

## لایه نشانی آلیاژ Ni-Zn-P و نانوکامپوزیت Ni-Zn-P/nano SiC از یک حمام جدید به روش آبکاری الکتریکی و بررسی ویژگی‌های خوردگی آن

سارا پولادی<sup>۱\*</sup>، محمدحسین شریعت<sup>۲</sup> و محمدابراهیم بحرالعلوم<sup>۳</sup>

### چکیده

در این پژوهش یک حمام آبکاری الکتریکی جدید، جهت رسوبدهی پوشش‌های آلیاژی پایه نیکلی Ni-Zn-P و نانوکامپوزیتی Ni-Zn-P/nano SiC روی ورق فولادی کم کربن معرفی شد. بهینه‌ی ترکیب شیمیایی حمام نیز با بررسی مقدار ترک در پوشش به کمک میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) تعیین شد. همچنین، مقایسه‌ای بین رفتار خوردگی پوشش‌های آلیاژی بدست آمده از حمام با غلظت‌های متفاوت اسید فسفریک و پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیز در محلول ۳/۵٪wt کلرور سدیم به وسیله‌ی نمودارهای تافل و امپدانس مورد بررسی قرار گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** آبکاری الکتریکی، پوشش آلیاژی، پوشش نانوکامپوزیتی، مقاومت به خوردگی، Ni-Zn-P، Ni-Zn-P/nano SiC

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز.

۲- استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز.

۳- استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز و عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت.

\*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: sara.pouladi@yahoo.com

## پیشگفتار

آبکاری الکتریکی روی، در طی دهه‌ها جهت تولید یک پوشش مقاوم به خوردگی و به صرفه از لحاظ اقتصادی استفاده شده است، اما پوشش روی در حال جایگزین شدن با آلیاژهای روی است، به این دلیل که آلیاژها عملکرد کلی بهتری دارند [۱].

به دلیل اختلاف پتانسیل بسیار بالای فلز روی نسبت به زمینه فولادی و در نتیجه انحلال بسیار سریع رسوب، روی را با فلزاتی مثل نیکل، آهن، کبالت به صورت آلیاژ رسوب می‌دهند تا اختلاف پتانسیل کم‌تر شود و مقاومت به خوردگی‌اش با حفظ خاصیت فداشوندگی پوشش، بالاتر رود [۲].

در رابطه با رسوب دهی دو فلز نیکل و روی به صورت آلیاژ، اگرچه پتانسیل فلز نیکل بسیار مثبت تر است، رسوب نهایی از رسوب دهی همزمان این دو فلز مقدار روی بیش‌تری دارد لذا، سرعت انحلال این پوشش‌های آلیاژی در شرایط خوردنده، بالا باقی خواهد ماند. مکانیزم این رسوب ترجیحی در پژوهش‌های پیشین [۳] مفصل بحث شده است. الفانتزی و همکارانش<sup>۱</sup> توانستند با بالا بردن دمای حمام آبکاری الکتریکی آلیاژ Zn-Ni پایه روی، به رسوب آلیاژی Ni-Zn پایه نیکلی دست یابند [۴]. اما پوشش‌های آلیاژی Ni-Zn به دلیل ساختار بلوری و اعوجاج در شبکه‌ی اتمی ترد و ترک دار هستند [۵]. ساختار بلوری رسوب آلیاژی Ni-Zn با افزودن فسفر به آلیاژ می‌تواند به ساختار بی شکل تبدیل شود. خاصیت بی شکل برای آلیاژهایی با بیش از ۱۰٪ فسفر مشاهده شده است [۶]، اما حتی مقدار پایین فسفر (۱٪) در رسوب‌ها تاثیر مثبت داشته است که از آن جمله ریز کردن میکروساختار، کم کردن تنش باقی‌مانده و بهبود چسبندگی لایه پوشش می‌باشد [۶]. رسوب دهی آلیاژ Ni-Zn-P بیش‌تر به روش آبکاری شیمیایی انجام شده است [۷، ۵، ۲]. در مواردی هم که این آلیاژ به روش آبکاری الکتریکی رسوب داده شده است، منبع فسفر در حمام، هیپوفسفیته سدیم بوده است در حالی که در این پژوهش سعی شد از اسید فسفریک که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه تر است، به عنوان منبع فسفر، استفاده

شود [۸، ۶] که وجه تمایز حمام مورد استفاده در این پژوهش نسبت به حمام‌های پیشین مورد استفاده جهت آبکاری الکتریکی Ni-Zn-P می‌باشد.

افزون بر آلیاژها، کامپوزیت‌ها نیز امروزه به دلیل بهبود برخی از ویژگی‌های پوشش مورد توجه هستند. تولید این پوشش‌های کامپوزیتی به وسیله‌ی رسوب دهی یک زمینه‌ی فلزی از یک محلول آبکاری حاوی ذرات سرامیکی مانند  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{WC}$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{SiC}$ ،  $\text{TiO}_2$  امکان پذیر است [۷].

ذرات SiC به دلیل کاربردهای گسترده در مواد مهندسی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. برای مثال، کامپوزیت Ni-SiC برای محافظت از بخش‌های اصطکاکی و موتورهای احتراق تجاری شده است. فراهم بودن ذرات در ابعاد نانو از اواخر دهه‌ی ۹۰ و ویژگی‌های بهینه‌ای که آن‌ها به پوشش می‌دهند، تمایل به تولید پوشش‌های نانو کامپوزیتی پایه نیکلی را افزایش داده است [۹].

در این پژوهش سعی شد تا با افزودن اسید فسفریک به حمام آبکاری الکتریکی آلیاژ دوتایی Ni-Zn پایه نیکلی، پوشش آلیاژ سه تایی Ni-Zn-P پایه نیکلی رسوب داده شود. هم‌چنین، اثر افزایش اسید فسفریک در حمام بر ترکیب شیمیایی، میزان ترک و مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی بررسی شد. در نهایت، بمنظور رسوب دهی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Zn-P/nano SiC پایه نیکلی، به حمام نانو ذرات SiC اضافه شد و رفتار خوردگی آن با پوشش‌های آلیاژی مقایسه گردید.

## مواد و روش پژوهش

آلیاژ دوتایی Ni-Zn به روش آبکاری الکتریکی در دمای  $1 \pm 83$  درجه‌ی سانتی‌گراد، دانسیته‌ی جریان  $3 \text{ A/dm}^2$  و  $\text{pH} = 4$  از حمام اسیدی به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر دارای ترکیب شیمیایی آورده شده در جدول (۱) رسوب داده شد و با افزودن مقادیر ۵، ۱۵ و ۲۵ اسید فسفریک ۸۵٪ به این حمام در دمای اتاق ( $25^\circ\text{C}$ )، آلیاژ سه تایی Ni-Zn-P رسوب داده شد.

