

آبکاری الکتریکی پوشش‌های چند لایه Zn/Ni: بررسی ارتباط بین چگالی جریان الکتریکی، تعداد لایه‌ها و خواص پوشش

بهروز بهادرمنش^۱، محمد قربانی^{۲*}، ناصر لطفی کرد کلایی^۳

^۱ دانشجوی دکترا مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

^۲ استاد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

^۳ فوق لیسانس مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

* نویسنده مسئول: ghorbani@sharif.edu

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۷/۱۹

چکیده

در پژوهش حاضر پوشش‌های چند لایه‌ی نانو کریستال Zn/Ni با استفاده از روش تک حمام و تغییر چگالی جریان ایجاد گردید. اثر چگالی جریان‌های پوشش‌دهی (i_p و i_c) و همچنین تعداد لایه‌ها بر روی ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و زبری، سختی، ساختار فازی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های چند لایه مورد بررسی قرار گرفته و با پوشش‌های تک لایه مقایسه شد. مدل‌سازی فرآیند پوشش‌دهی و بهینه‌سازی تأثیر عوامل مذکور بر روی مقاومت به خوردگی چند لایه‌ها از طریق روش سطح پاسخ (Response Surface Methodology) انجام گردید. مدل ارائه شده نشان می‌دهد اثر ازدیاد اختلاف بین دو چگالی جریان پوشش‌دهی بر روی بهبود مقاومت به خوردگی چند لایه‌های با تعداد لایه‌های بیشتر، شدیدتر و موثرتر است. بر اساس آنالیزها، جهت بیشینه ساختن مقاومت به خوردگی، تعداد لایه‌ها باید حدود ۲۰۰ (در ضخامت کل ۲۰ μm) و نسبت i_p / i_c باید بیش از ۴ باشد. همچنین با گذشتن نسبت دو جریان مذکور از این حد مشخص، این تأثیر از میان می‌رود. در چنین حالتی چگالی جریان خوردگی به کم‌تر از $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌رسد. درصد نیکل موجود در چند لایه‌ی با بیشترین مقاومت به خوردگی از درصد نیکل در نمونه‌های تک لایه کم‌تر بود. افزایش تعداد لایه‌ها باعث ریزش مورفولوژی و هم‌چنین افزایش سختی تا حدود ۱/۵ برابر و نیز کاهش زبری تا کم‌تر از نصف نمونه‌های تک لایه گردید. آنالیزهای فازی ثابت کرد که لایه‌ها ساختارهایی مشابه یکدیگر ($\text{Ni}_3\text{Zn}_{11}$) داشتند و آنچه که سطح جدایش لایه‌ها را تشکیل می‌داد تفاوت در ترکیب شیمیایی و تفاوت در اندازه کریستالیت‌ها بود.

کلمات کلیدی: آبکاری الکتریکی، پوشش‌های فداشونده، چند لایه‌های Zn/Ni، خوردگی، سختی، زبری؛

Electroplating of Zn/Ni Multilayer Coatings: Correlation Between the Deposition Current Densities, Number of Layers and Characteristics of Multilayers

B. Bahadormanesh¹, M. Ghorbani*², N. Lotfi Kordkolaei³

¹ PhD student of Materials Engineering, Sharif University of Technology, Materials Science and Engineering Department

² Professor of Materials Engineering, Sharif University of Technology, Materials Science and Engineering Department

³ M.Sc student of Materials Engineering, Sharif University of Technology, Materials Science and Engineering Department

* Corresponding Author: ghorbani@sharif.edu

Submission: 2017, 05, 04 Acceptance: 2017, 10, 11

Abstract

Zn/Ni multilayer coatings were electrodeposited using single bath method and switching current densities. Effect of deposition current densities (i_1 and i_2) and number of layers (n) on composition, surface morphology and roughness, microhardness, phase structure and corrosion resistance of Zn/Ni multilayers were studied and compared with that of single layer. Analyzing and optimizing the influences of mentioned parameters on corrosion resistance of multilayers carried out through Response Surface Methodology RSM. The model based on RSM results demonstrated that improvement in corrosion resistance due to increase in “difference of deposition current densities” was more effective in higher number of layers. Also, as the mentioned difference surpassed from a definite value, the reduction trend of corrosion current density approximately stopped. The overall Ni content of the multilayer with least corrosion current was less than that of specimens with higher Ni content. Increase in number of layers could enhance the microhardness more than 50%. Also, layering led to finer surface morphology as well as lower roughness. The interfaces in deposited multilayers comprised of same crystal structure ($\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$) but different composition and crystallite size.

Keywords: Electrodeposition, Sacrificial Coatings, Zn/Ni Multilayers, Corrosion, Hardness, Roughness;

۱- مقدمه

تحقیقات وسیعی بر روی آلیاژهای Ni-Zn که توسط روش‌های الکتروشیمیایی (آبکاری) پوشش داده شده‌اند صورت گرفته است. در حال حاضر این آلیاژهای فداشونده جهت حفاظت از خوردگی قطعات فولادی از قبیل پراک آلآت و بدنه اتومبیل‌ها استفاده می‌شوند. این پوشش‌های آلیاژی ممکن است به‌عنوان زیر لایه رنگ و پوشش‌های آلی به کار برده شوند. لذا خواص آن‌ها کارایی کلی سیستم پوشش را متاثر خواهد کرد. به‌عنوان مثال چسبندگی لایه‌ی رنگ بستگی زیادی به زبری سطح پوشش Ni-Zn دارد. در مواردی که پوشش Ni-Zn بدون لایه رنگ به کار برده می‌شود نیز، زبری سطح در ظاهر و زیبایی پوشش تاثیرگذار خواهد بود. اگرچه افزودن عنصر آلیاژی Ni به پوشش‌های Zn خالص تاثیر زیادی در بهبود مقاومت به خوردگی آن‌ها داشته است، کماکان بهبود مقاومت به خوردگی و افزایش عمر این پوشش‌های فداشونده جذابیت‌های صنعتی و پژوهشی زیادی دارد [۷-۱]. چنان که پذیرفته شده است پوشش‌های چند لایه Zn/Ni [۷-۱۸]، Zn/Co [۲۲-۱۸] و Zn/Fe [۲۶-۲۳] مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با پوشش‌های تک لایه خود دارند. به‌عنوان مثال زمان رسیدگی به زنگ قرمز (Red Rust) در نمونه‌های فولادی پوشش داده شده توسط چند لایه Zn/Ni از نمونه‌های تک لایه بیشتر بوده است، [۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۷]. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی چند لایه‌ها می‌تواند به سه دسته کلی تقسیم شود: (۱) رسوب‌دهی از حمام‌های چندگانه [۹، ۱۰ و ۱۴]، (۲) رسوب‌دهی از یک حمام و تغییر پتانسیل (چگالی جریان) [۸، ۱۱، ۱۳، ۱۵ و ۱۶] و (۳) رسوب‌دهی از یک حمام و با تغییر سرعت هم‌زدن [۲۹-۲۷]. در روش حمام‌های چندگانه، آلیاژهای مختلف با ترکیب و خواص مختلف و همچنین فلزات خالص، قابلیت پوشش‌دهی دارند. با این حال، سرعت پوشش‌دهی پایین بوده و احتمال آلوده شدن حمام‌ها در حین انتقال نمونه از حمامی به حمام دیگر وجود دارد. در روش استفاده از تک حمام و تغییر پتانسیل / چگالی جریان سرعت پوشش‌دهی بالا می‌باشد. ولی در قیاس با روش حمام‌های چندگانه کنترل کم‌تری روی ترکیب وجود دارد و ایجاد لایه فلزی خالص نیز بسیار مشکل و یا غیرممکن است. بیشترین کنترل بر ترکیب در روش حمام‌های چندگانه است که به دلیل سرعت بسیار پایین، روشی مناسب و موجه برای ایجاد چند لایه‌ای با تعداد زیاد لایه (مثلاً ۲۰۰ تا) نیست. ولی برای چند لایه‌هایی با تعداد لایه کم، کارآمد است. کنترل ضخامت و ایجاد تغییرات موثر در ترکیب لایه‌ها در روش تک حمام و تغییر سرعت هم‌زدن مشکل بوده و نتیجه رضایت‌بخش نیست [۳۲-۳۰]. عمل کرد

