

بررسی خواص پوشش آلیاژی روی- نیکل ایجاد شده بر سطح فولاد کم کربن توسط روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی ((Plasma Electrolytic Saturation (PES)

فریبا مومنی^{۱*}، دکتر سید محمد موسوی خوئی^۲

^۱ کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت فلزات، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران
^۲ دانشیار، عضو هیئت علمی دانشگاه امیرکبیر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران

* نویسنده مسئول: fariba.momeni.85@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۲۵

چکیده

هدف از انجام این تحقیق ایجاد پوشش آلیاژی روی - نیکل بر روی فولاد کم کربن St12 به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی به منظور بهبود خواص سطحی و خوردگی فولاد می‌باشد. حمام الکترولیت با استفاده از محلول آبی سولفات روی و سولفات نیکل با نسبت درصد وزنی ۶۵ به ۳۵ درصد ساخته شد. نمونه کاری مورد نظر به کاتد یک منبع ولتاژ قوی با دو جریان مستقیم و مستقیم پالسی متصل شده و در داخل الکترولیت مربوطه قرار گرفت. بررسی مورفولوژی و ترکیب سطح پوشش، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) انجام گردید که نتایج حاکی از تشکیل پوشش آلیاژی $NiZn_8$ بر سطح فولاد و ایجاد یک مورفولوژی منحصر به فرد می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد پوشش ایجاد شده از طریق جریان پالسی در مقایسه با جریان مستقیم از ضخامت کمتر و مورفولوژی منظم‌تری برخوردار است. این امر با توجه به دو پدیده انحلال بیشتر و عدم تشکیل پوشش در زمان قطع جریان توجیه و تفسیر می‌گردد. همچنین نتایج حاصل از زبری سنج نشان داد پوشش حاصل از جریان پالسی، زبری کمتری را در مقایسه با پوشش ایجاد شده از طریق جریان مستقیم داشته و این زبری با افزایش فرکانس پالسی از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز افزایش می‌یابد. رفتار خوردگی این پوشش به وسیله روشهای پلاریزاسیون تافلی در محلول کلرید سدیم (NaCl) ۳/۵ درصد وزنی نشان داد که این تغییر ترکیب در سطح فولاد باعث بهبود خواص خوردگی فولاد می‌شود. پتانسیل پوشش آلیاژی روی نیکل به دلیل حضور عنصر نیکل دارای مقاومت به خوردگی کمتری در مقایسه با پوشش فلزی روی خالص بوده و سبب حفاظت فولاد پایه از طریق خوردگی گالوانیک می‌شود.

کلمات کلیدی: پوشش آلیاژی روی-نیکل، پلاسمای الکترولیتی کاتدی، جریان پالسی، پلاریزاسیون، مقاومت خوردگی؛

Evaluation of properties of the Zn-Ni alloy coating on the surface of low carbon steel specimens by plasma electrolyte saturation

F. Momeni ^{1*}, M. Mousavi Khoei ²

¹ Fariba momeni Master of corrosion of Amirkabir university of technology.

² Mohammad Mousavi Khoei and Department of mavad Engineering Amirkabir University of Technology.

* Corresponding Author: fariba.momeni.85@gmail.com

Submission: 2015, 06, 16 Acceptance: 2016, 05, 14

Abstract

The purpose of this work is formation of the Zn-Ni alloy coating on the st12 low carbon steel specimens by plasma electrolyte saturation method in order to improve surface and corrosion properties. Electrolyte bath consisted of sulphate aqueous solution and magnesium sulphate by 35-65 ratios. Working specimens was connected to the high voltage source with direct current and and pulsed direct then was immersed in corresponding electrolyte. The morphology and composition of the coated surface was investigated by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that NiZn8 alloy coating has been formed on the specimen's surface with unique morphology. Results show Coatings generated by pulse current are thinner than Coatings generated by direct current and have more regular morphology. This phenomenon is due to the higher solubility and the absence of coating formation in the cutout time. The results of roughness showed coating of the pulsed, lower roughness compared to coating generated by direct current, and the pulse frequency of 100 to 1000 Hz with increasing roughness increases. Corrosion behavior of the coating was investigated by linear polarization tests in %3.5 Wt NaCl solution. The results showed that corrosion behavior improved due to surface composition changes. Because of the existence of magnesium in Ni-Zn Alloy coating, the coating potential was lower than pure zinc coating potential, therefore alloy coating protect steel surface through galvanic corrosion.

Keywords: Ni-Zn alloy coating, cathodic electrolyte plasma, Pulse Current, polarization, corrosion resistance;

۱- مقدمه

پوشش فلزی روی در قطعات خودرو عمدتاً به صورت پوشش دهی الکتریکی ایجاد می‌شود. فلز روی توسط مکانیزم فداشوندگی بدلیل تمایل شیمیایی بیشتر به ترکیب با اکسیژن، اکسید شده و رسوب محصولات خوردگی روی، از ادامه خوردگی فولاد جلوگیری می‌کند. پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل، از لحاظ مقاومت به خوردگی در صدر پوشش‌های آلیاژی روی هستند. تشکیل فازگاما با ساختار هگزاگونال و دانه بندی مثلث القاعده از عمده‌ترین دلایل افزایش مقاومت به خوردگی این آلیاژها بیان شده است [۱]. از ویژگی‌های مهم این نوع پوشش قابلیت شکل‌پذیری قطعه فولادی پوشش داده شده است؛ به همین دلیل در پوشش دهی قطعاتی مانند اتصالات پیچ و مهره، قطعات سیستم ترمز و سیستم سوخت‌رسانی بکار می‌رود. پوشش دهی الکتریکی فلز روی به عنوان یکی از روش‌های پوشش دهی فلز روی بر قطعات فولادی در کنار روش‌های دیگر، نظیر گالوانیزه غوطه وری گرم، سال هاست که شناخته شده و مورد استفاده قرار گرفته است [۲]. برخی محدودیت‌ها در خواص و عملکرد این پوشش‌ها نظیر مقاومت به خوردگی، سختی، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر محیط‌های شیمیایی خاص، باعث معرفی و بکارگیری آلیاژهای روی، بویژه با عناصر فلزی نظیر آهن، کبالت و نیکل از دودده پیش شده است [۳]. در این پژوهش، ایجاد پوشش آلیاژی روی - نیکل از طریق روش جدید پلاسمای الکترولیتی کاتدی انجام گرفت. پروسه‌ی پلاسمای الکترولیتی (Electrolytic Plasma Processing (EPP)) ترکیبی از الکترولیز معمولی و فرآیند پلاسمای اتمسفری است [۴]. در طول منطقه پایداری پلاسمای قطعه کار توسط پوشش پیوسته گازی احاطه می‌شود. ولتاژ بالای بین الکترودها منجر به تمرکز یون‌های مثبت موجود در الکترولیت، تقریباً نزدیک کاتد و اغلب بر روی سطح حباب‌های گاز می‌شود که این امر خود نیز باعث ایجاد میدان الکتریکی قوی موضعی بین کاتد و بارهای مثبت می‌شود. قدرت میدان الکتریکی می‌تواند به 10^5 V/m یا بالاتر برسد [۵]. هنگامی که میدان الکتریکی به این مقدار زیاد رسید فضای گازی درون حباب یونیزه شده، تخلیه پلاسمای آغاز می‌شود. دو پدیده در اثر ترکیدن حباب بر روی سطح قطعه کار انتظار می‌رود. اولاً یون‌های مثبتی که در اطراف حباب جمع شده‌اند مستقیماً به طرف سطح کاتدی