<sup>1</sup>- Alfantazi et al

توزیع نانو ذرات SiC نیز در سطح مقطع عرضی پوشش نانوکامپوزیتی، به وسیله‌ی FESEM<sup>۳</sup> بررسی شد. رفتار خوردگی پوشش‌ها در دو دسته‌ی جداگانه در محلول ۳/۵٪wt کلرور سدیم مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفته است. دسته نخست شامل پوشش‌های آلیاژی با مقادیر گوناگون اسید فسفریک ۰، ۵، ۱۵ و ۲۵ در حمام آبکاری شان می‌باشد. این پوشش‌ها بر اساس میزان اسید فسفریک در حمام آبکاری شان نامگذاری شده اند، Ni-Zn-1 نام پوشش گرفته شده از حمام بدون اسید فسفریک است و پوشش‌های گرفته شده از حمام‌های حاوی اسید فسفریک به ترتیب با افزایش مقدار اسید فسفریک در حمام با نام‌های Ni-Zn-P-2 تا Ni-Zn-P-4 مشخص و در جدول (۱) معرفی شده اند. پوشش‌های Ni-Zn-1، Ni-Zn-P-4، Ni-Zn-P/nano SiC-1 و Ni-Zn-P/nano SiC-2 بدست آمده از حمام با شرایط و ترکیب شیمیایی آورده شده در جدول (۲) می‌باشند. دو پوشش نانوکامپوزیتی ۱ و ۲ به ترتیب از حمام حاوی ۱۰ و ۲۰ گرم سیلیسیم بدست آمده اند.

بررسی‌های الکتروشیمیایی نمونه‌ها در یک سل شیشه‌ای سه الکترودی شامل الکترود کمکی<sup>۴</sup> ساخته شده از پلاتینیوم و یک الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع، انجام شد. نمونه‌های پوشش داده شده نیز به عنوان الکترود کاری<sup>۵</sup> پیش از هر تست به مدت ۲۴ ساعت بمنظور ثابت شدن پتانسیل مدار باز، در محلول تست غوطه ور شدند. بلافاصله پس از ثابت شدن پتانسیل، نمونه‌ها مورد آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده‌ی فرکانسی ۱۰۰۰۰۰ Hz تا ۰/۱ Hz و دامنه‌ی ۷ تا ۰/۲ قرار گرفتند. داده‌های امپدانس نمایش داده شده به وسیله‌ی نمودارهای نایکوئیست به کمک نرم افزار فرا<sup>۶</sup> آنالیز شد سپس نمودارهای فیت شده بر داده‌های امپدانس با نرم افزار اورجین در یک دستگاه مختصات بمنظور مقایسه‌ی بهتر رسم شد. تست تافل نیز در گستره‌ی

هم‌چنین، برای رسیدن به پوشش نانوکامپوزیت Ni-Zn-P/nanoSiC، به حمام پوشش دهی Ni-Zn-P، نانوذرات SiC در مقادیر ۱۰ و ۲۰ افزوده شد. برای معلق نگه داشتن و کمینه کردن مقدار آگلومره شدن ذرات از یک ماده افزودنی شیمیایی به نام CTAB<sup>۱</sup>، دستگاه آلتراسونیک و همزن مغناطیسی استفاده شد. به این صورت که ابتدا ذرات پودر سیلیسیم کاربرد را در آب مقطر به صورت دوغاب درآورده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک (با توان ۳۵۰ W و فرکانس ۴۰ kHz) قرار داده شد سپس به این دوغاب CTAB و SDS<sup>۲</sup> (بمنظور کاهش احتمال ایجاد حفره در پوشش) به ترتیب به میزان ۰/۰۴ و ۰/۱ اضافه شد و دوباره به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شد سپس سایر مواد شیمیایی به حمام افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم زده شد، در مدت زمان پوشش دهی نیز از همزن مغناطیسی استفاده گردید. رسوب دهی الکتریکی روی ورقه‌های فولادی کم کربن انجام شد که بمنظور آماده سازی آن ابتدا به ترتیب از سنباده‌های ۲۰۰۰، ۱۰۰۰، ۸۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰ و ۳۰۰ استفاده شد و پیش از رسوب‌دهی هر نمونه الکتروپالایش شده و پس از شستشوی نمونه با آب مقطر و سپس الکل، جهت پوشش دهی درون الکترولیت قرار داده شد. پس از رسوب دهی نیز نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و با دمش هوای داغ خشک شدند.

جهت اطمینان از بدست آمدن پوشش آلیاژ سه تایی روی پوشش‌های رسوب داده شده از حمام‌های حاوی اسید فسفریک آنالیز عنصری XRF انجام شد. بمنظور یافتن بهینه‌ی ترکیب شیمیایی حمام (در محدوده‌ی مورد مطالعه) بر اساس میزان ترک و مقاومت به خوردگی پوشش، سطح پوشش‌های آلیاژی به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و رفتار خوردگی آن‌ها به کمک دستگاه پتانسیواستات Autolab مدل μIII (ساخت کمپانی Echo-Chemi، کشور هلند) با رسم نمودارهای تافل و امپدانس مورد مطالعه قرار گرفت. حضور و چگونگی

<sup>3</sup> - Field emission scanning electron microscope

<sup>4</sup> -Counter electrode

<sup>5</sup> -Working electrode

<sup>6</sup> -FRA software

<sup>1</sup> - Cetyltrimethyl ammonium bromide

<sup>2</sup> - Sodium dodecyl sulfate

در حمام است. چنین نتیجه ای با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز XRF و گزارش پژوهشگران پیشین که افزودن مقدار اندک فسفر به پوشش Ni-Zn را سبب بهبود بسیاری از ویژگی‌های پوشش از جمله مقاومت به خوردگی در نتیجه‌ی کاهش تنش باقی مانده، بهبود چسبندگی پوشش و تغییر ساختار بلوری به بی شکل [۶] دانسته‌اند، انتظار می‌رفت. افزون بر این، تصاویر SEM شکل (۱) که کاهش میزان ترک در پوشش با افزایش غلظت اسید فسفریک در حمام را نشان می‌دهند دلیلی دیگر بر روند بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی با مقادیر فسفر بالاتر است. لذا، با توجه به نتایج بدست آمده از تصاویر SEM و تست خوردگی پوشش‌های آلیاژی، بهینه‌ی حمام از لحاظ ترکیب شیمیایی در محدوده‌ی مورد مطالعه، برای پوشش دهی آلیاژ Ni-Zn-P باید حاوی ۲۵ g/l اسید فسفریک باشد.

