



هفتمین سمینار ملی مهندسی سطح و عملیات حرارتی
۲۶ و ۲۷ اردیبهشت ماه ۸۵
دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان

بررسی اثر چگالی جریان آبکاری بر سرعت پوشش دهی و مرفولوژی پوشش Zn-Co

حمید ناظمی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر مجلسی

عبدالحمید جعفری

دانشگاه شهید باهنر کرمان

پوشش آلیاژی Zn-Co به دلیل سهولت اعمال و نیز خواص حفاظتی مناسبی که از خود نشان می‌دهد، به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق پوشش آلیاژی Zn-Co در چگالی جریان‌های مختلف روی فولاد DIN 1.1211 در زمان آبکاری ۱۰ دقیقه اعمال شده و با تعیین ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از آنالیز EDAX حاصل از میکروسکوپ SEM از طریق محاسباتی سرعت پوشش دهی بر حسب $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ بدست آمده است. اثر چگالی جریان آبکاری بر سرعت پوشش دهی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با تهیه تصاویر SEM از سطح پوشش‌های به دست آمده در چگالی جریان‌های 2 و 3 A/dm^2 ، اثر چگالی جریان آبکاری بر مرفولوژی رشد و ساختار پوشش Zn-Co مطالعه شده است. بررسی‌ها نشان داد که سرعت پوشش دهی در چگالی جریان‌های بالاتر بیشتر است. همچنین با افزایش چگالی جریان میزان جوانه‌زنی بلورهای پوشش افزایش یافته و بلورهای پوشش به صورت موازی با سطح رشد می‌کنند که این نوع رشد نسبت به رشد عمودی از انسجام بیشتری برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: آبکاری آلیاژی، Zn-Co، سرعت پوشش دهی، مرفولوژی رشد

مقدمه

پوشش روی خالص بخوبی می تواند از دو طریق سدکنندگی و فداشوندگی بعنوان محافظ برای انواع فولادها مطرح باشد [۱]. با این حال با افزودن عناصر آلیاژی به Zn، امکان تغییر پتانسیل خوردگی آن از لحاظ الکتروشیمیایی وجود دارد. از این رو با در نظر گرفتن خاصیت سدکنندگی پوشش Zn، می توان پتانسیل آن را با آلیاژ کردن بگونه ای تغییر داد که آلیاژ حاصل با سرعت کمتری نسبت به Zn خالص خورده شود. آلیاژسازی روی با یک فلز نجیب تر از آن منجر به مقاومت خوردگی بیشتر پوشش آلیاژی نسبت به Zn خالص می گردد [۲]. مثال مهم از این پوششها، آلیاژهای Zn-Ni و Zn-Co هستند. این آلیاژها به ترتیب عموماً حاوی ۱۰ تا ۱۲ درصد نیکل و کمتر از ۱ درصد کبالت هستند که تحت شرایط آبکاری مشابه، مقاومت خوردگی و خواص فیزیکی مناسبتری را در مقایسه با Zn خالص از خود نشان می دهند. این پوششهای آلیاژی را می توان تا دمایی حدود 300°C بکار برد بدون اینکه مقاومت خوردگی آنها تضعیف شود. از مزیت های دیگر این پوششها این است که چسبندگی رنگ را نیز به سطح فولاد بیشتر می کنند [۳]. در آزمون پاشش نمک، معمولاً مقاومت خوردگی آلیاژ Zn-Co کمتر از Zn-Ni گزارش شده است. البته برخی نیز بر این عقیده اند که با تشکیل پوشش آلیاژی Zn-Co با ۱-۰/۸ درصد کبالت، مقاومت خوردگی مشابه با آلیاژ Zn-Ni با ۱۲٪ نیکل بدست می آید [۴، ۵، ۶]. با این وجود در صنعت بدلیل مقرون به صرفه تر بودن پوششهای آلیاژی روی-کبالت، از آلیاژهای مختلف Zn-Co با ۰/۴ تا ۲ درصد کبالت استفاده های فراوانی می کنند [۷].