شتاب می‌گیرند که ویژگی‌های آن را می‌توان همانند بهمنی از یون‌ها توصیف کرد. ثانیا هنگامی که حباب می‌ترکد انرژی ذخیره شده داخل لایه گاز آزاد شده و انرژی سینتیکی آن از لایه‌ی مایع به سطح قطعه کار منتقل می‌شود. این انرژی می‌تواند بسیار زیاد باشد، همانند ایجاد حباب در داخل یک مایع که دارای فشاری در گستره‌ی چندین هزار مگا پاسکال یا بیشتر است [۶]. یون‌هایی که باید رسوب داده شوند ابتدا از طریق حفره ایجاد شده توسط ترکیدن حباب شتاب داده می‌شوند و هم‌چنین به کمک انرژی سینتیکی به سطح کاتد حرکت نموده و بیش‌تر شتاب می‌گیرند که این امر باعث رسوب یون‌های فلزی موجود در داخل الکترولیت روی سطح قطعه کار می‌شود [۸]. حرکت یون‌ها در پلاسمای الکترولیتی اشباع عمدتاً از طریق شتاب یون از میان پلاسمای و انتقال یون‌های جذب شده روی حباب هنگام ترکیدن و فرو ریختن صورت می‌گیرد. بنابراین هر دوی این حالت‌های انتقال، لایه نفوذی مرزی را، که عموماً در فرآیندهای الکترو پلئینگ معمولی وجود دارد حذف می‌کنند [۸]. تکنیک پروسه‌ی پلاسمای الکترولیتی یک سیستم دینامیکی است که در آن الکترولیت در داخل رآکتور با سرعت بالا حرکت می‌کند که این سرعت بالای رآکتور منجر به انتقال سریع یون به لایه پلاسمای می‌شود [۹]. تورین و همکارانش انتقال هیدرودینامیکی یون از جسم به قطعه کار را در سیستم الکترولیتی پلاسمای گزارش کرده‌اند. ترکیب جریان هیدرودینامیک و مکانیزم‌های موثر انتقال یون در طول فرآیند پوشش دهی پلاسمای الکترولیتی اشباع منجر به سرعت بالای رسوب می‌شود [۱۰]. شرایط کاری و تجهیزات به کار رفته در روش‌های معمول پلاسمای باعث ایجاد محدودیت‌هایی می‌شود. از مهم‌ترین این محدودیت‌ها قیمت بالای تجهیزات است، اما در روش پلاسمای الکترولیتی، با استفاده از تجهیزات ارزان قیمت، راندمان بالاتری خواهیم داشت [۱۱].

۲- مواد و روش پژوهش

۲-۱- آماده‌سازی نمونه

در این تحقیق نمونه‌ها از جنس فولاد ساده کربنی (St12) همانند ترکیب شیمیایی جدول ۱ انتخاب شدند. این نمونه‌ها استوانه‌ای شکل، به قطر ۱۵ میلی‌متر و ارتفاع ۲۲ میلی‌متر بوده که طرف قاعده آن‌ها دو سوراخ به قطرهای ۸ و ۳٫۵ میلی‌متر

جدول ۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها

عنصر	Fe	Mo	Cu	Cr	S	P	Mn	Si	C
درصد وزنی	پایه	۰/۰۱	۰/۲۶	۰/۲۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۱/۱	۰/۳۵	۰/۱۵

۲-۲- آماده سازی الکترولیت

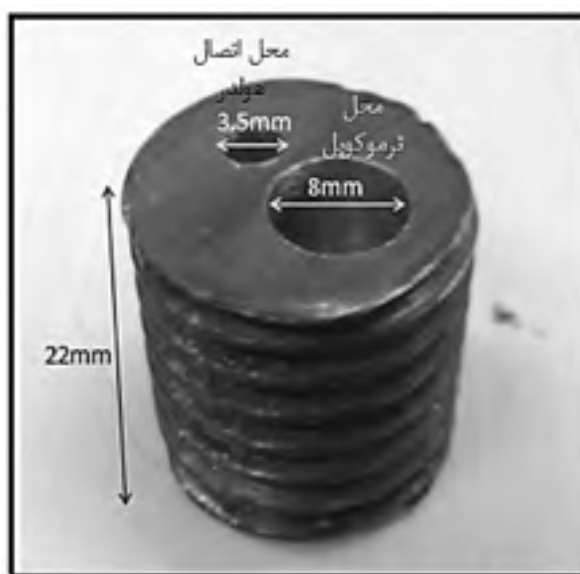
در طی هر فرآیند پلاسمای الکترولیتی، اغلب این یون‌های موجود در الکترولیت هستند که در نهایت بر روی سطح می‌نشینند. بنابراین باید نمکی برای محلول انتخاب شود که شامل تمام یون‌ها و عناصر لازم باشد. در این پژوهش، الکترولیت حاوی سولفات روی $(\text{ZnSO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و سولفات نیکل $(\text{NiSO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به نسبت درصد وزنی ۶۵ به ۳۵ درصد در یک بشر ۲ لیتری غوطه ور گردید. میزان سدیم کلراید به اندازه ۱۲ درصد کل سولفات روی مورد استفاده در طول آزمایش به الکترولیت مورد نظر اضافه شد. در این پژوهش ضمن ایجاد پوشش آلیاژی روی - نیکل با دوروش پلاسمای الکترولیتی کاتدی توسط جریان مستقیم و منقطع طبق شرایط ذکر شده در جدول ۲، تاثیر نوع جریان بر نتایج توپوگرافی، ترکیب شیمیایی، میزان ضخامت و رفتار خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها در زمان ثابت ۱۸۰ ثانیه و در محدوده ولتاژ کاری ۲۳۰ ولت و در دو فرکانس ۱۰۰ و ۱۰۰۰ هرتز با چرخه کاری ۲۵ درصد مورد آزمایش قرار گرفتند. هم‌چنین نمونه تحت ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت در زمان ۱۸۰ ثانیه توسط جریان مستقیم تحت پوشش‌دهی قرار گرفت. در جریان پالسی دو پارامتر زمان خاموشی جریان (t_{off}) و زمان روشنایی جریان (t_{on}) وجود داشت. استفاده از جریان پالسی امکان اعمال دانسیته جریان‌های بالاتر و دماهای بالاتر از حد معمول در فرایند پوشش‌دهی را فراهم می‌کرد. با تعیین مقدار زمان روشنایی و خاموشی از طریق فرکانس و چرخه کاری می‌توان منبع تغذیه را تنظیم نمود و فرایند ایجاد پوشش را با اعمال ولتاژ کاری مورد نظر انجام داد [۱۳]. ارتباط میان زمان روشنایی و خاموشی به وسیله چرخه کاری (Duty Cycle) (δ) و فرکانس (f) بر اساس روابط

$$\delta = \frac{t_{\text{on}}}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}} \quad \text{و} \quad f = \frac{1}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}} \quad \text{تعریف می‌گردد [۱۴].}$$

۲-۳- ارزیابی پوشش

برای بررسی و مشاهده مورفولوژی پوشش ایجاد شده از میکروسکپ الکترونی روبشی مدل XL ۳۰ استفاده شد. به این

و به فاصله ۳۰۰ میکرون نزدیک سطح مطابق شکل ۱ ایجاد شد. برای اندازه‌گیری دمای سطح نمونه، ترموکوپل در داخل سوراخ بزرگ تر قرار گرفت و به منظور عدم تاثیر جریان اعمالی بر روی نمونه‌ها در حین اندازه‌گیری دما، ترموکوپل توسط لوله سرامیکی از سطح فلز ایزوله شد. یک الکتروود به قطر ۴ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر جهت اتصال نمونه به نگهدارنده، در داخل سوراخ کوچکتر نمونه و سر دیگر الکتروود به کابل دستگاه پلاسمایی متصل می‌گردد.



شکل ۱- نمایی از شکل نمونه.

در این پژوهش نمونه نقش کاتد و آند از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و به شکل لوله‌ای به قطر ۱۰ سانتیمتر انتخاب شد. نسبت سطح آند به کاتد برابر ۶۰ بود که این نسبت باعث تمرکز دانسیته جریان بر سطح نمونه می‌شد. سطح مقطع نمونه‌ها قبل از انجام عملیات پوشش‌دهی به منظور ایجاد صافی سطح به وسیله سمباده و پولیش مکانیکی که دارای نمد و آلومینای ۰/۵ میکرون است پولیش شدند.

جدول ۲- شرایط تولید نمونه‌ها به منظور بررسی اثر فرکانس و نوع جریان، بر خواص پوشش آلیاژی روی - نیکل در الکترولیت سولفات روی و نیکل

منبع جریان	چرخه کاری	شماره نمونه	فرکانس (هرتز)	زمان روشن (ثانیه)	ولتاژ جرقه زنی (ولت)	ولتاژ کاری	زمان (ثانیه)	هدایت الکتریکی (میلی زیمنس)
جریان پالسی	۲۵	A1	۱۰۰	۰/۰۰۲۵	۱۹۵	۲۳۰	۱۸۰	۳۴
		A2	۱۰۰۰	۰/۰۰۰۲۵	۲۴۰	۲۳۰	۱۸۰	۳۴
جریان مستقیم	۱۰۰	B1	-	-	۹۵	۲۳۰	۱۸۰	۳۴