همان گونه که گفته شد، جهت رسوب‌دهی نانوکامپوزیت به حمام بهینه‌ی پوشش دهی آلیاژ Ni-Zn-P نانوذرات SiC اضافه شد. بمنظور اطمینان از ورود نانو ذرات SiC به درون پوشش و تولید نانوکامپوزیت، آنالیز EDX از دو نقطه روی یکی از پوشش‌های نانو کامپوزیت انجام گرفت که گراف‌های این آنالیز در شکل (۳-الف، ب) نشان داده شده اند. باید توجه داشت که آنالیز EDX یک آنالیز عنصری است و در این دو شکل، پیک‌های مربوط به Si و C مشاهده می‌گردد که بر اساس این پیک‌ها می‌توان نتیجه گرفت که SiC در پوشش حضور دارد. نتایج بدست آمده از این آنالیز نشان دادند که مقدار فسفر و روی در پوشش نانوکامپوزیتی نسبت به آلیاژ Ni-Zn-P-4 پایین آمده است و به ترتیب از ۴/۱ wt% و ۷/۴۳ wt% به ۰/۴۹ و ۶/۰۱ رسیده است. همچنین، تقریباً یکسان بودن شدت پیک‌ها در هر دو گراف نشان می‌دهند که ترکیب شیمیایی در مناطق گوناگون تقریباً یکسان است. در گراف EDX فقط عناصر Ni, Zn, P, Fe, Si و C دیده می‌شود که نشانگر خلوص پوشش است. گفتنی است که پیک Fe به دلیل تداخل با زمینه است.

افزون بر آنالیز EDX، به کمک تصویر FESEM از مقطع عرضی پوشش نانوکامپوزیت Ni-Zn-P/nano

پتانسیلی ۰/۳- تا ۰/۳+ نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت اسکن ۵ mV/s انجام گرفت.

## نتایج و بحث

نتایج SEM شکل (۱- الف) نشان دادند که پوشش آلیاژ دوتایی Ni-Zn-1، ترک دار است که این مطلب به وسیله‌ی الفانتزری و همکارانش [۴] نیز تایید می‌شود و علت آن در مطالعات پیشین [۵] وجود اعوجاج در شبکه‌ی بلوری نیکل بیان شده است. لذا، سعی شد با افزودن فسفر به رسوب و تولید پوشش آلیاژ سه تایی این ترک‌ها برطرف شود چرا که با توجه به مطالعات فراتسی و همکارانش<sup>۱</sup> حتی درصد پایین فسفر در رسوب باعث می‌شود تنش داخلی با زیاد شدن درصد روی در پوشش کم گردد، هم چنین با افزودن فسفر به پوشش ساختار بلوری پوشش به سمت بی شکل می‌رود [۵].

نتایج آنالیز XRF نشان دادند که پوشش‌های گرفته شده از حمام‌های حاوی ۵، ۱۵ و ۲۵ g/l اسید فسفریک به ترتیب دارای ترکیب شیمیایی  $\text{Ni}_{82.81}\text{-Zn}_{14.79}\text{-P}_{2.4}$ ،  $\text{Ni}_{88.47}\text{-Zn}_{10.44}\text{-P}_{3.2}$  و  $\text{Ni}_{86.36}\text{-Zn}_{7.43}\text{-P}_{4.1}$  است. با توجه به نتایج بدست آمده از این آنالیز میزان فسفر در پوشش با افزایش میزان اسید فسفریک در حمام افزایش یافته است. هم‌چنین، میزان نیکل افزایش یافته در حالی که مقدار روی در پوشش کم شده است.

عکس‌های SEM گرفته شده از سطح این نمونه‌ها در شکل (۱- الف، ب، ج) نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اسید فسفریک در حمام از ۰ تا ۲۵ g/l، میزان ترک در پوشش کاهش می‌یابد و در مقدار ۲۵ g/l اسید فسفریک پوششی بدون ترک دیده می‌شود شکل (۱-د). این روند بهبود در پوشش می‌تواند ناشی از بالا رفتن مقدار فسفر در پوشش آلیاژی باشد [۶].

نمودارهای نایکوئیست امیدانس برای پوشش‌های آلیاژی رسوب داده شده از حمام‌های حاوی مقادیر گوناگون اسید فسفریک در شکل (۴) نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اسید فسفریک از ۰ تا ۲۵ g/l در حمام، اندازه‌ی منحنی نایکوئیست بزرگ‌تر می‌شود که نشان‌گر بهبود مقاومت به خوردگی با افزایش غلظت اسید فسفریک

<sup>1</sup>- Fratesi et al

[۱۳]. البته، از آن‌جا که پارامترهای زیادی از جمله دانسیته جریان، دمای حمام، مقدار نانو ذرات و مواد افزودنی در حمام در رسوب دهی پوشش به روش آبکاری الکتریکی بر رفتار خوردگی پوشش‌ها تاثیر گذار است، لازم است توجه شود که نتایج بدست آمده از تست خوردگی مربوط به مقایسه‌ی رفتار خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی و آلیاژی رسوب داده شده در شرایط خاص گزارش شده در جدول (۲) می باشد.

داده های امپدانس برای تمام پوشش ها در یک محلول ۳/۵ wt% کلرور سدیم با استفاده از مدار معادل  $R_s(QR_p)$  آنالیز شده‌اند که در این مدار معادل  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون (مقاومت انتقال بار)،  $Q$  ظرفیت خازن معادل با لایه دوگانه می‌باشد. با توجه به این‌که در بیش‌تر تست های امپدانس به دلیل ناهماهنگی موجود در سطح، به جای خازن ایده آل از یک  $CPE^1$  برای لایه دوگانه استفاده می‌شود لذا،  $Q$  برابر ثابت  $CPE$  است. در این حالت، امپدانس از معادله‌ی زیر محاسبه خواهد شد [۱۴].

$$Z_{CPE} = I/Y(i\omega)^n \quad (۱)$$

در این معادله  $Y$ ، ادمیتانس و  $n$ ، ضریب نایکنواختی سطح برابر عددی بین صفر (برای یک مقاومت خالص) و ۱ (برای یک خازن ایده آل خاص) می‌باشد. هرچه میزان ناهماهنگی سطح کم‌تر باشد، مقدار  $n$  به عدد ۱ نزدیک‌تر خواهد بود.  $Y$  و  $n$  هر دو پارامترهای مستقل از فرکانس می‌باشند. کمیت  $\omega$  نیز فرکانس زاویه ای است که از لحاظ عددی برابر با  $2\pi f$  است که در آن  $f$  برابر فرکانس بر حسب هرتز می باشد [۱۴].

نتایج بدست آمده از آنالیز نمودارهای  $EIS^2$  در جدول (۳) به طور خلاصه آورده شده است. همان گونه که می‌دانیم، در نمودار  $EIS$ ، مقادیر امپدانس اندازه گیری شده در فرکانس‌های کم، می‌تواند مربوط به مقاومت به خوردگی پوشش‌ها باشد [۱۴] و در زمانی که که مقادیر امپدانس در فرکانس‌های کم به صورت نا وابسته نسبت به فرکانس در می‌آید، این مقدار به صورت  $R_p$  نشان داده می‌شود. نتایج آورده شده در جدول (۳) با توجه به بالاتر

در شکل (۳) حضور و توزیع تقریباً یکنواخت نانو ذرات SiC در پوشش مورد تایید قرار گرفت و همان گونه که مشاهده می‌کنید، بیش‌تر ذرات با ابعاد نانومتری وارد پوشش شده اند.