بهرتر چند لایه‌ها در محیط خورنده در قیاس با تک لایه‌ها به بهبود خواص مانعی (Barrier Properties) آن‌ها نسبت داده می‌شود. در حین رسوب‌دهی چند لایه‌ها، نواقص هر لایه به‌عنوان محل مرجع جوانه‌زنی جهت لایه بعدی عمل می‌کند. لذا حفرات و ترک‌ها و نواقص پیوسته و واصل به زیر لایه بسته می‌شوند. این اثر با کاهش ضخامت لایه‌های تشکیل دهنده چند لایه (که معادل افزایش تعداد لایه‌ها می‌باشد) بیشتر می‌شود، [۱۶-۱۳]. هم‌چنین با چند لایه‌ای کردن پوشش، ساز و کار توسعه و گسترش خوردگی از حالت عمقی به حالت سطحی تغییر می‌یابد [۱۴، ۱۷ و ۲۲]. این مکانیزم باعث به افتادن تعویق رسیدن محیط خورنده به سطح زیر لایه خواهد شد. محصولات خوردگی نقش پررنگی در رفتار مقاومت به خوردگی آلیاژهای Zn-Ni ایفا می‌کنند. پژوهش‌ها نشان داده است که در حضور لایه Ni محصولات خوردگی تشکیل شده روی Zn تغییر می‌کند [۱۰]. هم‌چنین اثبات شده است که بین میزان زبری سطح و مقاومت به خوردگی چند لایه‌ها ارتباط موثری وجود دارد [۲۴]. محققان زیادی تلاش نموده‌اند تا ساز و کار پوشش‌دهی چند لایه‌های Zn/Ni را بهینه‌سازی کنند. جریان‌های ۲ و ۴ mA/cm^۲ جهت پوشش‌دهی این چند لایه‌ها پیشنهاد شده است. هم‌چنین ضخامت لایه بهینه در بازه ۱۲۰-۵۰ نانومتر گزارش شده است. این بهینه‌سازی‌ها از طریق روش‌های سنتی و کلاسیک صورت گرفته است. [۱۱، ۱۳ و ۱۵] در رهیافت کلاسیک جهت بهینه‌سازی یک عامل در سیستم‌های چند عاملی معمولاً باقی عوامل ثابت نگه داشته می‌شود و ارتباط بین عوامل موثر و پاسخ سیستم بعد از تعداد زیادی آزمون بدست می‌آید. مضافاً این روش توان توضیح تاثیر متقابل این عوامل بر یکدیگر را ندارند. در حالی که تکنیک‌های طراحی آزمون مانند روش پاسخ سطح، علاوه بر توانایی در کاهش تعداد آزمون‌های لازم جهت حصول به یک مدل، توانایی شرح ارتباط بین عوامل مختلف را نیز داراست. جزئیات ریاضی این روش در منابع مختلف ذکر شده است [۳۳]. روش مذکور در موارد متعدد به شکلی موفقیت‌آمیز جهت بهینه‌سازی فرآیندهای الکتروشیمیایی پوشش‌دهی به کار رفته است [۳۷-۳۴].

در پژوهش حاضر، یکی از زیر مجموعه‌های روش سطح پاسخ، به نام روش طراحی کامپوزیت مرکزی (Central Composite Design)، جهت مطالعه و بررسی ارتباط بین مقاومت به خوردگی چند لایه‌های Zn/Ni و تعداد لایه‌ها و چگالی جریان‌های پوشش‌دهی به کار گرفته شد. علاوه بر آن اثر چند لایه‌سازی بر روی مورفولوژی سطح، زبری، ساختار فازی و سختی مطالعه گردید.

۲- روش پژوهش

۲-۱- رسوب‌دهی پوشش‌ها

رسوب‌دهی پوشش‌ها و آزمون‌های الکتروشیمیایی بوسیله دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات اتولب مدل PGSTAT 302 N مجهز به نرم‌افزار NOVA 105 بود، انجام گردید. حجم محلول رسوب‌دهی 400 cm^3 و فاصله بین آند و کاتد 3 cm بود. فولاد کم کربن، نیکل خالص و الکتروود کالومل اشباع به ترتیب کاتد (با ابعاد $3 \text{ cm}^3 * 1$)، آند و الکتروود مرجع آزمایش بودند. مراحل آماده‌سازی سطح کاتد شامل سمباده‌زنی، تمیزکاری با استون در حضور امواج آلتراسونیک، شستشو با آب دو بار تقطیر و نهایتاً خشک کردن توسط دمش هوا می‌شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمام پوشش دهی را نشان می‌دهد. تعداد لایه‌ها و چگالی جریان‌های پوشش‌دهی به ترتیب از ۱ تا ۱۵۲ لایه (در ضخامت کل ۲۰ میکرومتر) و ۱۰ تا 50 mA/cm^2 بودند. این بازه‌ها بر اساس مطالعات قبلی محققان بر روی پوشش‌های تک لایه و چند لایه Zn-Ni انتخاب گردید [۲، ۱۱، ۱۳، ۱۵ و ۳۸].

چند لایه‌ها از طریق تغییر چگالی جریان پوشش‌دهی بین دو مقدار ایجاد می‌گردید. بنابراین لایه‌هایی با ترکیب شیمیایی متفاوت به دست می‌داد. تعداد لایه‌ها بر اساس تعداد تغییرات چگالی جریان شمارش می‌شد. برای آنکه شرایط برای تمام چند لایه‌ها یکسان باشد، چگالی جریان پوشش‌دهی لایه بیرونی (i_p) برای همه چند لایه‌ها برابر با 10 mA/cm^2 در نظر گرفته شد و نسبت i_p / i_a از طریق ایجاد تغییرات در i_a ایجاد گردید به شکلی که این نسبت بین ۱/۲۵ تا ۵ متغیر بود.

جدول ۱- ترکیب حمام و دیگر عوامل آن

ترکیب	
غلظت (مول بر لیتر)	ماده
۰/۵	$\text{ZnSO}_4 / 7\text{H}_2\text{O}$
۰/۲	$\text{NiSO}_4 / 6\text{H}_2\text{O}$
۰/۲	H_2BO_3
۰/۴	Na_2SO_4
دیگر پارامترها	
۳/۸	pH
۲۵-۶۵	دما ($^{\circ}\text{C}$)

۲-۲- بررسی خواص پوشش‌ها

مورفولوژی پوشش‌های تک لایه و چند لایه و همچنین سطح مقطع آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM.TESCAN) مطالعه گردید.

مقدار نسبی Zn و Ni در پوشش‌ها با استفاده از روش EDS همراه با SEM آنالیز شد و جهت اطمینان بیشتر با استفاده از آزمون طیفسنجی اتمی AAS تایید گردید. ترکیب محلول مورد استفاده در آزمون AAS جهت انحلال پوشش‌ها حاوی ۹۰٪ حجمی HNO_3 و ۱۰٪ حجمی HCl بود.