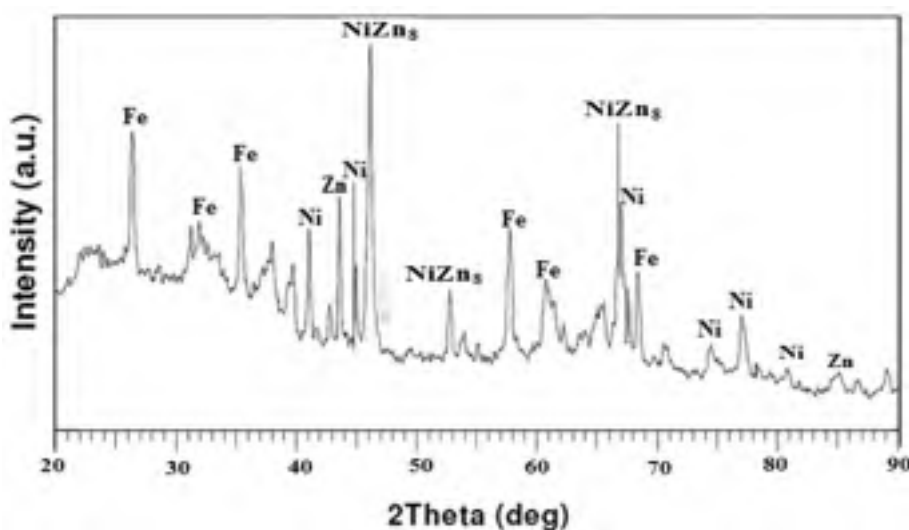
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج ارزیابی آنالیز ترکیبی سطح پوشش

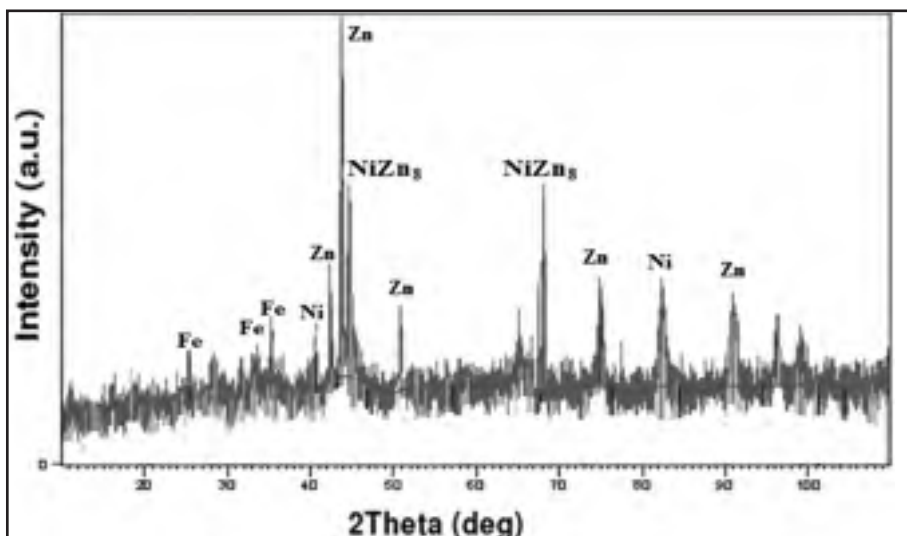
شکل ۲ و ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های A1 و B1 را به ترتیب در دو منبع ولتاژ پالسی (فرکانس ۱۰۰ هرتز) و مستقیم در زمان ۱۸۰ ثانیه را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه بلندترین پیک در الگوی پراش دو نمونه مربوط به عنصر فلزی روی هگزاکونال در زاویه حدود ۴۳ درجه مربوط به دسته صفحات (۱۰۱۰) می‌باشد، می‌توان گفت پوشش سطحی ایجاد شده از جنس فلز روی است. از طرفی قرار گرفتن فاز آلیاژی NiZn_8 در کنار دو فاز عنصری روی و نیکل، حاکی از ایجاد پوشش آلیاژی نیکل بر پایه روی می‌باشد. این فاز طبق دیاگرام فاز (نیکل - روی) شکل ۴ دارای نسبت درصد وزنی ۹۰ به ۱۰ عنصر روی به نیکل است که بر سطح فولاد St12 در دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتیگراد و ولتاژ ۲۳۰ ولت توسط دو منبع جریان مستقیم و پالسی با فرکانس ۱۰۰ و ۱۰۰۰ هرتز ایجاد می‌شود.

طیف نگاری عنصری پوشش دو نمونه A1 و B1، که به ترتیب از طریق جریان پالسی در فرکانس ۱۰۰ هرتز و جریان مستقیم ۲۳۰ ولت ایجاد شده است، در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌گردد. در این آنالیز می‌توان عنصر Ni را در کنار دو عنصر Fe و Zn به دلیل تشکیل پوشش آلیاژی روی - نیکل مشاهده نمود. هر یک از پیک‌های نشان داده شده در این شکل‌ها مختص یک اتم بوده و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر می‌باشند. پیک‌ها با ارتفاع بیشتر در طیف به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است. عنصر روی به دلیل پایه آلیاژ تشکیل شده بیشترین و دو عنصر آهن و کربن کمترین غلظت را در آنالیز طیف عنصری پوشش‌های ایجاد شده بر سطح فولاد، به خود اختصاص داده‌اند.

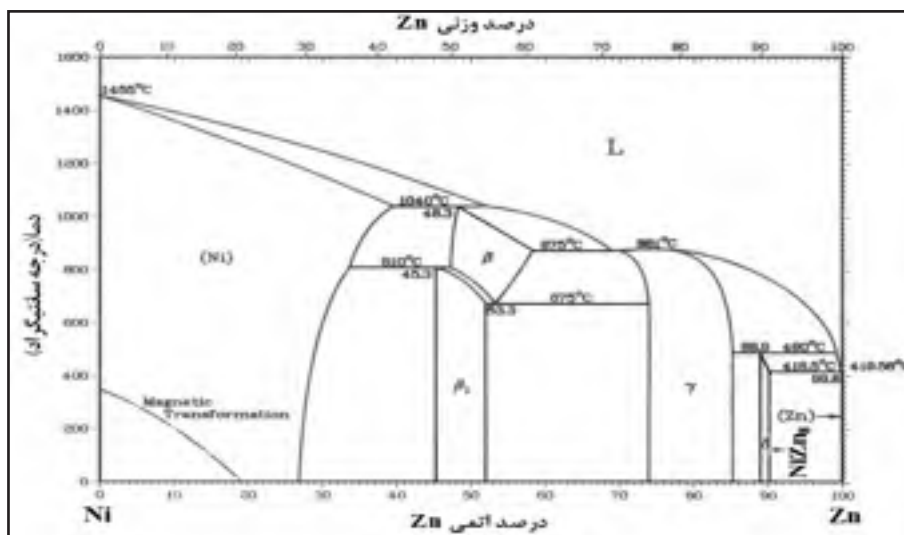
منظور ابتدا نمونه‌ها مانده و سپس عملیات سمباده کاری تا سمباده ۲۰۰۰ بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای دستیابی به سطح صیقلی‌تر، عملیات پولیش ابتدا با پودر آلومینا و در نهایت با خمیر الماسه ادامه یافت. همچنین از تجهیزات EDX دستگاه SEM جهت آنالیز عنصری نقاط مختلف پوشش و از آنالیز فازی اشعه ایکس توسط دستگاه XRD مدل ۳۰ XL ساخت شرکت Philips، فازهای موجود در سطح پوشش مورد بررسی قرار گرفتند [۱۵]. توپوگرافی سطح نمونه پوشش دار و نمونه بدون پوشش توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (Atomic Force Microscope (AFM)) نوع Multi-Mode مدل Full Plus برای کسب داده‌های کیفی (تصاویر توپوگرافی) به کار گرفته و مورد مقایسه قرار گرفتند. آزمایش‌های خوردگی به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم (NaCl) و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام گرفت. روش کار به صورت مرسوم سه الکترودی بوده که در آن الکتروود شمارنده فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L، الکتروود مرجع Ag/AgCl و الکتروود کاری نمونه فولاد مورد آزمون است. مدت زمان غوطه وری الکتروود کاری قبل از شروع آزمایش ۲۰ دقیقه به منظور رسیدن به حالت پایا در نظر گرفته شد. مطالعات پلاریزاسیون با نرخ روبش ۲ میلی ولت بر ثانیه و دامنه پتانسیل از -۴۰۰mv به نسبت پتانسیل مدارباز ((Open Circuit Potential (OCP)) تا +۱۰۰۰mv به نسبت OCP بود. تست پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه Pgstat 302G ساخت شرکت Autolab انجام شد. برای محاسبه دانسیته جریان خوردگی در ± ۰.۲ ولت نسبت به پتانسیل مدارباز (OCP)، شیب منحنی آندی و کاتدی رسم شد و از محل تقاطع آنها، دانسیته جریان خوردگی محاسبه گردید.