رفتار خوردگی پوشش‌های دسته‌ی دوم نیز با نمودارهای امپدانس پوشش‌های Ni-Zn-1، Ni-Zn-4، Ni-Zn-P و دو پوشش Ni-Zn-P/nano SiC-1,2 در شکل (۶) نمایش داده شده است. همان گونه که می‌بینید، اندازه‌ی منحنی نایکوئیست آلیاژ سه تایی Ni-Zn-P-4 بزرگ‌تر و منحنی آلیاژ دوتایی Ni-Zn-1 کوچک‌تر از بقیه است. در حالی که نمودار مربوط به دو پوشش نانوکامپوزیتی در جایی بین این دو نمودار قرار می‌گیرد که نشان می‌دهد پوشش آلیاژی Ni-Zn-P-4 مقاومت به خوردگی بهتری دارد. علت اصلی مقاومت به خوردگی بالاتر آلیاژ سه تایی نسبت به دوتایی همان گونه که گفته شد، از بین رفتن ترک های موجود در پوشش آلیاژ دوتایی Ni-Zn-1 با افزودن فسفر به پوشش و تبدیل آن به آلیاژ سه تایی Ni-Zn-P می‌تواند باشد.

از آنجا که افزودن نانوذرات SiC به پوشش پایه نیکلی، میزان میکروکرنش در پوشش را بالا می‌برد [۱۰]، پایین‌تر بودن مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به آلیاژ سه تایی می‌تواند علت احتمالی افزایش میکروکرنش در پوشش باشد که این امر سبب می‌شود بر نرخ خوردگی تاثیر منفی بگذارد [۱۱].

از سوی دیگر با مقایسه ای بین میزان فسفر موجود در پوشش آلیاژ سه تایی و نانوکامپوزیت نیز مشاهده می‌شود که مقدار فسفر در پوشش نانوکامپوزیتی پایین آمده است چرا که حضور نانوذرات کاربید سیلیسیم در حمام بر مقدار درصد وزنی عناصر در زمینه‌ی پوشش‌های کامپوزیتی اثر می‌گذارد [۱۲]. لذا، از آن‌جا که حضور فسفر در پوشش بر کاهش تنش های باقیمانده موثر است، می‌تواند دلیل دیگری بر پایین‌تر بودن میزان مقاومت به خوردگی آن‌ها باشد. هم‌چنین، با توجه به این‌که مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P/SiC پایه نیکلی در مقایسه با Ni-P در محلول سدیم کلرید ۳/۵ wt% پایین‌تر گزارش شده است لذا، مقاومت به خوردگی پایین‌تر برای Ni-Zn-P/SiC نیز نسبت به Ni-Zn-P انتظار می‌رفت

1- Constant phase element

2- Electrochemical impedance spectroscopic

بالاتر بودن مقاومت به خوردگی آن نسبت به پوشش های دیگر است.

شکل (۸) نیز ریخت شناسی پوشش های Ni-Zn، Ni-Zn-P-4 و Ni-Zn-P/nano SiC-1,2 را پس از انجام تست های خوردگی نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، ریخت شناسی پوشش آلیاژ سه تایی خورده شده شبیه ریخت شناسی پوشش های نانوکامپوزیتی خورده شده است. لذا، حضور نانو ذرات سیلیسیم کاربید تاثیری بر ریخت شناسی نداشته است در حالی که ریخت شناسی پوشش آلیاژ دوتایی Ni-Zn خورده شده متفاوت از سه پوشش دیگر که حاوی فسفر بوده اند، می باشد.

### نتیجه گیری

نتایج آنالیز XRF نشان داد که با افزودن اسید فسفریک به عنوان منبع فسفر مقرون به صرفه تر نسبت به هیپوفسفات سدیم به حمام رسوب دهی الکتریکی آلیاژ دوتایی Ni-Zn-1، می توان آلیاژ سه تایی Ni-Zn-P را رسوب داد. همچنین، تصاویر بدست آمده از سطوح پوشش های آلیاژی نشان دادند که با افزودن فسفر به پوشش Ni-Zn و افزایش مقدار آن در پوشش، میزان ترک های متداول در پوشش آلیاژ دوتایی Ni-Zn پایه نیکی کاهش یافته است تا جایی که در پوشش آلیاژ سه تایی بدست آمده از حمام حاوی ۲۵ g/l اسید فسفریک ترکی مشاهده نشد. این بهبود در کیفیت پوشش در اثر افزودن اسید فسفریک به حمام با نتایج تست خوردگی نیز تایید شد. نتایج مقایسه ای رفتار خوردگی پوشش های آلیاژی نشان دادند که با افزایش فسفر در پوشش، مقاومت به خوردگی آن بهبود یافته است. با توجه به این که بالاترین مقاومت به خوردگی برای پوشش Ni-Zn-P-4 بدست آمده از حمام حاوی ۲۵ g/l اسید فسفریک ۸۵٪ مشاهده شده است، مقدار بهینه ای اسید فسفریک در حمام در محدوده مورد مطالعه، ۲۵ g/l تعیین شد.

با افزودن نانوذرات SiC به این حمام آبکاری الکتریکی، پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-Zn-P/nano SiC رسوب داده شد. مقایسه ای رفتار خوردگی این پوشش های نانو کامپوزیتی با پوشش های آلیاژ دوتایی Ni-Zn-2 و سه تایی Ni-Zn-P-4 در محلول ۳/۵ wt

بودن Rp پوشش آلیاژی Ni-Zn-P-4 نسبت به سه پوشش آلیاژی دیگر نشان می دهند که مقاومت به خوردگی این پوشش نسبت به سایرین بالاتر است. همچنین، با مقایسه ای نتایج بدست آمده برای پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-Zn-P/nano SiC-1,2 با پوشش آلیاژی Ni-Zn-P-4 مشاهده می کنید Rp پوشش آلیاژی Ni-Zn-P-4 از دو پوشش نانوکامپوزیتی بزرگ تر است و در نتیجه، نسبت به خوردگی مقاوم تر است.

همان گونه که مشاهده می شود، نمودارهای تافل پوشش های دسته ای اول در شکل (۵) با افزایش غلظت فسفریک اسید در حمام به سمت چپ جابه جا و به محور عمودی نزدیک تر شده اند و در نتیجه ای آن دانسیته جریان خوردگی آن ها در مقادیر کمتر قرار گرفته است. لذا، این نمودارها نیز تاییدی دیگر بر افزایش مقاومت به خوردگی پوشش آلیاژی Ni-Zn-P با افزایش غلظت اسید فسفریک در حمام هستند. از سوی دیگر، این نمودارها نشان می دهند که پتانسیل خوردگی پوشش ها نیز با افزایش غلظت فسفریک اسید در حمام مثبت تر شده است. چرا که نتایج آنالیز XRF نشان داد در حالی که مقدار فسفر و نیکل در پوشش با افزایش غلظت اسید فسفریک در حمام افزایش یافته است، از مقدار روی در پوشش کاسته شده است. این کاهش در مقدار روی می تواند سبب بالا رفتن پتانسیل خوردگی پوشش شود.