مطالعه اثر تعداد لایه‌ها و میزان چگالی جریان‌های پوشش‌دهی بر روی مقاومت به خوردگی با به‌کارگیری روش CCD و با استفاده از نرم‌افزار Design Export انجام شد. نسبت چگالی‌های جریان پوشش‌دهی i_p / i_a و تعداد لایه‌ها n جهت طراحی آزمون‌ها مورد استفاده قرار گرفت. چگالی جریان خوردگی به‌عنوان پاسخ سیستم و معیار ارزیابی در نظر گرفته شد و شرایط بهینه نیز کم‌ترین چگالی جریان خوردگی تعریف گردید. آزمون پلاریزاسیون در محلول $3/5 \text{ NaCl}$ (بدون هم‌زدن و در دمای محیط) انجام گرفت. پیش از آزمون پلاریزاسیون، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در محلول مذکور باقی می‌ماندند تا پتانسیل به ثبات برسد. نرخ جاروب پتانسیل 0.16 mv/s بود. تاثیر متغیرها بر پاسخ سیستم، رگرسیون و تحلیل‌ها، همگی با استفاده از نرم‌افزار مذکور انجام گردید.

نتایج اندازه‌گیری زبری سطح در قالب پارامتر R_a بیان گردید. این پارامتر که معمول‌ترین روش بیان زبری سطح است، عبارت است از میانگین ارتفاعات زبری سطح. به‌منظور جلوگیری از تاثیر زبری زیر لایه بر روی زبری پوشش‌ها زیر لایه‌ها همگی تا زبری کمتر 0.03 میکرومتر آماده‌سازی می‌شدند. لذا میزان اثر زبری زیر لایه بر روی زبری پوشش‌ها همگی برابر بود و تغییرات زبری، ناشی از تغییرات زبری در پوشش‌ها - و نه زیر لایه - بود.

سختی سطحی نمونه‌ها با استفاده از 100 گرم نیرو و با دستگاه سختی BUEHLER مدل $6100-1600$ اندازه‌گیری شد. هفت اندازه‌گیری انجام شده، دو داده پراکنده حذف و متوسط پنج عدد سختی دیگر گزارش گردید.

ساختار فازی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پراش اشعه X و با به‌کارگیری دستگاه (PANalytical, Model XPert MPD)، اشعه $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) انجام گردید. بازه اسکن 2θ از 20° تا 90° و نرخ جاروب $0.02^{\circ}/\text{s}$ بود. با استفاده از نرم‌افزار Xpert مقایسه و بررسی انطباق پیک‌های بدست آمده با پیک‌های مرجع انجام گرفت. اندازه متوسط کریستالیت‌ها با استفاده از پهن شدگی پیک‌ها و رابطه شرر صورت پذیرفت:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

که D اندازه متوسط کریستالیت‌ها، λ طول موج تابش، θ زاویه براگ و β عرض تمام در نصف بیشینه (MHWF) نامیده می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر چگالی جریان رسوب‌دهی و دمای حمام بر روی

ترکیب شیمیایی

به‌منظور تعیین ترکیب شیمیایی لایه‌ها و هم‌چنین دمای مناسب پوشش دهی، تک لایه‌هایی در شرایط مختلف دمایی و در چگالی جریان‌های مختلف پوشش داده شدند. شکل ۱ ارتباط بین درصد نیکل در پوشش و چگالی جریان پوشش‌دهی در دماهای مختلف حمام را به نمایش می‌گذارد. درصد یون نیکل درون حمام نسبتاً کم است (حدود ۰/۲ مولار) در حالی که درصد یون روی حدود ۲/۵ برابر است (۰/۵ مولار). چگالی جریان بالاتر، محیط احیایی تر را برای نشست فراهم می‌کند. این امر بیشتر به نفع گونه‌ای است که نشست آن به‌صورت سینتیکی کنترل می‌شود تا نفوذی. به دلیل غلظت بالای یون روی، نشست آن‌ها بیشتر تحت تاثیر عوامل سینتیکی (چگالی جریان) است. بنابراین افزایش چگالی جریان، سهم یون‌های Zn^{2+} در انتقال الکترون را افزایش می‌دهد و درصد آن‌ها در پوشش را افزایش می‌دهد که معادل کاهش درصد Ni در پوشش است [۴۰]. لازم است دقت شود که در تمام چگالی‌های جریان نسبت Zn به Ni در پوشش از آنچه در حمام وجود دارد بالاتر است که رفتار غیر عادی (Anomalous) نشست هم‌زمان Zn و Ni را نشان می‌دهد و نیز با افزایش چگالی جریان این رفتار تشدید شده است [۳۸-۴۱]. نکته دیگر در خصوص نسبت مذکور، افزایش نشست Ni با افزایش دما است. به عبارت دیگر با افزایش دما رفتار غیر عادی نشست Zn و Ni تشدید می‌شود. چنین نکته‌ای سابقاً گزارش شده است [۴۲-۴۴]

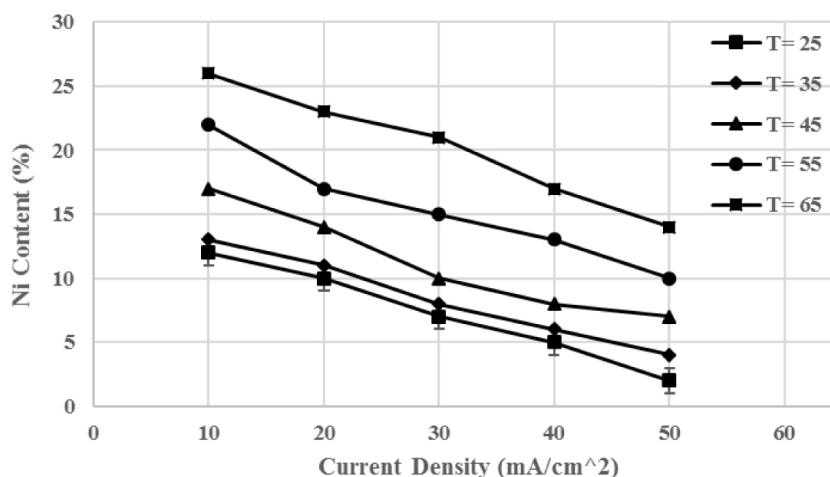
گفته می‌شود که آلیاژهای Ni-Zn که حاوی کمتر از ۱۵٪ نیکل هستند در مقابل فولاد، فدا شده هستند و در صورتی که درصد

نیکل بیش از این مقدار افزایش یابد پوشش غیر فعال خواهد شد و یا به‌عبارت دیگر خواص فدا شوندگی خود را از دست خواهد داد [۴۵-۴۷]. بنابراین در پژوهش حاضر، تغییر چگالی جریان و تغییر دمای پوشش دهی، با توجه به تغییر درصد Ni در پوشش، رفتار آن را شدیداً متأثر خواهد کرد. در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵°C چند لایه‌های فعال/فعال و در دمای ۵۵ و ۶۵°C چند لایه‌های فعال/غیر فعال ایجاد خواهد شد. لذا به منظور پوشش‌دهی چند لایه‌هایی کاملاً فدا شونده و با بیشترین مقاومت به خوردگی دمای پوشش‌دهی ۴۵°C انتخاب گردید.

۳-۲- بررسی مورفولوژی سطح و زبری چند لایه‌ها

شکل ۲ مورفولوژی سطحی چند لایه‌هایی با تعداد مختلف لایه را با هم مقایسه می‌کند. چند لایه ای که از ۲ لایه تشکیل شده است مورفولوژی سطح نسبتاً درشت با کریستالیت‌هایی چند وجهی دارد. در حالی که با افزایش تعداد لایه‌ها مورفولوژی ریزتر می‌شود. زبری سطح تک لایه‌های پوشش داده شده در جریان‌های ۱ و ۵ mA/cm^2 به ترتیب برابر با ۰/۳۳ و ۰/۸۲ بودند که مقادیری در همین حدود نیز قبلاً گزارش شده است [۴۸]. بعضی محققان نیز زبری بسیار بالاتر برابر با ۲/۱ را گزارش کرده‌اند [۴۹].