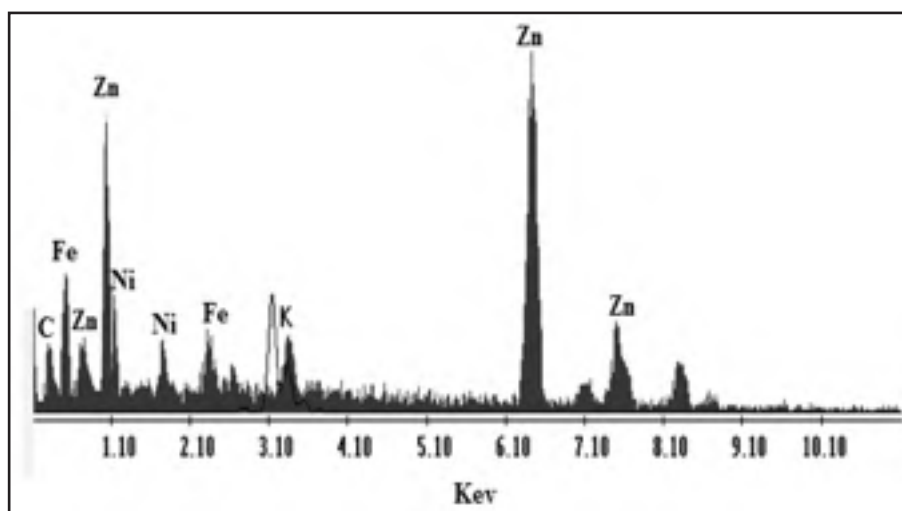
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش (روی-نیکل) نمونه A1، ایجاد شده در ولتاژ پالسی ۲۳۰ ولت فرکانس ۱۰۰ هرتز.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش نمونه B1، ایجاد شده در ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت.



شکل ۴- دیاگرام فازی آلیاژ نیکل- روی با درصد های مختلف اتمی روی.



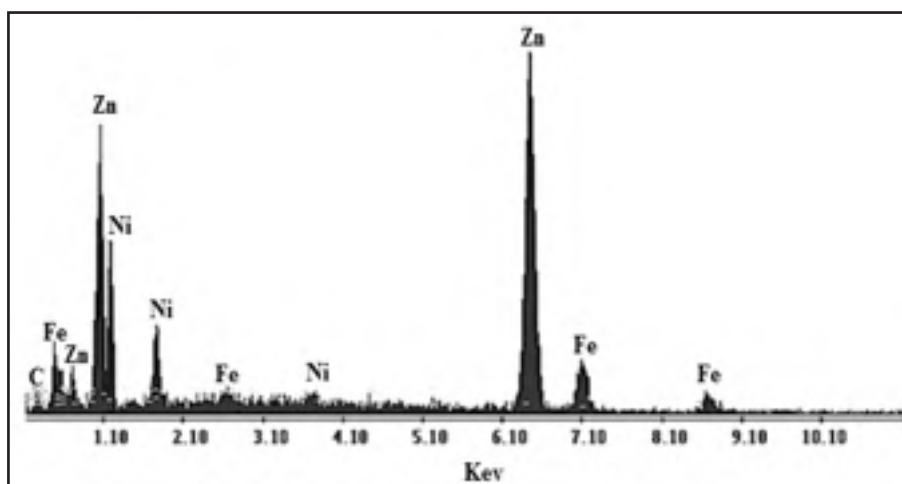
شکل ۵- نتایج EDS از پوشش سطحی نمونه A1 ایجاد شده در محلول سولفات روی و نیکل و ولتاژ پالسی ۲۳۰ ولت در فرکانس ۱۰۰ هرتز در زمان ۱۸۰ ثانیه.

۲-۳- بررسی مورفولوژی پوشش

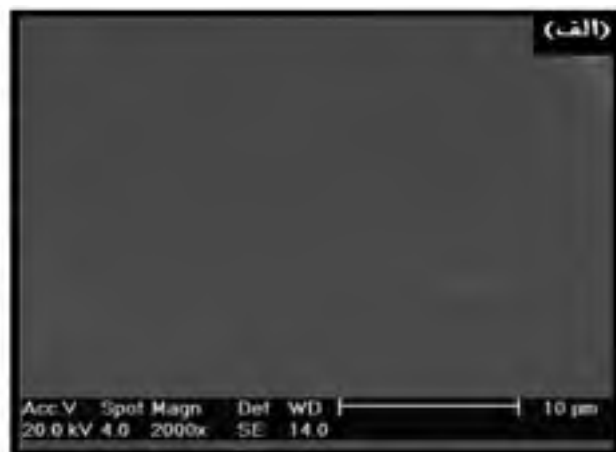
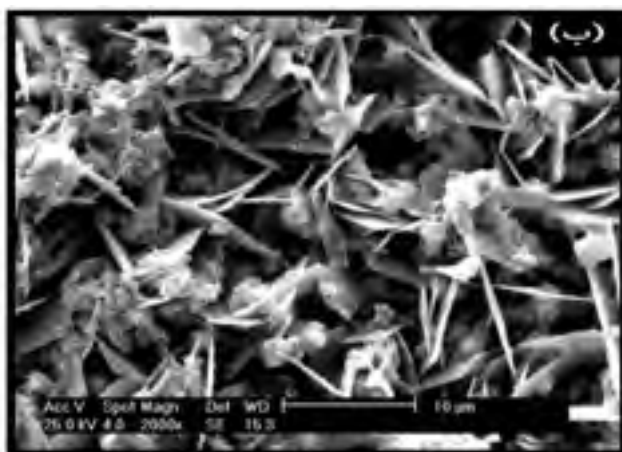
تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) سطح نمونه پولیش شده خام و مورفولوژی پوشش آلیاژی نمونه B1 ایجاد شده توسط ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت به ترتیب در شکل ۷-الف و ۷-ب نشان داده شده است. در این تصاویر مشاهده می شود که فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی باعث تغییر در مورفولوژی سطح نمونه شده و ساختار میکروسکوپی منحصر به فردی روی سطح ایجاد می کند. این ساختار به علت جرقه های پلاسمایی دارای فرورفتگی ها و برآمدگی هایی است که چسبندگی لایه بعدی را تسهیل می نماید. مورفولوژی ایجاد شده به صورت ذرات گل کلمی و سوزنی شکل بوده و سطح پوشش شامل تعداد زیادی از محصولات تخلیه ی پلاسمایی است، که به صورت دهانه ی آتشفشان و به صورت حفره هایی در سطح ظاهر شده اند.

درپوشش دهی با جریان پالسی با فرکانس ۱۰۰ هرتز در نمونه A1، شرایط برای ایجاد بلورهای جدید مساعدتر است. این امر باعث تشکیل پوشش با دانه بندی ریزتر مطابق شکل ۸-الف می شود. با

افزایش فرکانس به ۱۰۰۰ هرتز در نمونه A2، نرخ تغییرات ولتاژ بالاتر می باشد، بنابراین دانه های ایجاد شده فرصتی برای رشد پیدا نمی کنند و اندازه دانه ها در فرکانس های بالاتر مطابق شکل ۸-ب کوچک تر می ماند. ریز ساختار پوشش آلیاژی ایجاد شده به روش پالسی حاوی دانه های ریز و درشت در کنار هم است که شکل هندسی آنها متمایل به کروی می باشد. درحالتی که از جریان مستقیم استفاده شود. جرقه زنی در نمونه B1 در ولتاژ ۹۰ ولت پدیدار شده ولی با ایجاد پالس و کوچک شدن بازه ی پالس روشن، جرقه زنی در دو نمونه A1 و A2 سخت تر می گردد. به طور کلی استفاده از جریان پالسی منجر به ایجاد پولاریزاسیون اضافی بر سطح قطعه می گردد و این امر سبب دشواری جرقه زنی خواهد شد. با کاهش چرخه ی کار، ضمن ثابت ماندن تعداد پالس ها، زمان پالس روشن کمتر می شود. در سیکل های کاری کوچک (۲۵ درصد)، مقدار جریان پیک افزایش می یابد. با افزایش جریان، پیک پتانسیل مازاد به صورت تصاعدی زیاد می شود و در نتیجه سرعت جوانه زائی نیز افزایش و سطحی با اندازه ذرات کوچک



شکل ۶- نتایج EDS از پوشش سطحی نمونه B1 ایجاد شده در محلول سولفات روی و نیکل و ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت.