شکل (۷) نیز نمودارهای تافل پوشش های دسته ای دوم را نشان می دهد که نتایج بدست آمده از نمودارهای امپدانس این دسته را تایید می کند. نمودار تافل پوشش آلیاژی Ni-Zn-P نسبت به سه پوشش دیگر، بویژه پوشش آلیاژی Ni-Zn به محور عمودی سمت چپ نزدیک تر است در نتیجه دانسیته ای جریان خوردگی آن در مقادیر کمتر قرار گرفته است.

پارامترهای الکتروشیمیایی ( $\beta_c, \beta_a, i_{corr}, E_{corr}$ ) برای هر یک از پوشش ها با استفاده از روش برون یابی قسمت های خطی منحنی های آندی و کاتدی در نمودار تافل آن ها در جدول (۴) آورده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، نرخ خوردگی  $i_{corr}$  برای پوشش سه تایی Ni-Zn-P-4 کم ترین مقدار است که نشان دهنده ای

است، اما مقاومت به خوردگی این پوشش‌های نانوکامپوزیتی همچنان از آلیاژ دوتایی Ni-Zn-1 بالاتر است.

کلرور سدیم، نشان داد که مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-Zn-P/nano SiC-1,2 نسبت به پوشش آلیاژ سه تایی Ni-Zn-P-4 پایین‌تر

### منابع

- 1- S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, M.H. Shariat, "Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive" Applied Surface Science 257 (2011) 8311–8316
- 2- Basker Veeraraghavan, Bala Haran, Swaminatha P. Kumaraguru, and Branko N. Popov "Corrosion Protection of Steel Using Nonanomalous Ni-Zn-P Coatings", Journal of The Electrochemical Society, 150 (4) B131-B139 (2003)
- 3- A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, Chap. 1, Academic Press, New York (1963).
- 4- A.M. Alfantazi, G. Brehaut, U. Erb, "The effect of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys", Surface and Coating Technology 89 (1997) 239-244.
- 5- M. Bouanani, F. Cherkaoui, R. Fratesi G. Roventi and G. Barucca, "Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath", Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999) 637-645.
- 6- A.P. Ordine a, S.L. D'iaz a, I.C.P. Margarit a,b, O.R. Mattos a, "Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties", Electrochimica Acta 49 (2004) 2815–2823.
- 7- S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, "Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings and their properties", Applied Surface Science 256 (2010) 7377–7383.
- 8- S. Swathirajan and Youssef M. Mikhail, "Rotating cylinder electrode study of the electrodeposition of new corrosion-resistant Nickel-Zinc-Phosphorus alloys", J. Electrochem. 136 (1989)
- 9- M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 315 (2008) 176–182.
- 10- Meenu Srivastava, V.K. William Grips, Anjana Jain, K.S. Rajam, "Influence of SiC particle size on the structure and tribological properties of Ni-Co composites", Surface & Coatings Technology 202 (2007) 310–318
- ۱۱- س.ح. مساوات، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، ۱۳۹۰.
- 12- M.R. Vaezi, S.K. Sadrnezhad, L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics", Colloids and Surfaces 315 (2008) 176–182.
- 13- Shusheng Zhang, Kejiang Han, Lin Cheng, "The effect of SiC particles added in electroless Ni-P plating solution on the properties of composite coatings", 202 12 (2008) 2807-2812.
- 14- E. Barsoukov, and J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment, and Applications, Second edition, New York: John Wiley & Sons (2005).

## پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب حمام و شرایط پوشش دهی برای حالت‌های گوناگون.

Variable/ Coating	Ni-Zn-1 alloy	Ni-Zn-P-2 alloy	Ni-Zn-P-3 alloy	Ni-Zn-P-4 alloy
ZnCl <sub>2</sub> (g/L)	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g/L)	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g/L)	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g/L)	۰	۵	۱۵	۲۵
NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
Temperature (°C)	۸۳±۱	۸۳±۱	۸۳±۱	۸۳±۱
Current density(A/dm <sup>2</sup> )	۳	۳	۳	۳

جدول ۲- ترکیب حمام و شرایط پوشش دهی برای حالات گوناگون.

Variable/ Coating	Ni-Zn-1 alloy	Ni-Zn-P-4 alloy	Ni-Zn-P/nano SiC-1	Ni-Zn-P/nano SiC-2
ZnCl <sub>2</sub> (g/L)	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g/L)	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰	۲۰۰
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g/L)	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (g/L)	۰	۲۵	۲۵	۲۵
SDS(g/L)	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱
CTAB(g/L)	۰	۰	۰/۰۴	۰/۰۴
Nano SiC(g/L)	۰	۰	۱۰	۲۰
Temperature(°c)	۸۳±۱	۸۳±۱	۸۳±۱	۸۳±۱
Current density(A/dm <sup>2</sup> )	۳	۳	۳	۳

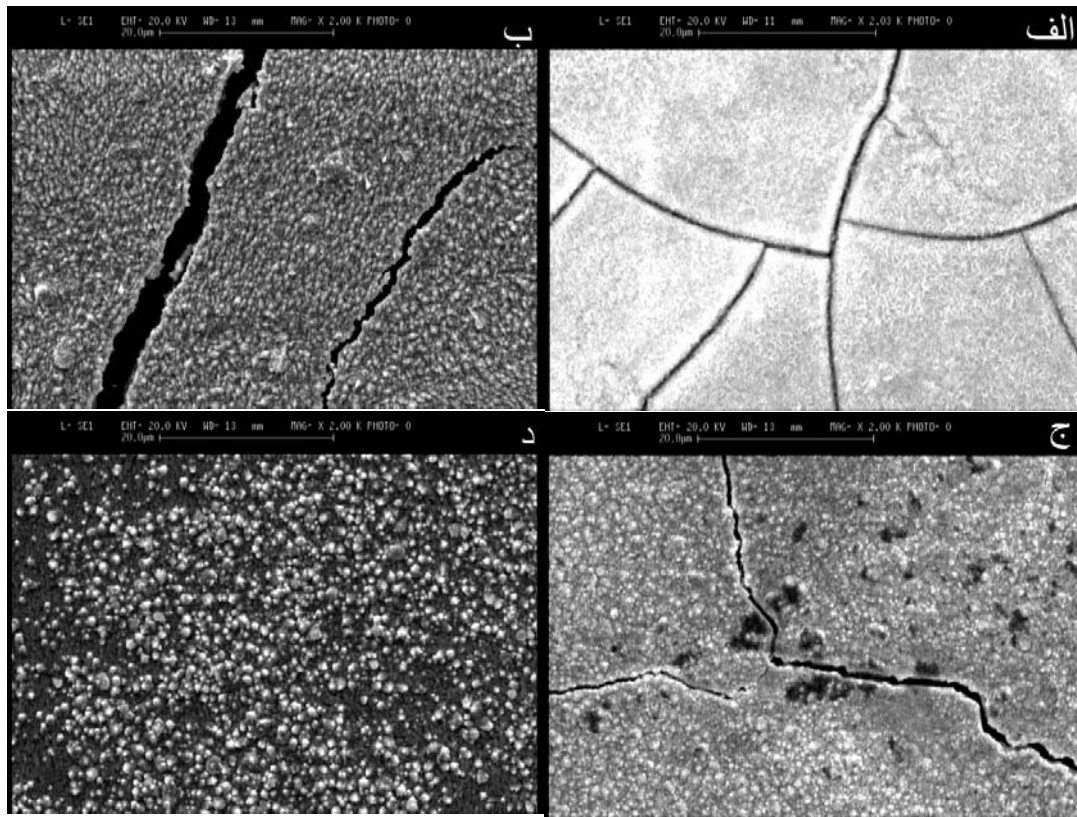
جدول ۳- نتایج بدست آمده از آنالیز نمودارهای EIS.