عدد زبری چند لایه‌ها بر حسب تابعی از تعداد لایه‌ها در شکل ۳ رسم شده است. با افزایش تعداد لایه‌ها (معادل کاهش ضخامت لایه‌ها) زبری سطح یک روند کاهشی را به نمایش می‌گذارد. افزایش تعداد لایه‌ها از ۱ تا ۲۵۶، زبری سطح را با به کمتر از نصف کاهش داده است. به نظر می‌رسد زبری سطح پوششی که در چگالی جریان ۵ mA/cm^2 پوشش داده شده است، با نشان دادن لایه‌ای دیگر تحت جریان ۱ mA/cm^2 که زبری کمتری ایجاد می‌کند، کاهش

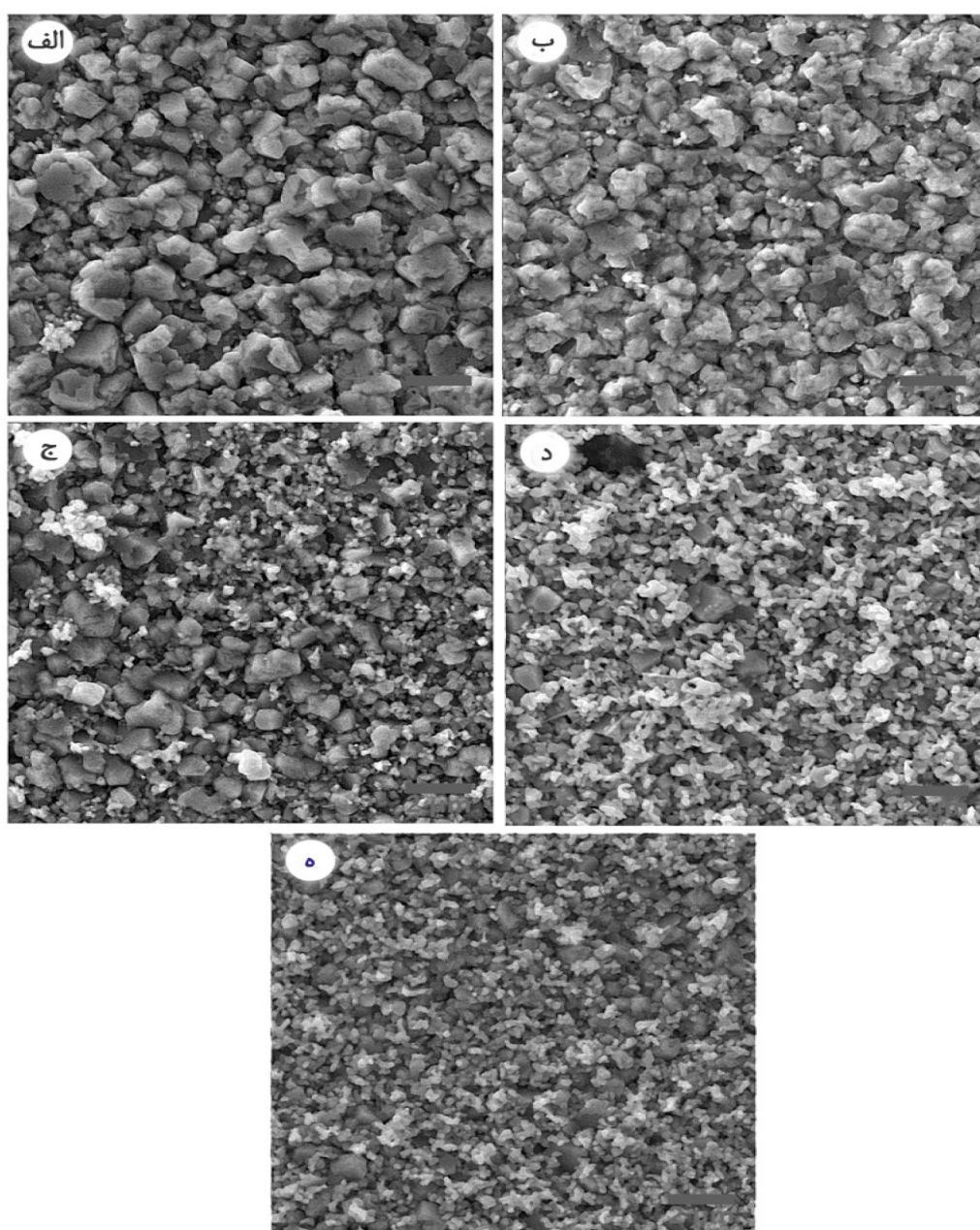


شکل ۱- ارتباط بین درصد نیکل در پوشش و چگالی جریان پوشش‌دهی در دماهای مختلف حمام

۳-۳- اندازه‌گیری سختی

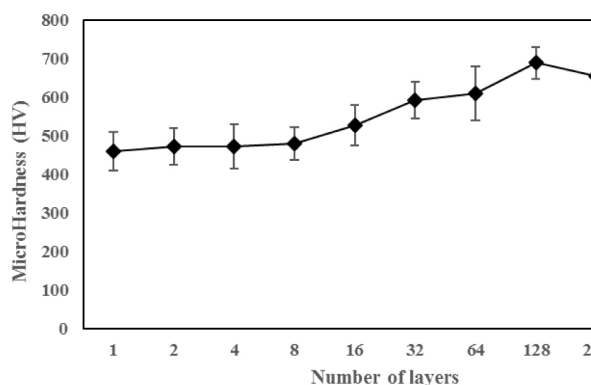
شکل ۴ سختی پوشش تک لایه و چند لایه‌ها را با هم مقایسه می‌کند. سختی پوشش تک لایه در حدود همان مقادیری ست که توسط دیگر محققان گزارش شده است [۵۰ و ۵۱]. مشاهده می‌شود که افزایش تعداد لایه‌ها تا ۱۲۸ لایه سختی را بهبود می‌بخشد و پس از آن مجدداً سختی رو به کاهش می‌گذارد. البته تعداد کم لایه‌ها در افزایش سختی چندان موثر نیست. عموماً این افزایش سختی به متوقف شدن نابجایی‌ها در سطح جدایش لایه‌ها نسبت داده می‌شود.

داده می‌شود. از طرف دیگر، زبری سطح معمول به اندازه دانه و مورفولوژی ارتباط داده می‌شود. لذا کاهش زبری سطح را می‌توان چنین توضیح داد که در حین جوانه‌زنی لایه بعدی، نقایص لایه قبلی به‌عنوان نقاط مرجع جوانه‌زنی عمل می‌کند. بنابراین نقاط جوانه‌زنی بیشتری در دسترس خواهد بود و مورفولوژی ریزتر و زبری سطح کمتری نتیجه می‌داد [۴۶ و ۴۷]. عامل موثر دیگر در کاهش زبری سطح این است که با افزایش تعداد لایه‌ها زمان رشد کریستالیت‌های هر لایه کاهش می‌یابد و در نتیجه مورفولوژی ریزتر خواهد شد.