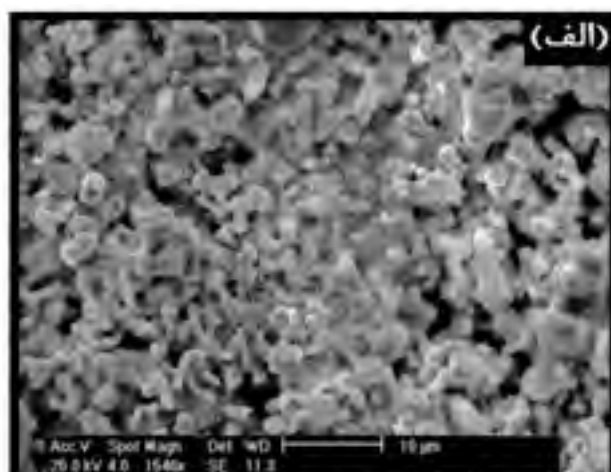
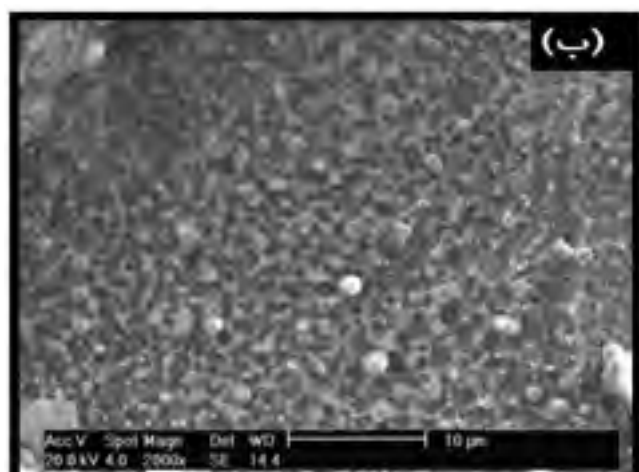


شکل ۷- مورفولوژی سطح (الف) نمونه خام (ب) پوشش آلیاژی (روی-نیکل) نمونه B1 در ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت.

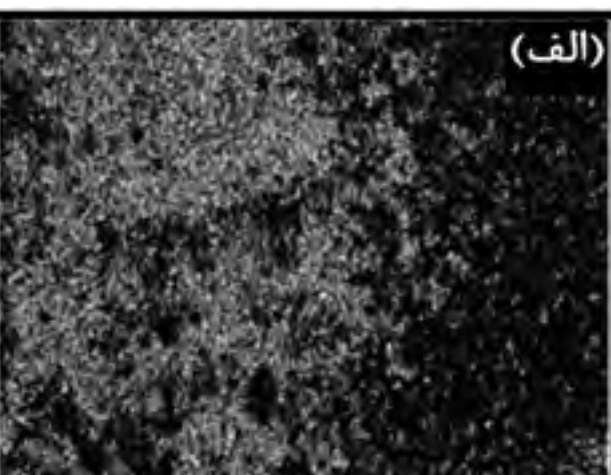
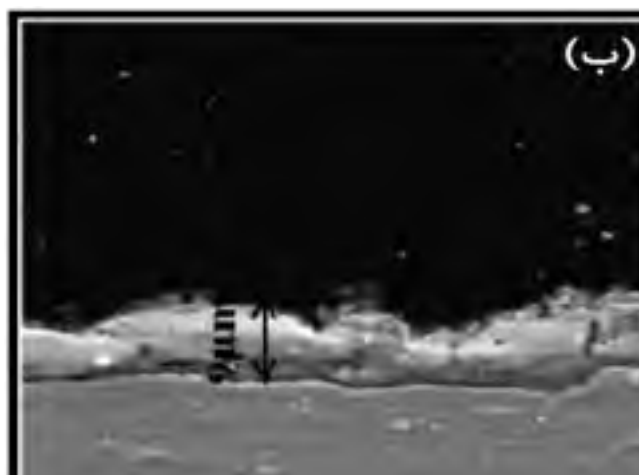
صورت ذرات سفید رنگ عنصر روی در نقاط سیاه رنگ عنصر نیکل نمایان گر می باشد. همچنین میزان ضخامت پوشش ایجاد شده در دو حالت جریان مستقیم و پالسی به ترتیب در شکل ۸-ب برای نمونه B1 در ولتاژ ۲۳۰ ولت و شکل ۱۰-ب برای نمونه A1 در فرکانس ۱۰۰ هرتز نشان داده شده است. لایه پوشش آلیاژی ایجاد شده در حالت پالسی یکنواخت تر بوده که در اثر انتقال عنصر روی از الکترولیت به سطح فولاد از طریق جرقه های پلاسمایی ایجاد شده است. در حالت جریان مستقیم، میکروتخلیه هایی که توسط یونیزاسیون گرمایی در ولتاژهای مستقیم ایجاد می شوند، طول عمر بالایی دارند و برخورد آنها به سطح نمونه با گرمای کمتر و نرخ بالایی از انتقال جرم به سمت زمینه صورت می گیرد، در نتیجه جرم بیشتری را به زیر لایه منتقل می کنند و بدین ترتیب نرخ رشد پوشش در جریان مستقیم افزایش بیشتری دارد. حالت پالسی باعث بوجود آمدن میکروتخلیه های شدید و با طول عمر کم پلاسمایی در سطح نمونه می شوند.

به دست می آید. از طرفی در این سیکل کاری با افزایش فرکانس از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز، زمان پالس روشن از ۲۵۰۰ به ۲۵۰ ثانیه کاهش یافته و همین امر سبب افزایش سرعت جوانه زنی در کنار رشد می گردد. با کاهش زمان روشن بودن یک پالس، در حقیقت زمان جرقه زنی کوتاه می شود. مشاهدات انجام گرفته در حین انجام آزمایش ها، این مطلب را به این صورت تایید می کنند که هرچه فرکانس بالاتر می رود، در ابتدای فرآیند جرقه ها ریزتر می شوند و بنابراین تعداد آنها افزایش یافته و تمامی سطح را به صورت کاملاً یکنواخت می پوشانند، پس از گذشت زمان از آغاز فرآیند با آنکه جرقه ها درشت تر می شوند ولی در کنار آنها همچنان جرقه های ریز مشاهده می گردند به علاوه مدت زمان روشن ماندن دهانه های آتشفشانی به طور محسوسی کاهش می یابد.

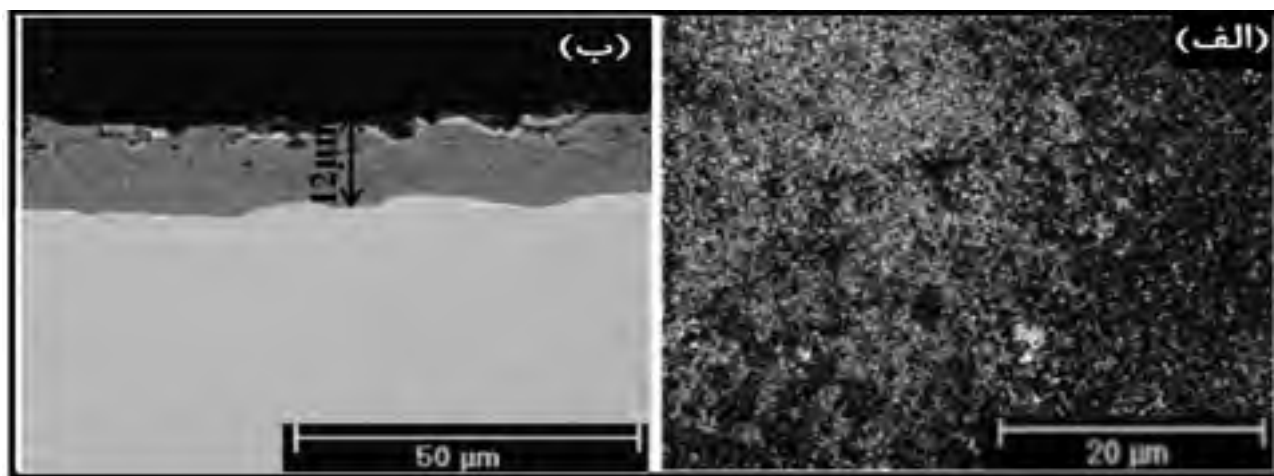
در شکل ۹-الف و ۹-ب به ترتیب می توان میزان پراکندگی عناصر پوشش آلیاژی از جنس $NiZn_8$ را مشاهده نمود. این پراکندگی به



شکل ۸- مورفولوژی سطح پوشش روی-نیکل (الف) نمونه A1 در فرکانس ۱۰۰ هرتز، (ب) نمونه A2 در فرکانس ۱۰۰ هرتز.



شکل ۹- (الف) تصویر میزان پراکندگی عنصری پوشش آلیاژی روی-نیکل در نمونه فولادی B1، (ب) تصویر SEM سطح مقطع پوشش آلیاژی روی-نیکل نمونه B1 ایجاد شده با ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه.