Coating	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Y(F.cm <sup>-2</sup> )	n
Ni-Zn-1 alloy	۵/۴۶	۸۰۲	۱/۴۸*۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۷۶
Ni-Zn-P-2 alloy	۴/۶۴	۱۸۷۰	۱/۴*۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۷۰
Ni-Zn-P-3 alloy	۴/۲۶	۳۸۰۷	۰/۷۳*۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۷۱
Ni-Zn-P-4 alloy	۵/۴۸	۴۸۱۰	۰/۶۱*۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۷۲
Ni-Zn-P/nanoSiC-1	۶/۱۸	۲۸۷۱	۰/۴۴۵*۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۷۴
Ni-Zn-P/nano SiC-2	۵/۱۸	۲۷۱۷	۰/۴۴۷*۱۰ <sup>-۳</sup>	۰/۷۲

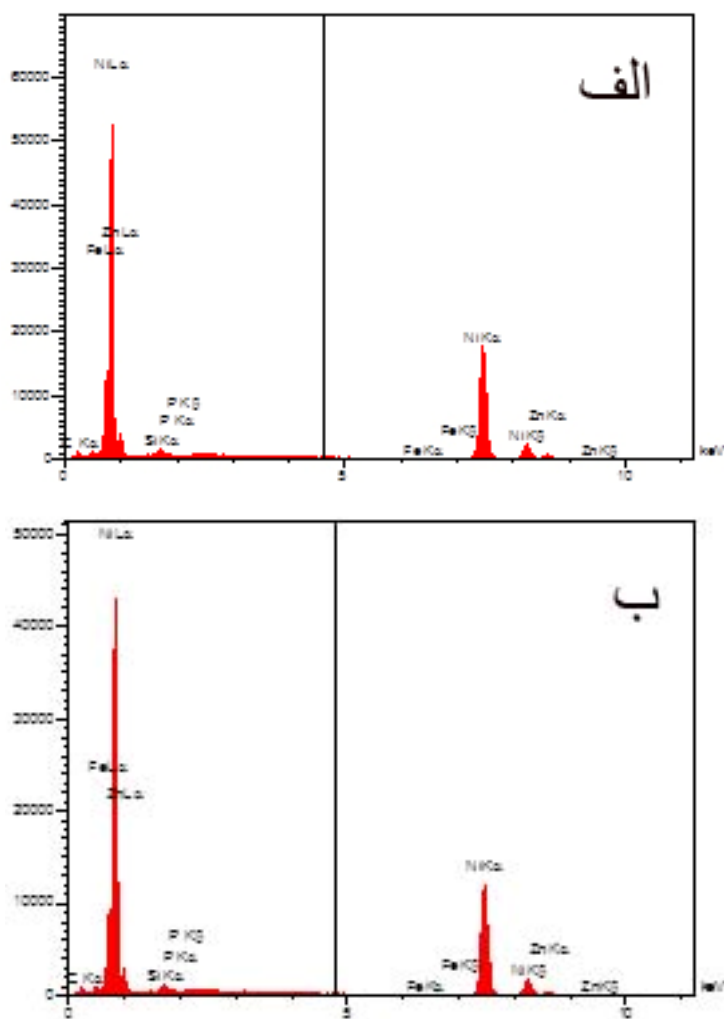


جدول ۴- پارامترهای الکتروشیمیایی محاسبه شده از راه نمودارهای تافل.

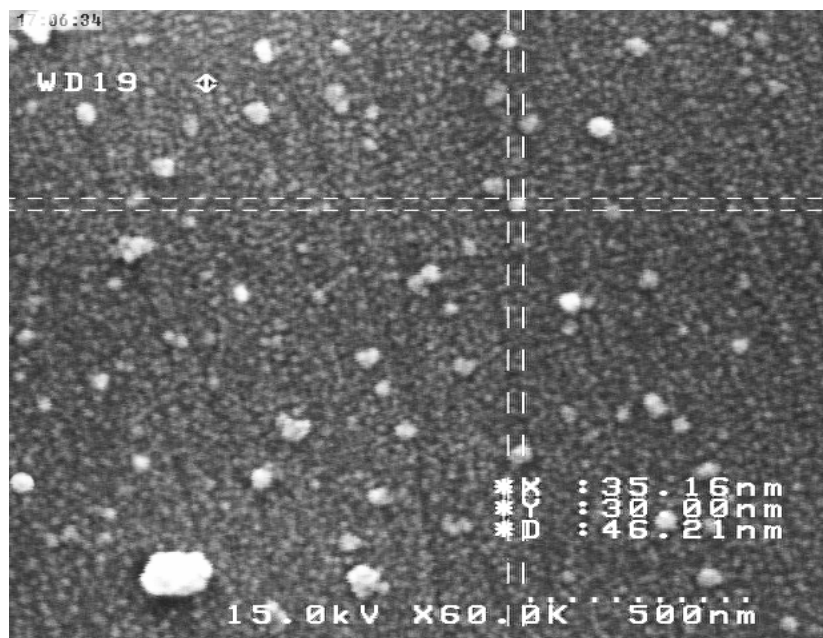
Coating	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)
Ni-Zn-1	-۰/۶۶۱	۷/۴	۰/۱۰۳	۰/۱۲۵
Ni-Zn-P-2	-۰/۶۶۹	۳/۲۵	۰/۰۸۶	۰/۱۶۳
Ni-Zn-P-3	-۰/۵۹۰	۲/۷	۰/۰۴۳	۰/۰۹۸
Ni-Zn-P-4	-۰/۵۵۲	۱/۴	۰/۰۴۱	۰/۰۷۷
Ni-Zn-P/nano SiC-1	-۰/۵۰۹	۳/۶	۰/۰۶۱	۰/۱۴۴
Ni-Zn-P/nano SiC-2	-۰/۵۳۲	۳/۱	۰/۰۷۳	۰/۱۵۷