شکل ۲ - تأثیر تعداد لایه‌ها بر مورفولوژی سطح: (الف) $n = 2$ ، (ب) $n = 32$ ، (ج) $n = 64$ ، (د) $n = 128$ و (ه) $n = 256$. دمای حمام برابر 45°C و نسبت جریان‌ها برابر با ۵. روند ریز شدن مورفولوژی با افزایش لایه‌ها قابل مشاهده است

به خوردگی متوقف می‌شود. آنالیز شیب تغییرات چگالی جریان خوردگی بر حسب i_p / i_c در تعداد مختلف لایه‌ها نشان داد که روند کاهشی چگالی جریان خوردگی در چند لایه‌های با تعداد لایه بیشتر، شدیدتر است. بهبود در مقاومت به خوردگی با افزایش نسبت i_p / i_c می‌تواند به افزایش تفاوت در ترکیب شیمیایی لایه‌ها و ایجاد مرزهای جدایش با تفاوت ترکیب شدیدتر نسبت داده شود که در نتیجه‌ی آن، خواص مانعی چند لایه تشدید می‌شود. از طرف دیگر، با بررسی روند تغییرات چگالی جریان خوردگی بر حسب تعداد لایه‌ها متوجه می‌شویم که با افزایش تعداد لایه‌ها، در مراحل اولیه، چگالی جریان خوردگی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. با این حال این روند کاهشی تا تعداد مشخصی لایه ادامه می‌یابد و پس از آن چگالی جریان خوردگی مجدداً افزایش می‌یابد و به چگالی جریان خوردگی تک لایه نزدیک می‌شود. این روند برای تمامی i_p / i_c ها صادق می‌باشد. به نظر می‌رسد که علاوه بر مکانیزم‌های یاد شده در خصوص بهبود مقاومت به خوردگی چند لایه‌ها که در منابع ذکر شده است (کاهش ترک‌ها و حفرات [۱۶-۱۳])، تغییر مکانیزم پیشرفت خوردگی از حالت عمقی به عرضی [۱۴، ۱۷ و ۲۲] و اصلاح محصولات خوردگی [۱۰])، در پژوهش حاضر کاهش زبری سطح نیز عامل موثری بوده است. این که زبری‌های سطح، محل جوانه‌زنی و آغاز خوردگی است نکته‌ای است که به‌طور کلی پذیرفته شده است. کاهش مقاومت به خوردگی بعد از تعداد لایه‌های بهینه، شبیه به آنچه در مورد سختی سطحی گفته شد، می‌تواند به عدم تشکیل کامل لایه‌ها مرتبط باشد [۱۳-۱۱]. بر اساس مدل ارائه شده، جهت بیشینه ساختن مقاومت به خوردگی تعداد لایه‌ها باید حدود ۲۰۰ (در ضخامت کل ۲۰ μm) و نسبت i_p / i_c باید بیش از ۴ باشد. در چنین حالتی چگالی جریان خوردگی به کمتر از ۵ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ می‌رسد که در حدود نتایج بدست آمده برای چند لایه‌های پوشش داده شده توسط جریان‌های مثلی و با حمام‌هایی متفاوت است [۱۱، ۱۳].

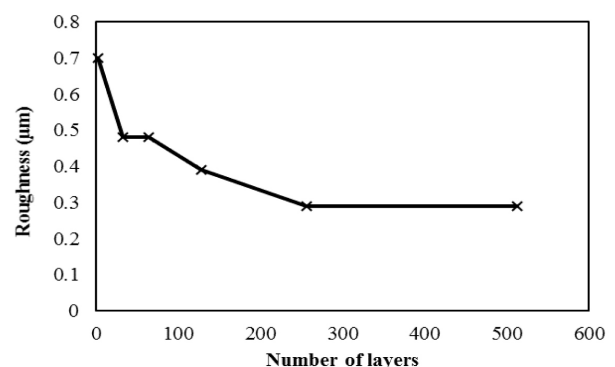


شکل ۸ - تغییرات سختی با تعداد لایه‌ها در چندلایه‌های Zn/Ni

به عبارت دیگر سطوح جدایش (همانند نقشی که مرزخانه‌ها دارند) به عنوان مانعی در حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند [۵۲]. جزئیات استحکام‌دهی در چند لایه‌ها بر اساس مکانیزم‌های هال - پیچ [۵۳] و [۵۴] و مدل کوهرلر [۵۵] در منابع شرح داده شده است. کاهش سختی در تعداد لایه‌های بیشتر می‌تواند به عدم تشکیل کامل لایه مربوط باشد و نیز این که هر چه سرعت تغییر دادن چگالی جریان به منظور افزایش تعداد لایه‌ها بیشتر می‌شود، زمان کمتری برای تغییر غلظت یون‌ها در محلول و در سطح الکتروود کاتد وجود دارد و لذا تغییر ترکیب کم‌تری در لایه‌ها اتفاق می‌افتد. بنابراین ترکیب چند لایه‌ها به سمت تک لایه شدن تغییر می‌یابد [۱۱-۱۳]. نکته حائز اهمیت دیگر این است که با کاهش ضخامت لایه‌ها سهم آخرین لایه در سختی سطحی کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر خواص سختی چند لایه کمتر متأثر از خواص سختی لایه آخر خواهد بود و نقش لایه‌های زیرین پررنگتر می‌شود.

۳-۴ - تاثیر تعداد لایه و چگالی جریان‌های پوشش‌دهی بر روی مقاومت به خوردگی

جدول ۲ ماتریس کل آزمون‌های طراحی شده بر اساس CCD و هم‌چنین پاسخ سیستم را به نمایش می‌گذارد. مدل ارائه شده جهت ارتباط بین پاسخ (چگالی جریان خوردگی چند لایه‌ها) و عوامل موثر (تعداد لایه‌ها n و نسبت چگالی‌های جریان رسوب‌دهی i_p / i_c) به صورت گرافیکی در شکل ۵ رسم شده است. هم‌چنین OCP چند لایه‌ها و تک لایه‌ها به ترتیب در جدول ۲ و ۳ خلاصه شده‌اند. این مدل نشان می‌دهد که تعداد لایه‌ها تاثیر زیادی روی مقاومت به خوردگی چند لایه‌ها دارد. این تاثیر در مقایسه با تاثیر نسبت i_p / i_c رفتار پیچیده‌تری دارد. به‌طور عمومی چگالی جریانی خوردگی روند کاهشی با افزایش i_p / i_c دارد. به عبارت دیگر هر چه که اختلاف دو جریان پوشش‌دهی بیشتر می‌شود مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد و وقتی این نسبت از عدد ۴ می‌گذرد بهبود مقاومت



شکل ۹ - تغییرات زبری سطح با تعداد لایه‌ها در چندلایه‌های Zn/Ni

جدول ۲ - جزییات طراحی آزمایشات و پاسخ سیستم (چگالی جریان خوردگی)

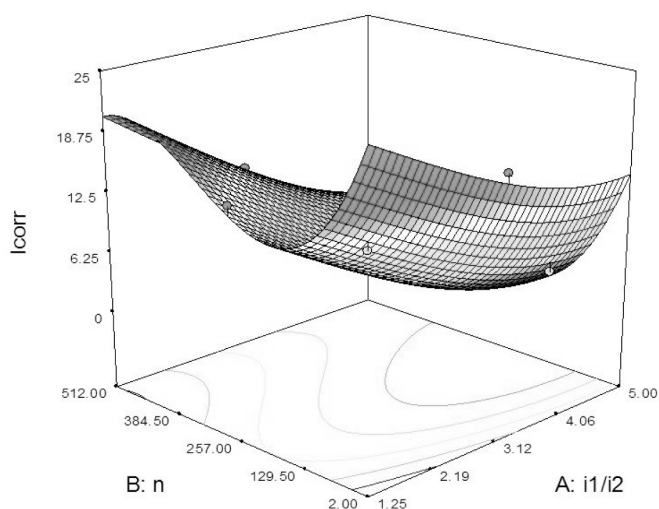
شماره آزمون	i_1/i_2	i_1	i_2	N	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل مدار باز (E vs. SCE)
۱	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۲۵۷	۵/۸۲	-۰/۸۴
۲	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۵۱۲	۱۱/۳۵	-۰/۸۴
۳	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۲۵۷	۵/۲۳	-۰/۸۵
۴	۱/۲۵	۱/۲۵	۱۰	۲۵۷	۱۵/۳۲	-۰/۸۲
۵	۵/۰۰	۵/۰۰	۱۰	۲۵۷	۲/۳۰	-۰/۸۹
۶	۱/۸۰	۱۸	۱۰	۷۶	۱۲/۷۴	-۰/۸۴
۷	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۲۵۷	۵/۱۲	-۰/۸۴
۸	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۲۵۷	۶/۲۰	-۰/۸۵
۹	۴/۴۵	۴/۴۵	۱۰	۷۶	۴/۲۶	-۰/۸۳
۱۰	۴/۴۵	۴/۴۵	۱۰	۴۳۸	۵/۵۰	-۰/۸۹
۱۱	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۲	۱۸/۵۰	-۰/۸۲
۱۲	۳/۱۳	۳/۱۳	۱۰	۲۵۷	۵/۱۸	-۰/۸۴
۱۳	۱/۸۰	۱۸	۱۰	۴۳۸	۱۶/۶۶	-۰/۸۳