گزارش تحقیقات انجام شده روی عوامل موثر بر فرایند پوشش دهی آلیاژی Zn-Co حاکی از آن است که افزایش چگالی جریان در حمامهای آبکاری Zn-Co منجر به افزایش درصد کبالت پوشش می شود. Zhang و همکارانش [۸] در مطالعه خود روی یک حمام کلریدی مشاهده کردند که با افزایش چگالی جریان مقدار کبالت موجود در پوشش افزایش می یابد. البته این افزایش در چگالی جریان $4-1 \text{ A/dm}^2$ در محدوده ۰/۶٪-۰/۳۵٪ می باشد.

در مطالعه Mahieu [۹] بر روی حمام سولفاتی دیده می شود که مقدار کبالت پوشش با افزایش چگالی جریان بطور خطی زیاد می گردد. نمودار اثر جریان بر روی ترکیب پوشش حاصله در شکل ۱ آمده است. در این تحقیق چگالی جریان بین $160-40 \text{ A/dm}^2$ بوده است. بر پایه این نتایج، وی معتقد است افزایش چگالی جریان، جریان حدی احیای Zn^{2+} را از لایه هیدروکسید روی افزایش داده و این امر منجر به تشدید احیای Co^{2+} با بالا رفتن چگالی جریان می گردد.

Fukushima و همکارانش [۱۰] نشان داده اند که با افزایش چگالی جریان، راندمان کاتدی به بالای ۸۰٪ رسیده و بعد از آن با افزایش چگالی جریان، تغییر نمی یابد. در تحقیق دیگری که توسط Crotty [۷] صورت گرفت، در محدوده چگالی جریان $10/6-0 \text{ A/dm}^2$ ، با افزایش چگالی جریان به $4/3 \text{ A/dm}^2$ مقدار

کبالت به ۰/۶٪ می‌رسد و از آن پس با افزایش بیشتر چگالی جریان به ۸/۶A/dm² مقدار کبالت ثابت خواهد ماند. Rajendaran [۱۱] در بررسی حمامهای قلیایی، افزایش درصد کبالت پوشش را با افزایش چگالی جریان مشاهده نمود. اما میزان تغییرات کمتر از حمامهای اسیدی بوده و به نظر می‌رسد که حمامهای قلیایی کمتر تحت تأثیر تغییرات چگالی جریان قرار دارند. قبلاً در بخش مکانیزمهای ترسیب آلیاژی روی-کبالت، ذکر شد که چگالی جریانی وجود دارد که در آن ترسیب Zn-Co می‌تواند از نوع عادی به نامتعارف تبدیل شود [۱۲، ۱۳]. نتایج بررسی‌های انجام شده توسط Higgashi [۱۴] نشان می‌دهد که افزایش چگالی جریان علاوه بر افزایش مقدار کبالت پوشش، موجب ضخیم‌تر شدن پوشش نیز می‌گردد [۸، ۱۱].

روش تحقیق

آلیاژ مورد استفاده بعنوان فلز زیر کار جهت انجام فرایندهای پوشش‌دهی فولاد استاندارد DIN 1.1211 با سختی تقریبی ۴۶RC و ترکیب شیمیایی مطابق با جدول ۱ می‌باشد. از این فولاد نمونه‌های مفتولی شکل با قطر و طول به ترتیب ۳/۲۵mm و ۷۰mm تهیه شد. لازم به ذکر است که فقط ۵۵mm از طول مفتولها پوشش داده شد. قبل از انجام فرایند پوشش‌دهی عملیات آماده‌سازی نمونه‌ها به ترتیب در محلول آبی چربیگیری سود ۴۰٪ وزنی حاوی دترجنت، سپس شستشو در محلول آبی حاوی ۵٪ وزنی آنتی راس و بعد اسیدشویی در محلول ۳۰٪ وزنی اسید کلریدریک حاوی ممانعت کننده فرمالدئید انجام گرفت. آبکاری آلیاژی Zn-Co بر روی نمونه‌ها با استفاده از حمام آبکاری اسیدی کلریدی با ترکیب شیمیایی و مشخصاتی مطابق با جدول ۲ انجام شد. در این حمام نسبت Zn/Co حدود ۷/۷ است. عملیات آبکاری در چگالی جریانهای مختلف انجام گرفت. به منظور تعیین سرعت پوشش‌دهی بصورت زیر عمل شد:

برای تعیین سرعت پوشش‌دهی ابتدا لازم است سطح کل آبکاری شده مفتول و جرم پوشش بدست آید. با توجه به اینکه قطر و طول آبکاری شده نمونه‌های مفتولی شکل، به ترتیب ۳/۲۵ و ۵۵ میلیمتر می‌باشد، سطح آبکاری شده مفتول حدود ۵/۶cm² بدست می‌آید. بمنظور تعیین جرم پوشش نیز ابتدا توسط دستگاه ضخامت‌سنج دیجیتالی Leptoskop مدل 2015 با پروب ویژه سطوح منحنی با دقت ±۱ میکرون، ضخامت پوشش را بدست آورده و آن را در سطح پوشش‌دهی شده مربوطه ضرب نموده تا حجم پوشش مشخص شود. با توجه به اینکه چگالی روی و کبالت به ترتیب ۷/۱۳۳ و ۸/۸۳۲ گرم بر سانتیمتر مکعب می‌باشد، چگالی آلیاژ از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$d_a = \frac{\%Co \times 8.832 + \%Zn \times 7.133}{100} \quad (1)$$

لذا جرم پوشش را می‌توان از رابطه زیر محاسبه نمود:

$$m_a = V_a \times d_a \quad (2)$$

بمنظور تعیین سرعت پوشش دهی، جرم پوشش بدست آمده را بر کل سطح پوشش داده شده و زمان آبکاری تقسیم کرده تا سرعت پوشش دهی بر حسب $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ بدست آید. ترکیب شیمیایی پوشش برای استفاده در معادله ۱، با استفاده از آنالیز EDAX حاصل از میکروسکوپ SEM بدست آمد. در نهایت جدول ۳ شرایط و مشخصات نمونه‌های پوشش داده شده را همراه با ترکیب پوشش و سرعت پوشش دهی محاسبه شده نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که مدت زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۱۰ دقیقه انتخاب شد.

مطالعه مورفولوژی و ساختار پوشش‌های Zn-Co بدست آمده در دو چگالی جریان مختلف، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی SEM انجام شد.

نتایج و بحث

نگاهی به نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که در همه حالات درصد کبالت در پوشش کمتر از ۲٪ ولی نسبت روی به کبالت در حمام مورد بررسی ۷/۷ است. این در حالی است که کبالت دارای پتانسیل الکتروود استاندارد مثبت تری نسبت به Zn بوده و نجیب تر می‌باشد. اما علی‌رغم فعالیت بودن Zn نشست ترجیحی Zn^{2+} اتفاق می‌افتد. چنین پدیده‌ای در سیستم‌های آبکاری نامتعارف رخ می‌دهد. در واقع مقایسه نسبت Zn/Co موجود در پوشش با نسبت Zn/Co موجود در حمام آبکاری تأییدی بر نامتعارف بودن سیستم آبکاری آلیاژی می‌باشد [۱۲، ۱۳، ۱۴]. نتایج مندرج در جدول ۳ و نمودار شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان، مقدار کبالت پوشش افزایش می‌یابد. این روند منجر به این نتیجه‌گیری می‌شود که با افزایش چگالی جریان از رفتار نشست نامتعارف سیستم اندکی کاسته شده و مقدار فلز نجیب تر در پوشش بالا می‌رود. با افزایش چگالی جریان نشست یونهای Zn که با سهولت بیشتری احیا می‌شوند، سرعت گرفته و در نتیجه آن محلول مجاور کاتد از Zn^{2+} فقیر می‌گردد. این امر باعث می‌شود یونهای کبالت بیشتری فرصت احیا شدن بدست آورده و نرخ احیای آنها بالا می‌رود. بنابراین در نهایت مقدار کبالت موجود در پوشش با افزایش چگالی جریان افزایش خواهد یافت.