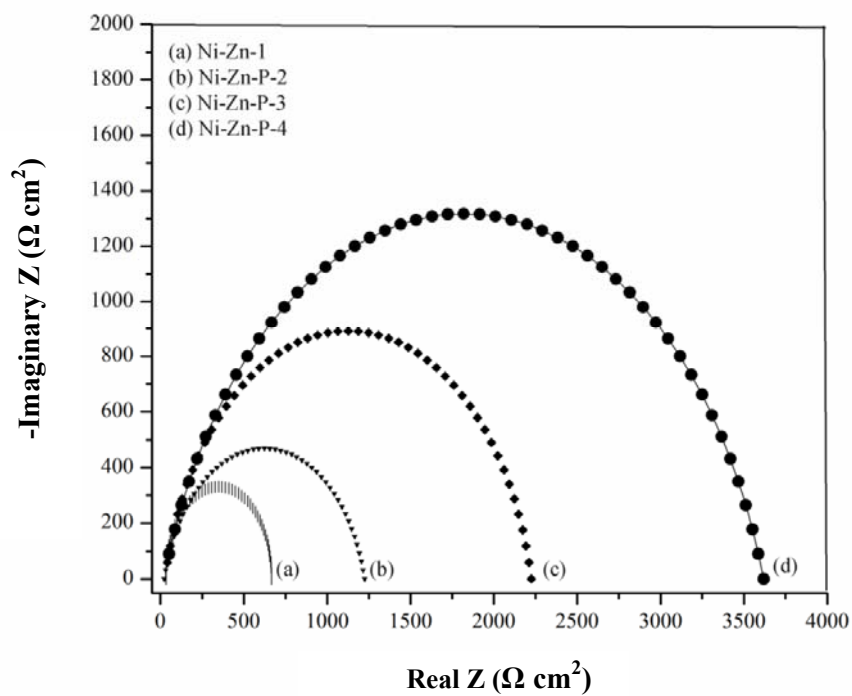
شکل ۱- تصویر SEM پوشش‌های الف) Ni-Zn-1، ب) Ni-Zn-P-2، ج) Ni-Zn-P-3، د) Ni-Zn-P-4



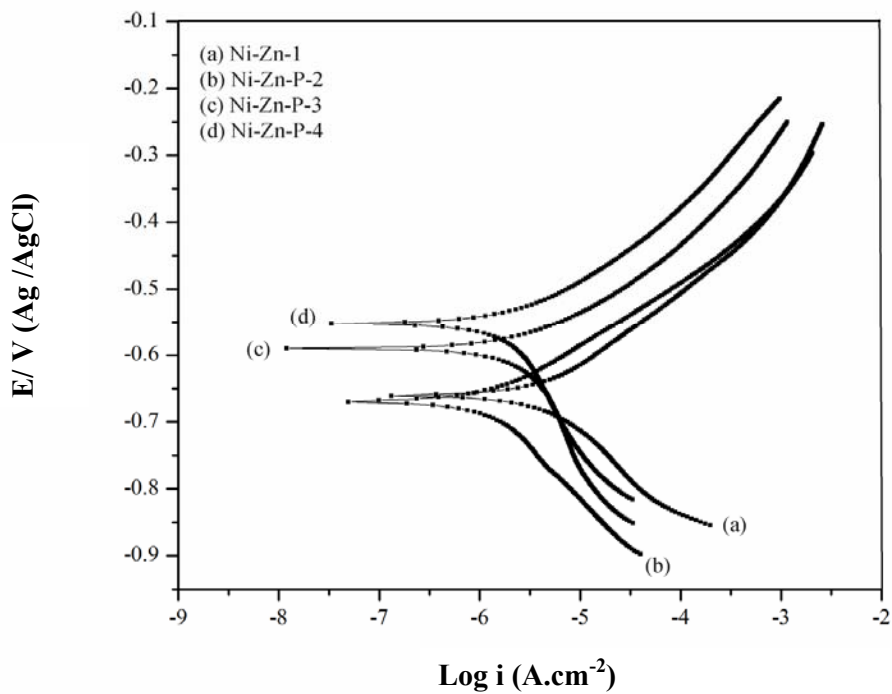
شکل ۲- نمودار آنالیز EDAX از دو نقطه ی متفاوت Ni-Zn-P/nano SiC-1.



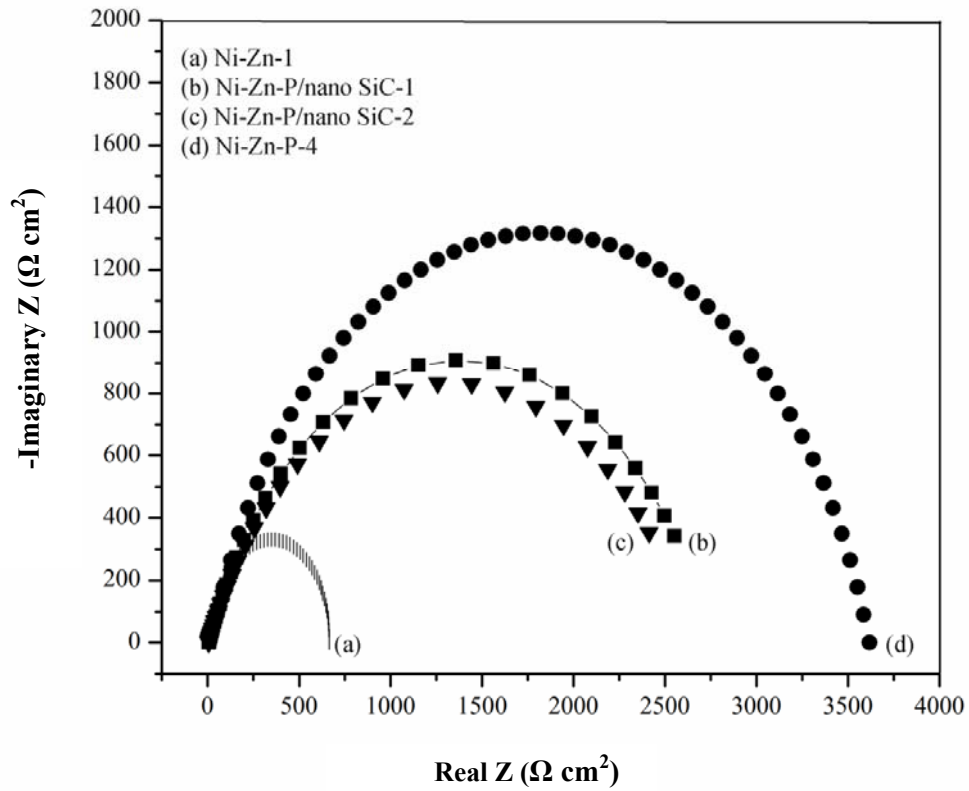
شکل ۳- تصویر FESEM از سطح مقطع عرضی پوشش نانوکامپوزیت Ni-Zn-P/nano SiC