جدول ۳ - پتانسیل مدار باز و درصد نیکل پوشش‌های تک لایه برحسب چگالی جریان پوشش‌دهی

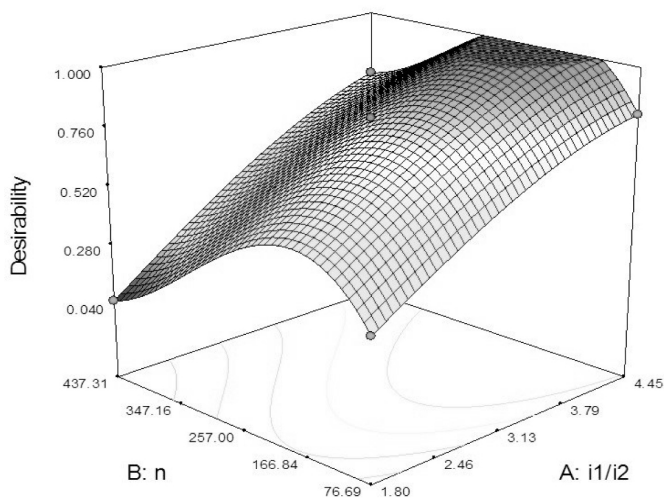
پتانسیل مدار باز (mV vs. SCE)	(%) درصد نیکل	چگالی جریان خوردگی (mA/cm^2)
-۰/۹۶	۷	۵۰
-۰/۹۴	۸	۴۴/۵
-۰/۹۰	۱۰	۳۱/۳
-۰/۸۶	۱۴	۱۵
-۰/۸۲	۱۶	۱۲/۵
-۰/۸۰	۱۷	۱۰

از مقدار ذکر شده بودند که نشان از آن دارد که OCP پوشش چند لایه متأثر از لایه یا لایه‌های زیرین است. محیط خورنده از طریق نقایص سطحی به لایه‌های زیرین نفوذ می‌کند که باعث ایجاد پتانسیل مختلط می‌شود. این پتانسیل متأثر از تعداد و اندازه نقایص سطحی و هم‌چنین ضخامت و ترکیب لایه‌هاست. برآیند این عوامل باعث شده است که OCP تمام چند لایه‌ها در حدود -0.85 Vs. SCE باشد که مثبت‌تر از مطالعات قبلی می‌باشد [۱۱-۱۳] و به درصد بالاتر Ni در چند لایه‌های پژوهش حاضر در قیاس با پژوهش‌های قبلی مربوط می‌شود. با توجه به این پتانسیل می‌توان نتیجه گرفت که چند لایه‌های به دست آمده نسبت به فولاد حالت فدا شونده دارند.

شکل ۶ نموداری است که شرایط مطلوب فرایند را نشان می‌دهد. شرایط مطلوب، کم‌ترین میزان چگالی جریان خوردگی تعریف گردید و به صورت کمی با عددی بین ۰ و ۱ نمایش داده شد. اگر چه گفته می‌شود که درصد بالاتر Ni مقاومت به خوردگی آلیاژ Zn-Ni را بهبود می‌بخشد، درصد نیکل چند لایه با کم‌ترین چگالی جریان خوردگی از درصد نیکل نمونه‌های تک لایه به خصوص نمونه پوشش داده شده در چگالی جریان 10 mA/cm^2 (که بیشترین درصد نیکل را دارد) کم‌تر بود. آخرین لایه تمام چند لایه‌ها در جریان 10 mA/cm^2 پوشش داده شده بود که حاوی ۱۷٪ Ni است. OCP چنین پوششی حدود mV Vs. SCE است. با این حال OCP چند لایه‌ها همگی منفی‌تر



شکل ۵- مدل گرافیکی چگالی جریان خوردگی چند لایه Zn/Ni بر حسب نسبت جریان‌های پوشش دهی i_1 / i_2 و تعداد لایه‌ها n

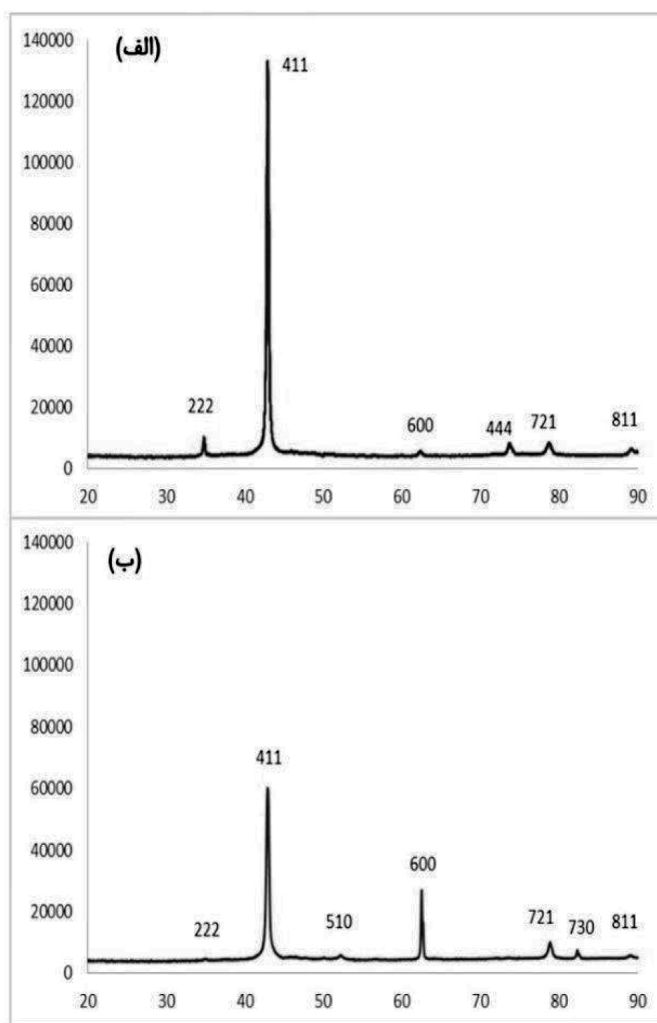


شکل ۶- تغییرات شرایط مطلوب (که مطابق تعریف حداقل چگالی جریان خوردگی پوشش چند لایه در نظر گرفته شد) بر حسب نسبت چگالی جریان‌های پوشش دهی i_1 / i_2 و تعداد لایه‌ها n

۳-۵ - مطالعات ساختاری

شکل ۷ الگوی پراش اشعه X تک لایه‌های پوشش داده شده در جریان‌های ۱ و ۵ mA/cm^۲ را نشان می‌دهد. یک پیک قوی (۴۱۱) دیده می‌شود که مربوط به جهت رشد مرجع است و بقیه پیک‌ها ضعیف‌تر هستند. با آنکه در صد Ni این دو پوشش متفاوت هستند الگوی پراش هر دو مربوط به فاز بین فلزی γ (Ni_۳Zn_{۱۱}) می‌باشد. ظهور فاز گاما (به صورت تک فاز یا همراه با فازهای دیگر مثل δ یا η) برای آلیاژهای Zn حاوی ۷ تا ۱۹ درصد نیکل گزارش شده و گفته می‌شود که مقاومت به خوردگی بالاتری در قیاس با دیگر فازها دارد [۲، ۶۰-۵۶]. ساختار فازی آلیاژهای Zn-Ni رسوب داده شده از طریق الکتروشیمیایی، بحث‌ها و تناقضات زیادی همراه داشته است. اثبات شده است که فازهای رسوب داده شده به طرق الکتروشیمیایی در تعادل ترمودینامیکی نیستند [۶۱ و ۶۲] و ساختار فازی این پوشش‌ها نه فقط به درصد نیکل بلکه به شرایط رسوب‌دهی