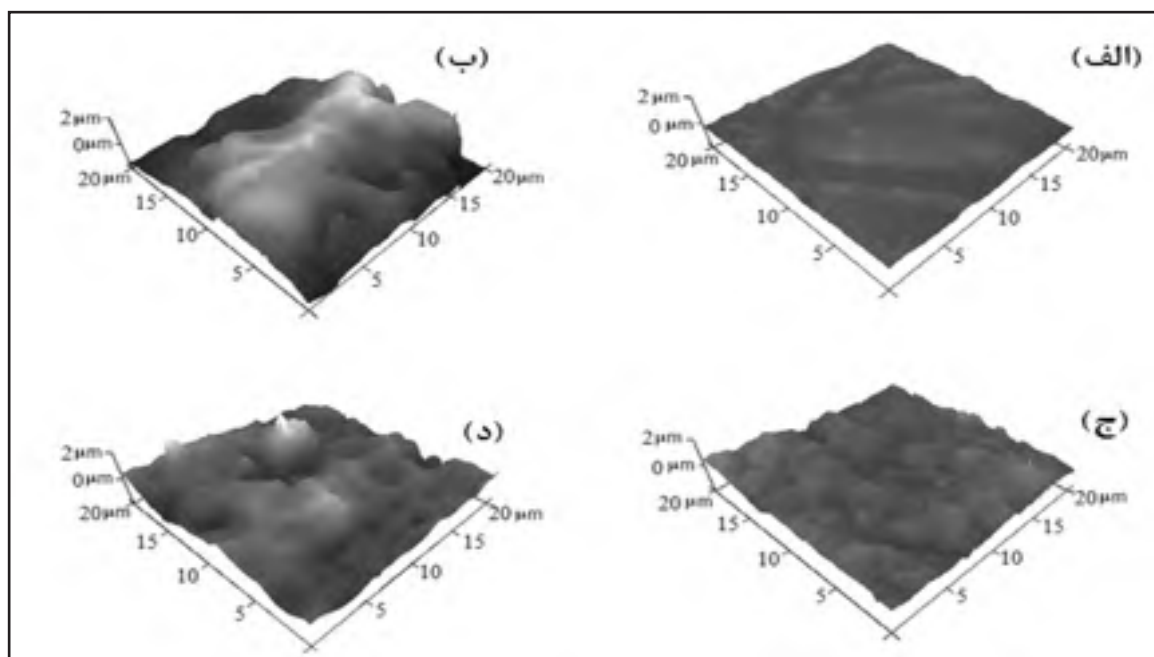
شکل ۱۰- (الف) تصویر میزان پراکندگی عنصری پوشش آلیاژی روی-نیکل در نمونه فولادی A1، (ب) تصویر SEM سطح مقطع پوشش آلیاژی روی-نیکل نمونه A1 ایجاد شده با ولتاژ پالسی ۲۳۰ ولت در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه و فرکانس ۱۰۰ هرتز در الکترولیت سولفات روی و نیکل.

۳-۳- ارزیابی زبری نمونه‌ها

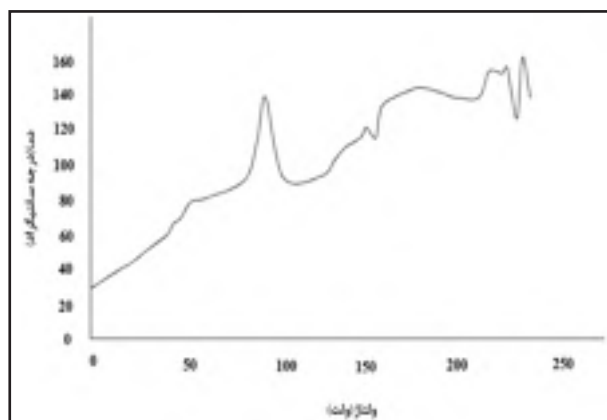
میزان زبری سطح نمونه فولادی بدون پوشش در شکل ۱۱-الف و پوشش آلیاژی دو نمونه B1 و A1 مطابق شکل ۱۱-ب و ۱۱-ج از طریق توپوگرافی حاصل از AFM مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که از تصاویر مشاهده می‌شود، زبری متوسط سطح برای نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. هم‌چنین در نمونه B1 به دلیل جریان مستقیم میزان زبری و ناهمواری‌های سطحی افزایش بیشتری داشته است. این افزایش زبری کمکی برای چسبندگی پوشش‌های بعدی بوده و هم‌چنین جهت روغن کاری در کاربردهای صنعتی مناسب می‌باشد، زیرا حفره‌هایی که در یک ساختار زبر وجود دارند روغن را در خود جای می‌دهند. در حالت جریان منقطع به دلیل توزیع یکنواخت جرقه‌ها، پستی و بلندی‌ها کاهش و حالت بسیار نرمی را بر روی سطح ایجاد کرده‌اند. با افزایش فرکانس ولتاژ اعمالی، نرخ تکرار ولتاژ افزایش می‌یابد. با افزایش نرخ تکرار، تعداد کانال‌های تخلیه و اندازه آنها بزرگتر شده و در راستای آن زبری سطح با افزایش فرکانس افزایش می‌یابد. این افزایش زبری را می‌توان با تغییر فرکانس از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ هرتز در شکل ۱۱-د مشاهده نمود. در فرآیند الکترولیز، تناسب در سرعت جوانه‌زایی و رشد جوانه‌ها، تاثیر زیادی بر مورفولوژی محصول الکترولیز دارد. در صورت مناسب بودن شرایط (از نظر شکل هندسی الکتروود، ترکیب و دمای الکترولیت، شرایط هم‌زدن الکترولیت و دانسیته جریان اعمالی) تعادلی بین سرعت جوانه‌زایی و رشد جوانه‌ها به وجود می‌آید. با برقراری این تعادل در کلیه نقاط الکتروود، رسوبی یکنواخت و یک دست در سطح الکتروود حاصل می‌شود. این رفتار مرتبط به دانسیته جریان لحظه‌ای است که در الکترو لیز پالسی اعمال می‌شود. در الکترو لیز پالسی جریان پیک در زمان کوتاهی که جریان برقرار می‌شود، اعمال می‌گردد. در نتیجه دانسیته جریان لحظه‌ای نسبت به حالت جریان مستقیم بیشتر است. بنابراین در یک زمان کوتاه تعداد ذرات بیشتری در سطح الکتروود امکان تشکیل

پیدا می‌کنند. ذرات با بار مشابه در صورتی که از حد مجاز به یکدیگر نزدیک‌تر باشند یکدیگر را دفع می‌کنند. در دانسیته جریان بالا، بواسطه دافعه به وجود آمده بین یون‌های فلزی، الکترون توزیع بیشتری در سطح الکتروود پیدا می‌کند. در این حال توزیع بهتری از جریان مشاهده می‌شود. توزیع دانسیته جریان بهتر موجب افزایش یکنواختی پوشش و ایجاد سطحی صاف‌تر می‌شود.

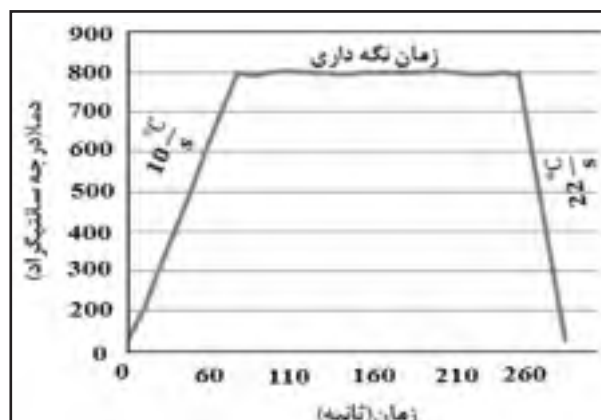
ایجاد پوشش آلیاژی نیازمند افزایش دمای سطح به منظور تشکیل ترکیب بین دو عنصر روی و نیکل می‌باشد. با توجه به نمودار شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه فرآیند در دمای ثابت با ولتاژ ۲۳۰ ولت به عنوان ولتاژ کاری نگه‌داشته می‌شود، سپس پس از تشکیل پوشش، دما با سرعتی حدود ۲۲ درجه سانتیگراد به ازای هر ثانیه کاهش می‌یابد. در مدت زمان تقریباً ۶۰ ثانیه با سرعت ۱۰ درجه سانتیگراد در واحد زمان، دمای سطح نمونه که توسط ترموکوپل نمایش داده می‌شود به میزان ۸۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. با افزایش دما، الکترولیت بسیار سریعتر از عناصر فعال تخلیه شده و فرآیندهای پوشش‌دهی با سرعت بالاتری انجام می‌گیرد. در این آزمایش، دما در ابتدا کم بوده و سپس به صورت ناگهانی بالا می‌رود [۱۴]. در مواقعی که گرانش الکترولیت زیاد است تلاطم در محلول زیاد بوده و فاصله گازی اطراف نمونه را تحت تاثیر قرار می‌دهد و گرمای ایجاد شده از پلاسمای صرف گرم شدن محلول مطابق نمودار شکل ۱۳ می‌شود و دمای سطحی نمونه حداکثر تا دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد که منجر به پوشش آلیاژی نمی‌شود و تنها دو عنصر روی و نیکل روی سطح نمونه می‌نشینند. این در حالیست که در صورت گرانش کمتر این پدیده رخ نمی‌دهد و گرمای ناشی از پلاسمای صرف نفوذ اتم روی و نیکل به سطح قطعه و ایجاد پوشش آلیاژی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در ولتاژ ۲۳۰ ولت مطابق نمودار شکل ۱۴ می‌شود.