از طرفی نتایج مندرج در جدول ۳ و نمودار شکل ۳ افزایش سرعت پوشش دهی را در نتیجه افزایش چگالی جریان آبکاری نشان می‌دهد. البته نتایج مربوط به سرعت پوشش دهی را می‌توان جهت تحلیل مناسبتر با نتایج مربوط به تغییرات درصد کبالت پوشش تلفیق نمود. بررسی همزمان این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد کبالت پوشش، سرعت پوشش دهی نیز افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به این صورت توجیه نمود که کبالت با پتانسیل استاندارد ۰/۲۷- نسبت به Zn با پتانسیل استاندارد ۰/۷۶- عنصری نجیبتر است. لذا با افزایش مقدار کبالت پوشش می‌توان انتظار داشت که پتانسیل اضافی لازم جهت احیای هیدروژن کاهش یابد. این امر تعبیر دیگری از افزایش راندمان جریان کاتدی و آزاد شدن هیدروژن کمتر

در سطح کاتد در حین عملیات آبکاری الکتریکی می‌باشد که در نهایت منجر به افزایش سرعت پوشش-دهی می‌شود.

در شکل‌های ۴ و ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی گرفته شده از سطوح نمونه‌های آبکاری شده در چگالی جریان‌های ۲A/dm² و ۳ در مدت زمان ۱۰ دقیقه دیده می‌شود. تصاویر بیانگر این هستند که بر روی سطح ساختار متخلخل و ناهمگونی وجود دارد. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان آبکاری این ساختار ریزتر شده که نشان‌دهنده افزایش جوانه‌زنی با افزایش چگالی جریان است. می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش چگالی جریان آبکاری بدلیل افزایش سرعت پوشش‌دهی، در یک زمان آبکاری یکسان پوشش از ناهمگونی و تخلخل کمتری برخوردار بوده و منسجم‌تر می‌باشد. مقایسه تصاویر SEM شکل‌های ۴ و ۵ حاکی از سرعت بسیار اندک رشد نسبت به مرحله جوانه‌زنی بلورهای پوشش در چگالی جریان بیشتر است. با افزایش چگالی جریان، پلاریزاسیون Zn بعنوان فلز فعالتر تشدید و درصد کبالت پوشش بالا می‌رود. این تشدید پلاریزاسیون Zn، مانع از رشد بلورهای پوشش می‌گردد و به همین علت در چگالی جریان‌های بالاتر، برخلاف انتظار، دانه‌های ریزتری مشاهده می‌شود. مورفولوژی رشد بلورهای پوشش نیز در چگالی جریان‌های بالا و پایین متفاوت است. در چگالی جریان بالاتر در حدود ۳A/dm² رشد دانه‌ها موازی با سطح و در چگالی جریان پایینتر در حدود ۲A/dm² این رشد بصورت عمودی است. مشخص است که رشد موازی با سطح بلورهای پوشش در فرایند پوشش‌دهی، انسجام بیشتری را برای پوشش فراهم می‌کند. لذا در مقایسه حمام‌های آبکاری با چگالی جریان‌های مختلف می‌توان گفت که در شدت جریان‌های بالا، رشد موازی با سطح بلورها منجر به انسجام بیشتر پوشش می‌شود. البته باید توجه نمود که افزایش چگالی جریان آبکاری نباید منجر به مشکلات دیگری از جمله سوختگی و مات شدن پوشش و نیز برهم خوردن ترکیب شیمیایی پوشش از طریق افزایش مقدار کبالت بعنوان عنصر نجیبتر شود. عبارتی چگالی جریان آبکاری حتی‌المقدور باید حد بالای محدوده مجاز بدست آمده از آزمون سلول هال باشد.