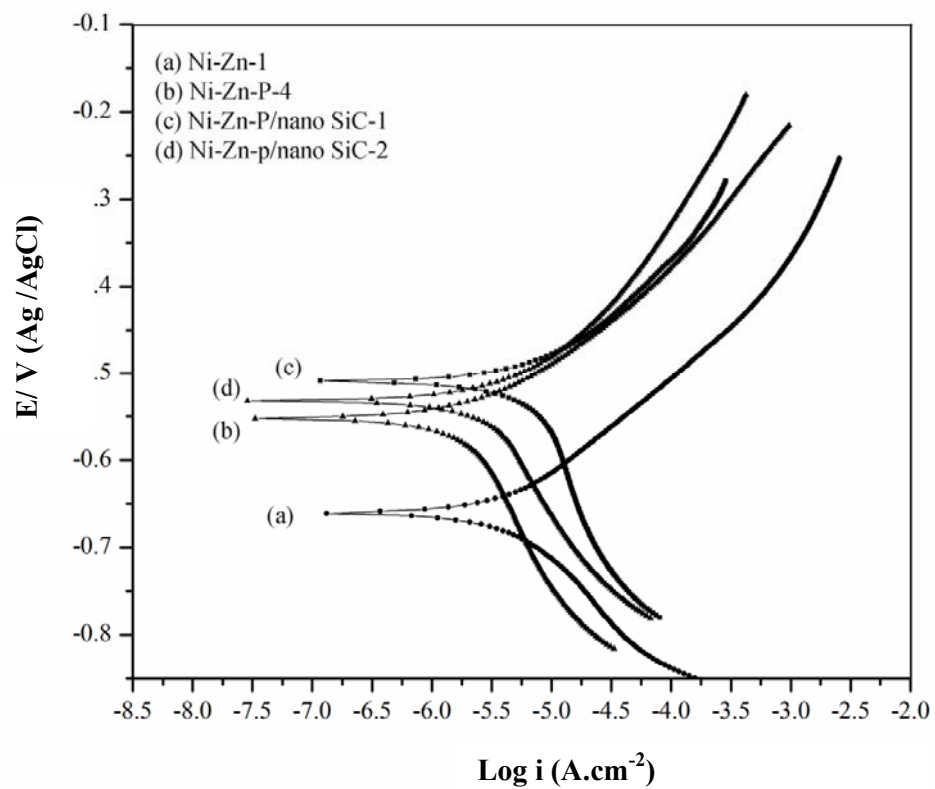
شکل ۴- نمودارهای نایکوئیست پوشش‌های Ni-Zn-1 ، Ni-Zn-P-2 ، Ni-Zn-P-3 و Ni-Zn-P-4 در محلول 3.5%wt سدیم کلرید.



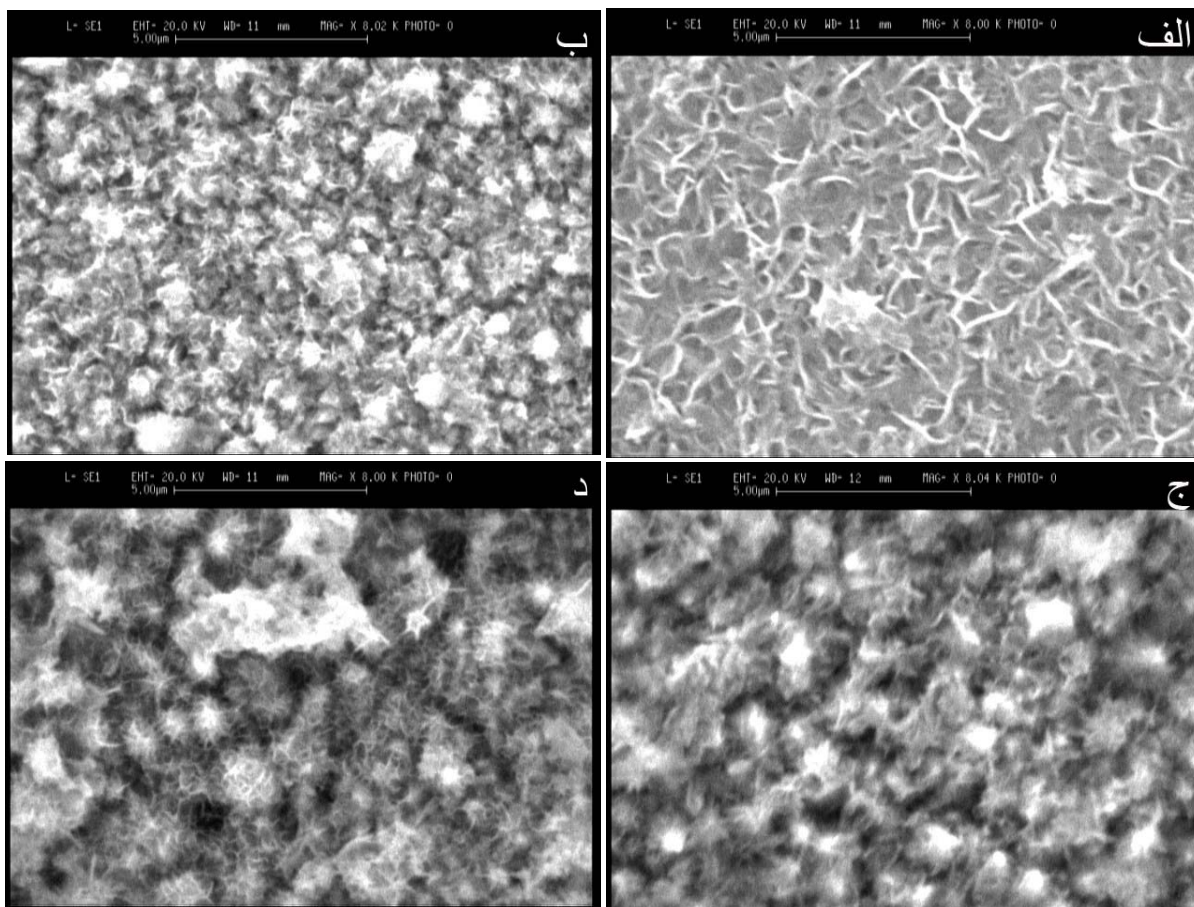
شکل ۵- نمودارهای تافل پوشش های Ni-Zn-1، Ni-Zn-P-2، Ni-Zn-P-3، Ni-Zn-P-4 در محلول 3.5%wt کلرور سدیم.



شکل ۶- نمودارهای نایکوئیست پوشش های الف) Ni-Zn-1 ، ب) Ni-Zn-P/nano SiC-1 ، ج) Ni-Zn-P/nano SiC-2 ، د) Ni-Zn-P-4. در محلول 3.5%wt سدیم کلرید.



شکل ۷- نمودارهای تافل پوشش های Ni-Zn-P ، Ni-Zn-P/nano SiC-1 ، Ni-Zn-P/nano SiC-2 ، در محلول 3.5%wt کلرور سدیم.



شکل ۸- تصاویر SEM پوشش های خورده شده ی الف) Ni-Zn-0 (ب) Ni-Zn-P-4 (ج) Ni-Zn-P/nano SiC-1 (د) Ni-Zn-P/nano SiC-2