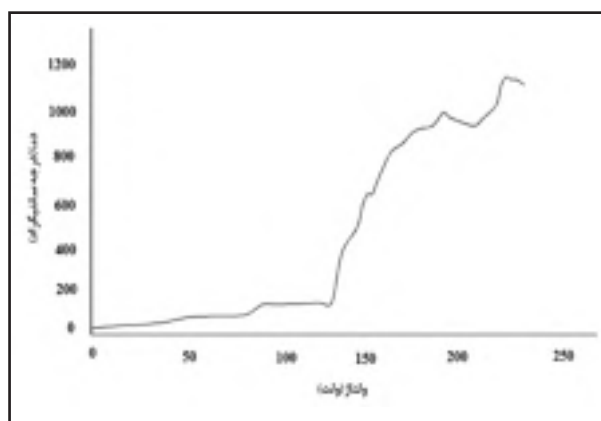
شکل ۱۱- تصاویر AFM (الف) نمونه خام (ب) پوشش آلیاژی روی- نیکل نمونه B1 ایجاد شده با ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت. (ج) پوشش آلیاژی روی- نیکل نمونه A1 ایجاد شده در فرکانس ۱۰۰ هرتز (د) پوشش آلیاژی روی- نیکل نمونه A2 ایجاد شده در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه در الکترولیت سولفات روی و نیکل.



شکل ۱۳- نمودار افزایش دمای سطحی نمونه B1 بر حسب ولتاژ فرآیند در گراندروی بالای الکترولیت.



شکل ۱۴- نمودار تغییرات دما برحسب افزایش زمان پوشش دهی آلیاژی نمونه B1.

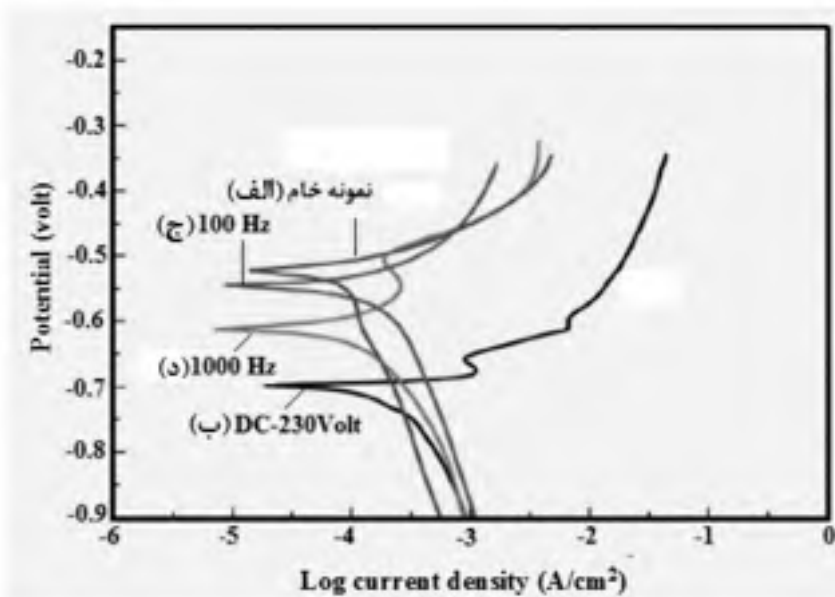
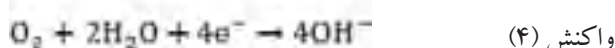


شکل ۱۵- نمودار افزایش دمای سطحی نمونه B1 بر حسب ولتاژ فرآیند در گراندروی پایین الکترولیت و ایجاد پوشش آلیاژی روی- نیکل در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و ولتاژ ۲۳۰ ولت.

۴-۳- ارزیابی خواص خوردگی پوشش

شکل ۱۵ رفتار خوردگی تعدادی از پوشش‌های حاصل از جریان مستقیم و منقطع را نشان می‌دهد. در این شکل ملاحظه می‌شود پوشش‌هایی که به روش منقطع تهیه شده‌اند سرعت خوردگی کمتری نسبت به پوشش تشکیل شده توسط جریان مستقیم خواهند داشت. به این ترتیب با توجه به پتانسیل استاندارد سه فلز روی (۰/۷۶- ولت)، فولاد (۰/۴۴- ولت) و نیکل (۰/۲۵- ولت) می‌توان نتیجه گرفت که حفاظت از خوردگی در پوشش‌های روی-نیکل با مکانیزم فداشوندگی فلز روی نسبت به نیکل در داخل پوشش رخ می‌دهد. در خوردگی گالوانیک معیار تعیین کننده حفاظت از خوردگی میزان فعال بودن پتانسیل عناصر نسبت به یکدیگر می‌باشد به طوریکه عنصر فعال‌تر فدا شده و خوردگی عنصر مقابل خود را به تاخیر می‌اندازد. جریان خوردگی در حقیقت سرعت واکنش خوردگی عنصر فداشونده را نشان می‌دهد. در نمونه بدون پوشش فولادی این سرعت خوردگی مربوط به خورده شدن فلز آهن می‌باشد که در این پژوهش با نرخ $119/66 \text{ A/cm}^2\mu$ در غیاب پوشش حفاظتی خورده می‌شود. در نمونه‌های A1، A2 و B1 جریان خوردگی ذکر شده مربوط به سرعت خوردگی پوشش آلیاژی ایجاد شده بر سطح نمونه‌ها می‌باشد که این جریان برای نمونه A1 در شرایط پوشش‌دهی پالسی در فرکانس ۱۰۰ هرتز کمترین مقدار $189/49 \text{ A/cm}^2\mu$ بوده که با پتانسیل فعال‌تر (۰/۵۴۱- ولت) نسبت به نمونه خام با پتانسیل (۰/۵۲۴- ولت) نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl سبب حفاظت زیرلایه فولادی خود می‌گردد. با افزایش فرکانس پالسی پوشش دانه ریزتر شده و به علت وجود خوردگی

مرزانه‌ای میزان جریان خوردگی افزایش یافته و با وجود پتانسیل منفی‌تر نمونه A2 با مقدار (۰/۶۲۵- ولت) سرعت خورده شدن پوشش آلیاژی نسبت به نمونه A1 بیشتر می‌باشد. هم چنین در نمونه B1 به دلیل اینکه پوشش از طریق منبع جریان مستقیم ایجاد شده است، با توجه به مورفولوژی سوزنی شکل پوشش و وجود حفره‌هایی تخلیه پلاسمایی در سطح پوشش سرعت خورده شدن آن نسبت به پوشش ایجاد شده از طریق جریان پالسی، افزایش می‌یابد اما به دلیل پتانسیل منفی‌تر (۰/۷۰۱- ولت) نسبت به نمونه خام نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، خوردگی زیرلایه را به تاخیر اندازد [۱۵]. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد پوشش ایجاد شده به دلیل جرقه‌های پلاسمایی متخلخل است و همین امر سبب می‌شود در زمان شروع خوردگی نمونه‌های A1، A2 و B1، سه عنصر فولاد، روی و نیکل به ترتیب طبق واکنش‌های ۱، ۲ و ۳ به‌طور هم‌زمان، خورده شوند و به دلیل پتانسیل خوردگی فعال‌تر عنصر روی نسبت به نیکل و فولاد، عنصر روی با سرعتی بیشتر خورده شود. واکنش کاتدی در این فرآیند طبق رابطه ۴ واکنش احیای اکسیژن می‌باشد.



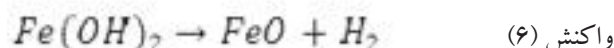
شکل ۱۵- منحنی پلاریزاسیون الف) زیرلایه فولادی St12 و پوشش آلیاژی روی-نیکل برای ب) نمونه B1 ایجاد شده با ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت. ج) نمونه A1 در فرکانس ۱۰۰ هرتز د) نمونه A2 در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز.

رسوبات ذکر شده می‌تواند به صورت یک لایه پسیو بر سطح نمونه‌ها ظاهر شود و خوردگی زیرلایه آهنی را به تاخیر اندازد. این امر در منحنی پلاریزاسیون دو نمونه A2 و B1 به ترتیب در ولتاژهای حدود (۵/۵-) و (۶/۳۸-) ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl مشهودتر می‌باشد.

