatesha, T. V., A study on the corrosion of steel and zinc in an electroplating acid baths. *Bull. Electrochem.* 2001, 17, Pp. 489–494.
- [4] Praveen, B.M.; Venkatesha, T.V.; Arthoba Naik, Y.; Prashantha, K., Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating. *Surf. Coat. Technol.* 2007, 201, Pp. 5836–5842.
- [5] Pierre-Antoine, G.; Patrice, B.; Jacques, P. Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO<sub>2</sub> electroplated coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2001, 140, Pp. 147–154.
- [6] Grosjean, A.; Rezrazi, M.; Takadoun, J.; Bercot, P. Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits. *Surf. Coat. Technol.* 2001, Pp. 137, 92–96.
- [7] Hou, K. H.; Ger, M. D.; Wang, L. M.; Ke, S. T. The wear behavior of electrocodeposited Ni-SiC composites. *Wear.* 2002, Pp. 253, 994–1003.
- [8] Zimmerman, A. F.; Palumbo, G.; Aust, K. T.; Erb U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 2002, 328, Pp. 137–146.
- [9] Chen, W. X.; Tu, J. P.; Wang, L. Y.; Gan, H. Y.; Xu, Z. D.; Zhang, X. B. Tribological applications of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. *Carbon.* 2003, 41, Pp. 215–222.
- [10] Low CTJ, Wills RGA, Walsh FC (2006) *Surf Coat Technol* 201:371.
- [11] Kung-Hsu Hou, Yann-Cheng Chen, Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, *Applied Surface Science*, 257, 2011, Pp. 6340–6346.
- [12] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, *Surface & Coatings Technology* 204, 2010, Pp. 3804–3810.
- [13] Yingwu Yao, Suwei Yao, Lu Zhang, Hongzhi Wang, Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings, *Materials Letters* 61, 2007, 67–70.
- [14] P. Tulio, I. Carlos, Effect of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the electrodeposition of Zn, Co and ZnCo: II. Electrodeposition in the presence of SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and production of ZnCo-SiC and ZnCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, *Journal of Applied Electrochemistry* 39, 2009, Pp. 1305-1311.
- [15] G. Roventi, T. Bellezze, R. Fratesi, Electrodeposition of Zn-SiC nanocomposite coatings, *Journal of Applied Electrochemistry* (2013) 1-8.
- [16] Sajjadnejad, M.; Yazdani, M.; Omidvar, H. Electrochemical deposition of Zn-SiC Nano composite coating and investigation of its corrosion behavior in marine environments. *Journal of Corrosion Science and Engineering.* 2012, Pp. 2, 4, 7-16.