نتیجه‌گیری

- ۱- افزایش چگالی جریان آبکاری منجر به افزایش درصد کبالت در پوشش آلیاژی Zn-Co می‌شود.
- ۲- افزایش چگالی جریان آبکاری منجر به افزایش سرعت پوشش‌دهی در فرایند آبکاری الکتریکی Zn-Co می‌شود.
- ۳- در آبکاری آلیاژی Zn-Co، افزایش چگالی جریان مانع از رشد بلورهای پوشش شده و ساختار بلوری ریزتری بدست می‌آید که نشان‌دهنده افزایش جوانه‌زنی در نتیجه افزایش چگالی جریان است.

۴- در آبکاری آلیاژی Zn-Co، افزایش چگالی جریان آبکاری از 2 A/dm^2 به 3 A/dm^2 منجر به تغییر نحوه رشد بلورها از رشد موازی با سطح به رشد عمودی شده که بعلاوه انسجام بیشتر بلورهای پوشش در رشد موازی با سطح، چگالی جریان بالاتر از این نظر مناسبتر می‌باشد.

مراجع

- [1] H. E. Townsend, "Coated Steel Sheets for Corrosion Resistance Automobiles", Material Performance, PP. 60-65, October 1991.
- [2] N. Zaki, "Zinc Alloy Plating", www.PFonline.com.
- [3] R. Ramanauskas, L. Muleshkora, L. Maldonado, P. Dobrovolskis, "Characterization of the Corrosion Behaviour of Zn and Zn Alloy Electrodeposits in Atmospheric and Accelerated Test", Corrosion Science, Vol. 40, No. 2/3, PP. 401-410, 1998.
- [4] M.R. Kalantary, "Zinc Alloy Electrodeposition for Corrosion Protection", Plating and Surface Finishing, PP. 80-88, June 1994.
- [5] C.R. Tomachuk, C.M. Freirem, M. Ballester, R. Fratsi, G. Roventi, "Pulse Electroplated Zn-Co Alloys", Surface and Coating Technology, No. 122, PP. 6-9, 1999.
- [6] R. Fratsi, G. Roventi, C. Brenca, S. Simoncini, "Corrosion Resistance of Zn-Co Alloy Coatings", Surface and Coating Technology, No. 63, PP. 97-103, 1994.
- [7] D. Crottyl, "Zinc Alloy Plating for Automotive Industry", Metal Finishing, PP. 54-58, September 1996.
- [8] J.S. Zhang, Z.L. Yang, M.Z. An, W.L. Li, Z.M. Tu, "Electrodeposition of Zinc-Cobalt Alloys from a Chloride Bath", Plating and Surface Finishing, pp.135-137, May 1995.
- [9] J. Mahieu, K. De Wit, B.C. De Cooman, "The Properties of Electrodeposited Zn-Co Coatings", J. materials Engineering and Performance, Vol. 8(5), PP. 561-570, 1999.
- [10] H. Fukushima, H. Akiyama, "Electrodeposition Behaviour of Zn-Iron Group Metal Alloys from Sulfate and Chloride Batch", ISIJ, Vol. 33, No. 9, PP. 1009-1015, 1993.
- [11] S. Rajendran, S. Bharathi, C. Krishna, T. Vasudevan, "Electrodeposition of Zinc-Cobalt Alloy from Cyanide Free Alkaline Plating Bath", Plating and Surface Finishing, PP. 53-56, October 1997.
- [12] T.J. Natorski, "Zinc and Zinc Alloy Plating in the 90S", Metal finishing, pp. 15-17, March 1992.
- [13] R. Fratsi, G. Roventi, G. Giuliani, "Zinc-Cobalt Electrodeposition from Chloride baths", J. of Applied Electrochemistry, Vol. 27, PP.1088-1094, 1997.
- [14] K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, "Mechanism of the Electrodeposition of Zinc Alloy Containing a Small Amount of Cobalt", J.Electrochem Soc., Vol.128, No. 10, PP. 2081-2085, 1981.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد DIN 1.1211 بعنوان فلز زیر کار