از قبیل چگالی جریان بستگی دارد [۵۸]. از نظر ترمودینامیکی، فاز γ تنها در درصد‌های نیکل بیشتر از ۱۲/۵٪ ظاهر می‌شود. بنابراین آلیاژ پوشش داده شده در جریان ۵ mA/cm^۲ (حاوی ۷٪ نیکل) یک آلیاژ غیر تعادلی می‌باشد. فنک و همکاران [۵۷] و هم چنین هلموتز و همکاران [۶۱] حضور فاز γ و η را در آلیاژهای حاوی ۶/۵ تا ۱۲ درصد نیکل گزارش کرده‌اند. ولی در پژوهش حاضر صرفاً فاز γ مشاهده گردید. نکته دیگری که باید توجه نمود این است که لایه پوشش داده شده در جریان ۵ mA/cm^۲، کریستال‌های ریزتر (۳۱nm) در قیاس با لایه‌ای که در جریان ۱ mA/cm^۲ (۵۳nm) پوشش داده شده بود داشت. کریستال‌های ریز در چگالی جریان‌های بالاتر و درصد Zn بالاتر قبلاً گزارش شده است [۵۶]. می‌توان نتیجه گرفت که اگر چه ساختار فازی لایه‌ها یکی است، عامل ایجاد سطح جدایش بین لایه‌ها، تفاوت در ترکیب و تفاوت در اندازه کریستالیت‌ها است.



شکل ۷ - الگوی پراش اشعه ایکس آلیاژهای Zn-Ni پوشش داده شده در چگالی جریان‌های (الف) ۱ mA/cm^۲ و (ب) ۵ mA/cm^۲

نتیجه‌گیری

- (۱) افزایش دما و کاهش چگالی جریان رسوب‌دهی، درصد نیکل را در پوشش افزایش داد.
- (۲) دمای حمام برابر با 45°C برای رسوب‌دهی لایه‌های Zn/Ni با بیشینه مقاومت به خوردگی و هم‌چنین با لایه‌هایی که هر دو نسبت به فولاد فدا شونده هستند مناسب بود.
- (۳) افزایش تعداد لایه‌ها باعث ریز شدن مورفولوژی گردید. هم‌چنین زبری سطح به کم‌تر از نصف کاهش پیدا کرد.
- (۴) بهبود مقاومت به خوردگی چند لایه‌های Zn/Ni با افزایش نسبت i_p / i_r در تعداد لایه‌های بالاتر نمود و شدت بیشتری داشت. هم‌چنین با عبور این نسبت از ۴، روند بهبود مقاومت به خوردگی متوقف گردید.
- (۵) نیکل موجود در چند لایه بهینه شده از نظر مقاومت به خوردگی، از درصد نیکل موجود در تک لایه با بیشینه مقاومت به خوردگی کم‌تر بود. به عبارت دیگر اثر چند لایه سازی آلیاژ اثر افزایش درصد نیکل در بهبود مقاومت به خوردگی بیشتر بود.
- (۶) لایه‌های زیرین نقش مهمی در تعیین پتانسیل مدار باز پوشش‌های چند لایه Zn/Ni داشت.
- (۷) اگرچه ساختار فازی لایه‌ها یکی بودند ولی تفاوت درصد نیکل و تفاوت در اندازه کریستالیت‌ها، سطح جدایش لایه‌ها را ایجاد می‌کرد.

مراجع

- [1] B. Bahadormanesh, M. Ghorbani, Electrodeposition of Zn–Ni–P compositionally modulated multilayer coatings: An attempt to deposit Ni–P and Zn–Ni alloys from a single bath, *Electrochem commun.* Vol. 81, 2017, pp. 93-96.
- [2] T.V. Byk, T.V. Gaevskay, L.S. Tsybul'skaya, Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 202, 2008, pp. 5817–5823.
- [3] A. El-Sayed, H. S. Mohran, H. M. Abd El-Lateef Effect of minor nickel alloying with zinc on the electrochemical and corrosion behavior of zinc in alkaline solution, *J. Power Sources* Vol. 195, 2010, pp. 6924–6936.
- [4] X. Qiao, H. Li, W. Zhao, D. Li, Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings, *Electrochim. Acta* Vol. 89, 2013, pp. 771–777.
- [5] S.H. Mosavat, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn–Ni alloy coatings, *Corros. Sci.* Vol. 59, 2012, pp. 81–87.
- [6] G.A. G. Pedroza, C.A.C. de Souza, I.A. Carlos, L.R.P. de Andrade Lima, Evaluation of the effect of deposition bath glycerol content on zinc–nickel electrodeposits on carbon steel, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 206, 2015, pp. 2927–2932.
- [7] I. Ivanov, I. Kirilov, Corrosion resistance of compositionally modulated multilayered Zn–Ni alloys deposited from a single bath, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 33, 2003, pp. 239–244.
- [8] S. Rashmi, L. Elias, A. Chitharanjan Hegde, Multilayered Zn–Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel, *Eng. Sci. Tech, Int. J.* Vol. 20, 2017, pp. 1227-1232.
- [9] M. Rahsepar, M.E. Bahrololoom, Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* Vol. 51, 2009, pp. 2537–2543.
- [10] S. Yogesha, A. C. Hegde, Development of Composition Modulated Multilayer Alloy Coatings and their Corrosion Behavior, *J. Met, Mater Miner.* Vol. 21, 2011, pp. 83-92.
- [11] P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, Development of compositionally modulated multilayer Zn–Ni deposits as replacement for cadmium, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 201, 2007, pp. 7896–7904.

- [12] R. S. Bhat, A. C. Hegde, Development of Nano-Structured Cyclic Multilayer Zn–Ni Alloy Coatings Using Triangular Current Pulses, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* Vol. 47, 2011, pp. 112–119.
- [13] J. Fei, G.D. Wilcox, Electrodeposition of zinc–nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 200, 2006, pp. 3533–3539.
- [14] K. Venkatakrishna, A. C. Hegde, Electrolytic preparation of cyclic multilayer Zn–Ni alloy coating using switching cathode current densities, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 40, 2010, pp. 2051–2059.
- [15] A. Maciej, G. Nawrat, W. Simka, J. Piotrowski, Formation of compositionally modulated Zn–Ni alloy coatings on steel, *Mater. Chem. Phys.* Vol. 132, 2012, pp. 1095–1102.
- [16] F. Jing-yin, L. Guo-zheng, X. Wen-li, W. Wei-kang, Surface Modification with Zinc and Zn–Ni Alloy Compositionally Modulated Multilayer Coatings, *J. Iron Steel Res.* Vol. 13, 2006, pp. 61–67.
- [17] I. Kirilova, I. Ivanov, St. Rashkov, Anodic behaviour of composition modulated Zn–Co multilayers electrodeposited from single and dual baths, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 28, 1998, pp. 1359–1363.
- [18] V. Thangaraj, N. Eliaz, A. Chitharanjan Hegde, Corrosion behavior of composition modulated multilayer Zn–Co electrodeposits produced using a single-bath technique, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 39, 2009, pp. 339–345.
- [19] F. Jingyin, L. Guozheng, X. Wenli, LIU Jianghong, Corrosion Performance of Zinc and Zinc-cobalt Alloy Compositionally Modulated Multilayer (CMM) Coatings, *J. Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.* Vol. 21, 2006, pp. 40–44.
- [20] M. E. Bahrololoom, D. R. Gabe and G. D. Wilcox, Development of a Bath for Electrodeposition of Zinc-Cobalt Compositionally Modulated Alloy Multilayered Coatings, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 150, 2003, pp. C144–C151.
- [21] F. Jingyin, L. Guozheng, X. Wenli, Electrodeposition of compositionally modulated alloy Zinc-Cobalt multilayer coatings, *Chinese J. Chem. Eng.* Vol. 13, 2005, pp. 259–265.
- [22] K. Venkatakrishna, A. Chitharanjan Hegde, Composition Modulated Multilayer Zn–Fe Alloy Coatings on Mild Steel for Better Corrosion Resistance, *Mater. Manuf. Processes* Vol. 26, 2011, pp. 29–36.
- [23] M. Rahsepar, M. E. Bahrololoom, Corrosion resistance of Ni/Zn–Fe/Zn and Ni/Zn/Zn–Fe compositionally modulated multilayer coatings, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, Vol. 46, 2010, pp. 70–75.
- [24] R. S. Bhat, R. Udupa K, A. C. Hegde, Development of Layered Zn–Fe Coatings for Better Corrosion Protection, *J. Met, Mater Miner.* Vol. 20, 2011, pp. 43–51.
- [25] S. Yogesha, A. C. Hegde, Optimization of deposition conditions for development of high corrosion resistant Zn–Fe multilayer coatings, *J. Mater. Process. Technol.* Vol. 211, 2011, pp. 1409–1415.
- [26] M. Rahsepar, M.E. Bahrololoom, Study of surface roughness and corrosion performance of Ni/Zn–Fe and Zn–Fe/Ni compositionally modulated multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 204, 2009, pp. 580–585.
- [27] D. T. Schwartz, P. Stroeve, B. G. Higgins, Multilayered Alloys Induced by Fluctuating Flow, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 138, 1991, pp. 53C–56C.
- [28] S. D. Leith, D. T. Schwartz, Flow-Induced Composition Modulated Ni–Fe Thin Films with Nanometer-Scale Wavelengths, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 146, 1996, pp. 873–878.
- [29] D. T. Schwartz, P. Stroeve, B. G. Higgins, Electrodeposition of Composition-Modulated Alloys in Fluctuating Flow Field, *J. Am. Inst. Chem. Eng.* Vol. 35, 1989, pp. 1315–1327.