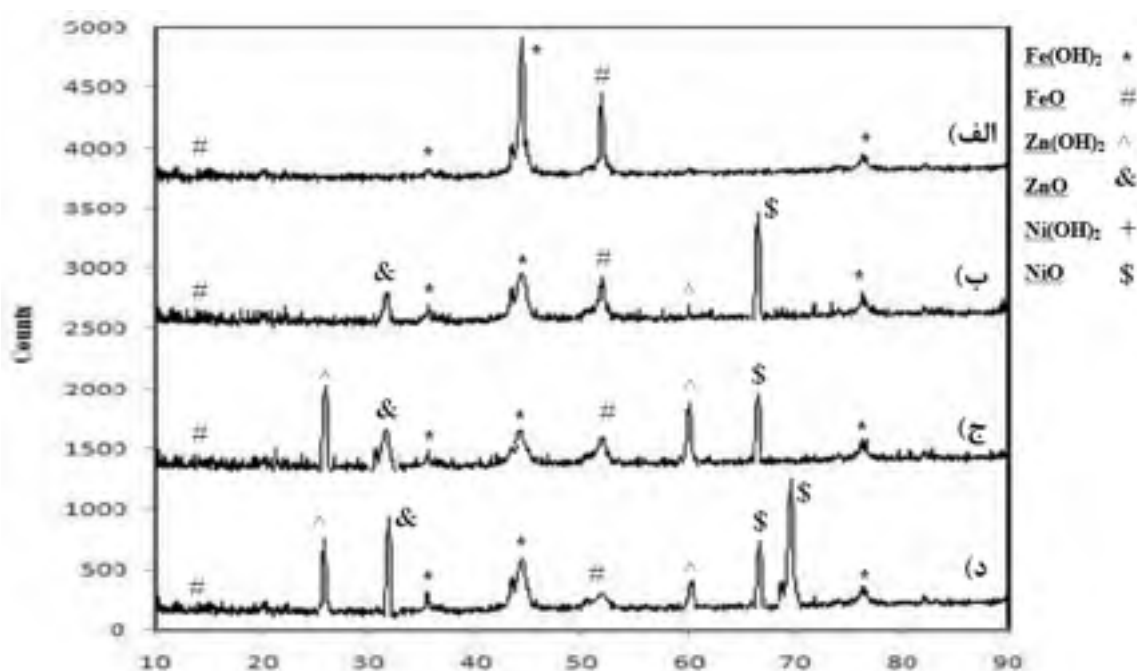
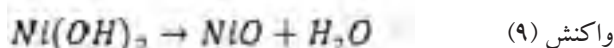
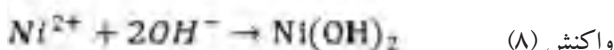
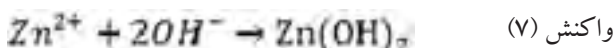
جدول ۵- اطلاعات خوردگی حاصل از منحنی پلاریزاسیون (الف) زیرلایه فولادی St12، پوشش آلیاژی روی-نیکل برای (ب) نمونه B1 ایجاد شده با ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت، (ج) نمونه A1 در فرکانس ۱۰۰ هرتز (د) نمونه A2 در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز در مدت زمان ۱۸۰ ثانیه در الکترولیت سولفات روی و نیکل.

نمونه	$E_{corr}(V)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$
خام	-۰/۵۲۴	۱۱۹/۶۶
A1(۱۰۰ Hz)	-۰/۵۴۱	۱۸۹/۴۹
A2(۱۰۰۰ Hz)	-۰/۶۲۵	۲۴۹/۲۳
B1(DC-۲۳۰ Volt)	-۰/۷۰۱	۲۹۳/۲۳

نتایج XRD شکل ۱۶-الف، نشان می‌دهد محصول خوردگی نمونه خام فولادی St12 پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم و انجام تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، مطابق دو واکنش ۵ و ۶ پیک‌های هیدروکسید آهن و اکسید آهن است.



دو واکنش هیدروکسید ۷ و ۹، هم‌چنین واکنش‌های ۸ و ۱۰ که با تولید اکسید عناصر موجود در سطح سه نمونه A1، A2 و B1 همراه است، با توجه به نتایج XRD شکل‌های ۱۶-ب، ۱۶-ج، ۱۶-د، می‌تواند در حین انجام تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام شوند.



شکل ۱۶- الگوی پراش پرتو ایکس محصولات خوردگی نمونه (الف) زیرلایه فولادی St12 و پوشش آلیاژی روی-نیکل برای (ب) نمونه B1 ایجاد شده با ولتاژ مستقیم ۲۳۰ ولت، (ج) نمونه A1 در فرکانس ۱۰۰ هرتز (د) نمونه A2 در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز.

نتیجه گیری

در این پژوهش ایجاد پوشش آلیاژی روی-نیکل از طریق فرآیند پلاسمای الکترولیتی اشباع توسط منبع جریان منقطع و مستقیم انجام شد. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که پوشش‌هایی که به روش منقطع ایجاد می‌شوند، نسبت به پوشش‌های روش مستقیم دارای مزیت‌هایی از قبیل مقاومت به خوردگی، ساختار و ترکیب شیمیایی کنترل شده و هم‌چنین یکسانی ضخامت و صافی سطح بیشتر خواهد بود. طبق نتایج به دست آمده، مشخص گردید پوشش ایجاد شده از طریق جریان منقطع در مقایسه با جریان مستقیم از ضخامت کمتر و مورفولوژی منظم‌تری برخوردار است. درپوشش‌دهی با جریان پالسی، شرایط برای ایجاد بلورهای جدید مساعدتر است. این امر باعث به وجود آمدن پوششی با دانه‌بندی ریزتر می‌شود. طبق نتایج آزمون پلاریزاسیون پوشش آلیاژی روی-نیکل با فاز فاز آلیاژی NiZn_8 تشکیل شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به دلیل پتانسیل خوردگی منفی‌تر از آهن، سریعتر از زیرلایه فولادی خورده شده و طبق خوردگی گالوانیک سبب حفاظت نمونه می‌شود. از طرفی پوشش‌هایی که به روش منقطع تهیه شده‌اند سرعت خوردگی کمتری نسبت به پوشش ایجاد شده توسط جریان مستقیم خواهند داشت.

مراجع

- [1] A. Anders, Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing, Surf. Coat. Technol., Vol. 183, 2004, Pp 301-311.
- [2] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle & D. Ryabkov, "Electrolytic plasma technology, Science and engineering-An overview", Vol. 201, No. 21, 2007, Pp. 8659-8796.
- [3] Mackowiak J, Short N.R, "Metallurgy of galvanized coatings", Int Met Reviews, Vol.1, 1979, p 345.
- [4] X.Nie, C.Tsotsos, A.Wilson, A.L.Yerokhin, A.Leyland, A.Matthews. Surface and Coatings Technology, 2001, Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for steels, Vol. 139, 2001, Pp. 135-142.
- [5] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey, Surface and Coatings Technology 1999, "Plasma electrolysis for surface engineering", 122. Pp.73-93,
- [6] G. Yong-jun, W. XIAY "Correlation between discharging property and coatings microstructure during plasma electrolytic oxidation", Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16, 2006, Pp.1097-1102.
- [7] S. Moon, Y. Jeong "Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions", Corrosion Science 51, 2009, Pp. 1506-1512.
- [8] Zapponi M., Quiroga A., Perez T, "segregation of alloying elements during the hot-dip coating solidification process", Surface and Coating Technology, Vol. 122, 1999, Pp .18-20.
- [9] C. Suryanarayana, M.G. Norton, "X-Ray Diffraction - A Practical Approach", Plenum Press, New York, 1998. Pp. 207-221.
- [10] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", 3rd ed. Prentice-Hall Inc, 2001. 167.
- [11] R.O. Hussein, X. Nie & D.O. Northwood, "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure", Surf. Coat. Technol., Vol.205, No.6, 2010 Pp. 1659-1667 .
- [12] Singh A.K., Jha G., Chkrabarti S., "Spangle formation on hot-dip galvanized steel sheet and its effects on corrosion-resistance properties", Journal of corrosion engineering, Vol. 59, No. 2, 2003.
- [13] Kanamaru T, Nakayama M, "Alloying reaction control in production of galvannelaed steel" Mater Sci Res Int, 1995, Vol.1, 1995, p150.
- [14] M. Tarakci, K. Korkmaz, Y. Gencer, M. Usta, Plasma electrolytic surface carburizing and hardening of pure iron, Surf. Coat. Technol., Vol. 199, 2005, Pp. 205-212.
- [15] D.-J. Shen, Y.-L. Wang, P. Nash, G.-Z. Xing, A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding, Mater. Sci. Eng, A, Vol. 458, 2007, Pp.240-243.