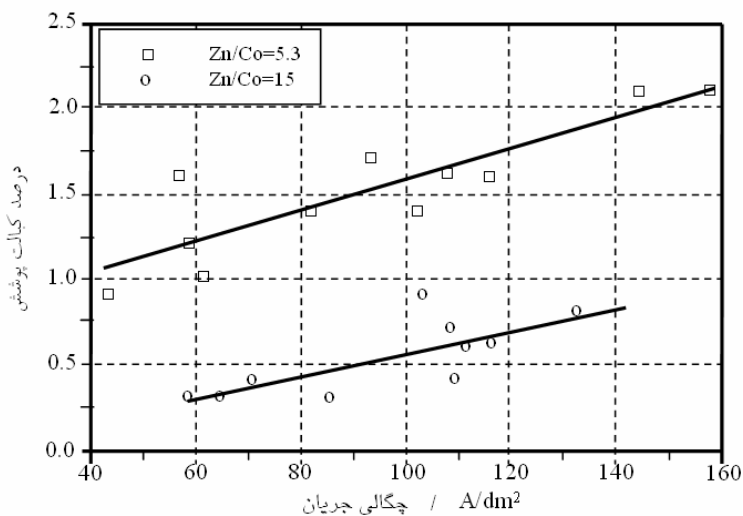
عنصر	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cu
درصد	۰/۸۲	۰/۳۱	۰/۶۴	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۳

جدول ۲: ترکیب شیمیایی و مشخصات حمام آبکاری مورد استفاده

مشخصات	ترکیب شیمیایی (g/l)					دما (°C)
	ZnCl ₂	CoCl ₂ .6H ₂ O	KCl	H ₃ BO ₃	براق کننده	
مقدار	۸۰	۱۵	۲۱۰	۲۵	۳۰-۵۰ cc/l	۲۵
						pH ۵/۵

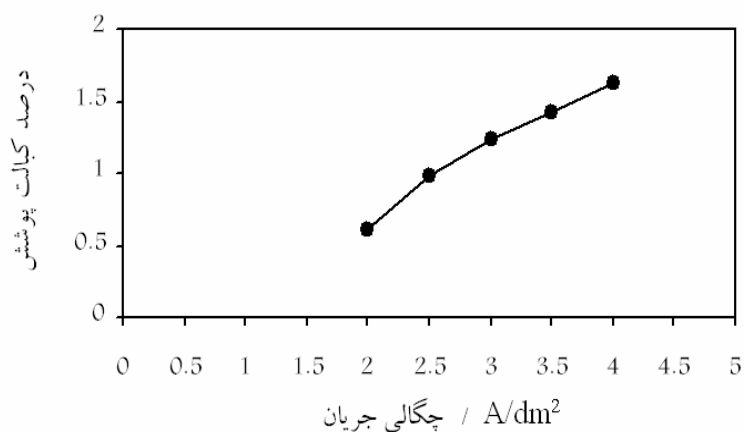
جدول ۳: چگالی جریانهای مورد استفاده همراه با ترکیب پوشش و سرعت پوشش دهی محاسبه شده

شماره نمونه	چگالی جریان (A/dm ²)	سرعت پوشش دهی (mg/cm ² .min)	درصد کبات پوشش	درصد روی پوشش
۱	۲	۰/۴۰۵	۰/۶۱	۹۹/۳۹
۲	۲/۵	۰/۵۰۲	۰/۹۸	۹۹/۰۲
۳	۳	۰/۶۰۱	۱/۲۳	۹۸/۷۷
۴	۳/۵	۰/۶۹۷	۱/۴۲	۹۸/۵۸
۵	۴	۰/۷۹۴	۱/۶۲	۹۸/۳۸