- [30] S. Roy, Electrochemical Fabrication of Nanostructured, Compositionally Modulated Metal Multilayers (CMMMs), P. Schmuki, S. Virtanen (Eds.) *Electrochemistry at the Nanoscale*, Springer, New York, 2009, pp. 349-376.
- [31] P. Leisner, C.B. Nielsen, P.T. Tang, T.C. Dorge, P. Moller, Methods for electrodepositing composition-modulated alloys, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 38, 1996, pp. 39-44.
- [32] G. D. Wilcox, Surface Modification with Compositionally Modulated Multilayer Coatings, *J. Corros. Sci. Eng.* Vol. 6, 2004, pp. 52-56.
- [33] L. Chalumeau, M. Wery, H.F. Ayedi, M.M. Chabouni, C. Leclere, Development of a new electroplating solution for electrodeposition of Au-Co alloys, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 201, 2006, pp. 1363-1372.
- [34] P.A. F. Pagnanelli, M. Bellagamba, G. Granata, E. Moscardini, P. G. Schiavi, L. Toro, Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: influence of the operating parameters on size distribution and morphology, *Electrochim. Acta* Vol. 155, 2015, pp. 228-235.
- [35] A. L. M. Oliveira, J. D. Costa, M. B. d. Sousa, J. J. N. Alves, A. R. N. Campos, R. A. Santana, S. Prasad, Studies on electrodeposition and characterization of the Ni-W-Fe alloys coatings, *J. Alloys Compd.* Vol. 619, 2015, pp. 697-703.
- [36] M.I. Coskun, I. H. Karahan, Y. Yucel, Optimized Electrodeposition Concentrations for Hydroxyapatite Coatings on CoCrMo biomedical alloys by computational techniques, *Electrochim. Acta* Vol. 150, 2014, pp. 46-54.
- [37] L.V. Azaroff, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [38] B. Bahadormanesh, A. Dolati, The kinetics of Ni-Co/SiC composite coating electrodeposition, *J. Alloys Compd.* Vol. 504, 2010, pp. 514-518.
- [39] A. El Hajjami, M.P. Gigandet, M. De Petris-Wery, J.C. Catonne, J.J. Duprat, L. Thiery, F. Raulin, N. Pommier, B. Starck, P. Remy, Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 254, 2007, pp. 480-489.
- [40] F. Elkhatabi, M. Benballa, M. Sarret, C. Mueller, Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn±Ni alloys, *Electrochim. Acta* 44, Vol. 44, 1999, pp. 1645-1653.
- [41] G. Barcelo, J. Garcia, M. Sarret, C. Muller, Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 24, 1994, pp. 1249-1255.
- [42] R. Fratesi, G. Roventi, Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH₄Cl, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 22, 1992, pp. 657-662.
- [43] X. Qiao, H. Li, W. Zhao, D. Li, Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings, *Electrochim. Acta* Vol. 89, 2012, pp. 771-777.
- [44] K. R. Baldwin, M. J. Robinson, C. J. E. Smith, The Corrosion Resistance of Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings, *Corros. Sci.* Vol. 35, 1993, pp. 1267-1272.
- [45] M. Gavrila, J.P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J.M. Cuntz, Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings electrodeposited on steel, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 123, 2000, pp. 164-172.
- [46] L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P.L. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi, Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 22, 1992, pp. 247-254.

- [47] S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, M.H. Shariat, Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 257, 2011, pp. 8311– 8316.
- [48] Conceição A. M. Dutra, José W. J. Silva, Roberto Z. Nakazato, Corrosion Resistance of Zn and Zn-Ni Electrodeposits: Morphological Characterization and Phases Identification, *Mater. Sci. Appl.* Vol. 4, 2013, pp. 644-648.
- [49] I. Brooks and U. Erb, Hardness of Electrodeposited Microcrystalline and Nanocrystalline γ -Phase Zn-Ni Alloys, *Scripta mater.* Vol. 44, 2001, pp. 853–858.
- [50] A.M. Alfantazi, U. Erb, Microhardness and thermal stability of pulse-plated Zn-Ni alloy coatings, *Mater. Sci. Eng.* Vol. A212, 1996, pp. 123-129.
- [51] W. Wang, R. N. Singh, Influence of the microstructure on the mechanical properties of Ni/Sn multilayered composites, *Mater. Sci. Eng.* Vol. A271, 1999, pp. 306–314.
- [52] E.O. Hall, The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 64B (1951).
- [53] N.J. Petch, The Cleavage Strength of Polycrystals, *J. Iron Steel Inst.* Vol. 174, 1953, pp. 25-28.
- [54] J.S. Koehler, Attempt to Design a Strong Solid, *Phys. Rev. B* 2, 1970, pp. 547-551.
- [55] Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An, Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 270, 2015, pp. 47–56.
- [56] K.R. Sriraman, H.W. Strauss, S. Brahimi, 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 Int.* Vol. 56, 2012, pp. 107–120.
- [57] A. Conde, M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel, *Corros. Sci.* Vol. 53, 2011, pp. 1489–1497.
- [58] M.M. Abou-Krishna, Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 252, 2005, pp. 1035–1048.
- [59] A. Levesque, S. Chouchane, J. Douglade, R. Rehamnia, J.-P. Chopart, Effect of natural and magnetic convections on the structure of electrodeposited zinc–nickel alloy, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 255, 2009, pp. 8048–8053.
- [60] Bruet-Hotellaz, J. P. Bonino, A. Rousset, Marolleau, E. Chauveau, Structure of zinc–nickel alloy electrodeposits, *J. Mater. Sci.* Vol. 34, 1999, pp. 881– 886.
- [61] C. Bories, J-P. Bonino, A. Rousset, Structure and thermal stability of zinc±nickel electrodeposits, *J. Appl. Electrochem.* Vol. 29, 1999, pp. 1045- 1051.