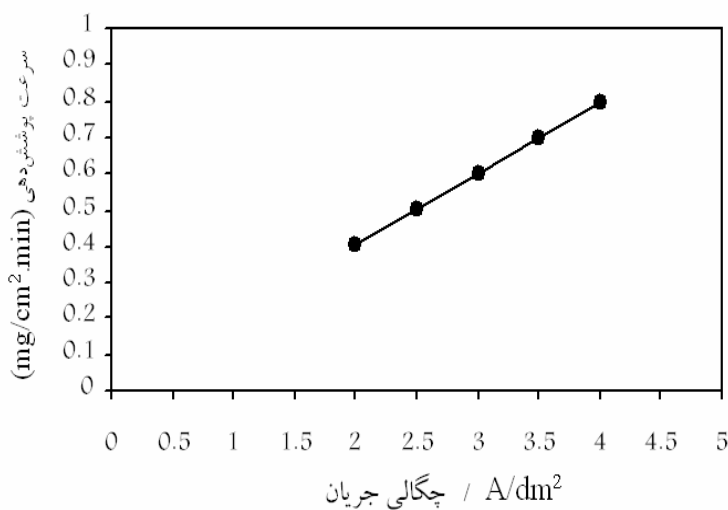


شکل ۱: اثر چگالی جریان آبکاری و نسبت Zn/Co بر روی تغییرات درصد کبات پوشش [۹]

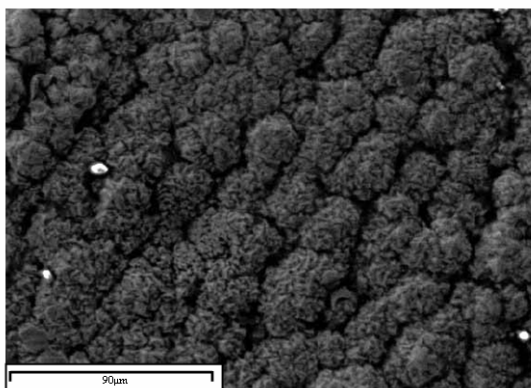
۱۳۷۰ بررسی اثر چگالی جریان آبکاری بر سرعت پوشش دهی و مورفولوژی پوشش Zn-Co



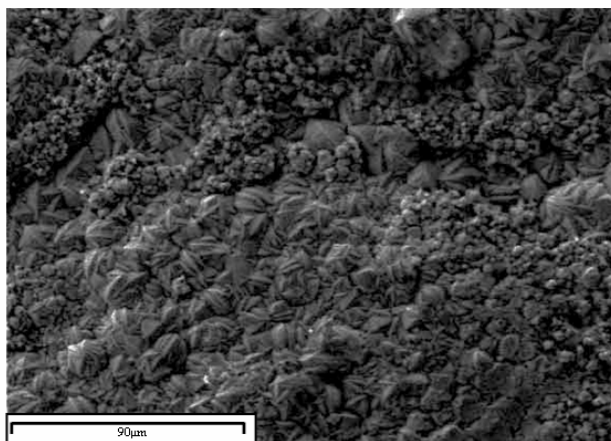
شکل ۲: اثر چگالی جریان آبکاری بر درصد کبالت پوشش حاصل از فرآیند آبکاری الکتریکی Zn-Co



شکل ۳: اثر چگالی جریان آبکاری بر سرعت پوشش دهی در فرآیند آبکاری الکتریکی Zn-Co



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش Zn-Co در چگالی جریان ۲ A/dm² با زمان آبکاری ۱۰ دقیقه



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) پوشش Zn-Co در چگالی جریان $3A/dm^2$ با زمان آبکاری ۱۰ دقیقه

Archive of SID