

بررسی ساختار، مورفولوژی و رفتار خوردگی پوشش های رسوب الکتریکی روی- منگنز در دانسیته جریان ها و pH مختلف

امین رفیعی*^۱، کیوان رئیسی^۲، محمد علی گلعدار^۳

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۲- دانشیار، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۳- استاد، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

* Amin.Rafiee@live.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۸/۰۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۱/۱۴)

چکیده

در این تحقیق به بررسی ساختار، مورفولوژی و رفتار خوردگی پوشش های رسوب الکتریکی " روی - منگنز" بروی سطح فولاد ساده کربنی در دانسیته جریان و pH مختلف پرداخته شده است. پوشش نمونه ها به روش گالوانوستاتیک در دانسیته جریان های مختلف و با استفاده از حمام اسیدی - کلریدی ایجاد شد. ساختار، مورفولوژی و درصد کمی عناصر موجود در پوشش " روی - منگنز" توسط آنالیز اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز EDS مورد مطالعه قرار گرفت و همچنین مطالعات خوردگی در محلول ۵٪ NaCl توسط آزمونهای پلاریزاسیون انجام گرفت. در این تحقیق با افزایش دانسیته جریان و مقدار pH به جزء در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} ، مقاومت به خوردگی پوشش افزایش پیدا کرد. بهترین ساختار، مورفولوژی و رفتار خوردگی در پوشش " روی - منگنز" با دانسیته جریان 100 mA.cm^{-2} ایجاد شد و بیشترین مقدار درصد وزنی منگنز موجود در پوشش در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} بدست آمد.

واژه های کلیدی:

رسوب الکتریکی، روی- منگنز، دانسیته جریان، pH، رفتار خوردگی، مورفولوژی پوشش، ساختار.

۱- مقدمه

Zn-Mn مقاومت خوردگی بهتری نسبت به سایر آلیاژهای Zn دارد [۱-۲]. پوشکف^۱ و همکارانش، مقاومت بالای خوردگی پوشش " روی - منگنز" را به دلیل وجود Mn می دانند که Mn به دو صورت عملیات حفاظت را انجام می دهد: Mn در ابتدا به علت فعال تر بودن نسبت به Zn، حل می شود بنابراین از Zn حفاظت می کند و همینطور Mn با ایجاد محصول خوردگی با حلالیت بسیار پایین مانع از خوردگی زیر لایه می شود [۳-۵]. پوشش Zn-Mn به دلیل مقاومت خوردگی مناسب و

پوشش Zn خالص به طور گسترده برای حفاظت فولاد در مقابل محیط های خورنده مورد استفاده قرار گرفته است که این نوع پوشش تا موقعی که در محیط خورنده به صورت کامل حل نشود به صورت کاتدی از فولاد حفاظت می کند. در سالهای اخیر رسوب دهی آلیاژهای Zn مورد بررسی زیادی قرار گرفته است از جمله: Zn-Ni، Zn-Fe، Zn-Co و Zn-Mn که این آلیاژها مقاومت خوردگی بیشتری نسبت به Zn خالص دارند (به دلیل نجیب تر بودن آنها نسبت به Zn). در بین این پوشش ها، پوشش

نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در الکل اتانول به صورت اولتراسونیک تمیز و پس از آن نمونه ها با آب مقطر شستشو داده شد سپس در اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۲۰ ثانیه اچ شدند و بعد از شستشو با آب مقطر فوراً داخل حمام پوشش دهی قرار داده شدند. در فرایند پوشش دهی، از فولاد ساده کربنی به عنوان الکتروود کاری^۲ (زیر لایه)، از الکتروود گرافیتی به عنوان الکتروود شمارنده^۳ و از الکتروود کالومل اشباع KCl به عنوان الکتروود مرجع^۴ (SCE) استفاده شد. عملیات پوشش دهی توسط دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات EG&G مدل 236A انجام شد. دانسیته جریان پوشش دهی 10 mA.cm^{-2} ، 50 mA.cm^{-2} ، 100 mA.cm^{-2} و 200 mA.cm^{-2} و زمان پوشش دهی به ترتیب ۱۱۰۰، ۲۲۰، ۱۱۰ و ۵۵ ثانیه انتخاب شد تا ضخامت پوشش طبق قانون فارادی تقریباً $5 \mu\text{m}$ باشد. بعد از پوشش دهی، نمونه ها با آب مقطر و الکل به طور کامل شستشو و خشک شدند. مطالعات خوردگی هم طبق شرایط فوق الذکر توسط دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات EG&G مدل 236A در محلول ۵٪ وزنی NaCl انجام گرفت که نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول به تعادل رسیدند و سپس منحنی پلاریزاسیون تافل در محدوده 250 mV تا 500 mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با نرخ رویش 1 mV.s^{-1} رسم شدند. مورفولوژی پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGATESCAN و همچنین درصد کمی عناصر موجود در پوشش توسط آنالیز EDS مدل RONTEC مورد بررسی قرار گرفتند. ساختار پوشش هم توسط آنالیز اشعه ایکس مدل Philips X'pert مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

درصد کمی عناصر موجود در پوشش ها توسط آنالیز EDS در شرایط مختلف (تغییر دانسیته جریان و pH) مورد بررسی قرار داده شد که نتایج آن در جدول (۲) در دانسیته جریان ها و pH های مختلف نشان داده شده است. از نتایج EDS می توان دریافت که با افزایش دانسیته جریان، مقدار منگنز موجود در

خواص مکانیکی ایده آل، مناسب برای استفاده در صنایع خودروسازی و صنایع الکتریکی است و با درصدهای مختلف منگنز، مناسب برای اتمسفر های دریایی (خوردگی اتمسفری) است [۶-۸]. پارامترهای مختلفی می توانند در ایجاد این نوع پوشش تاثیر بگذارند که عبارتند از: ترکیب حمام آبکاری، دما، pH، افزودنی ها، هم زدن حمام و دانسیته جریان. در تحقیقات مختلف تاثیر بعضی از این پارامترها بر روی خواص پوشش مورد بررسی قرار گرفته است [۸-۹]. در این تحقیق، عملیات پوشش دهی به روش رسوب الکتریکی در دانسیته جریان های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع (mA.cm^{-2}) در دمای 25°C و در pH های ۲ و ۴/۹ انجام شد. نتایج بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون تافل، آنالیز اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و آنالیز EDS مورد بررسی قرار گرفت.

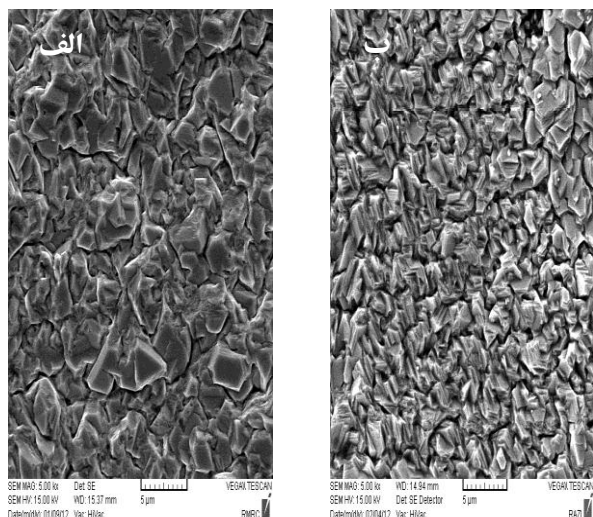
۲- مواد و روش تحقیق

در فرایند پوشش دهی نمونه ها از جنس فولاد ساده کربنی دیسکی شکل به مساحت 0.785 cm^2 انتخاب شد که این نمونه ها توسط رزین اپوکسی مانت سرد شدند. سطح فولاد تا سنباده ۳۰۰۰ سائیده شد و با پودر آلومینای $0.3 \mu\text{m}$ پولیش مکانیکی شدند. محلول پوشش دهی طبق جدول (۱) آماده شدند [۱۰] و pH محلول روی عدد ۲ و ۴/۹ توسط اسید کلریدریک رقیق و هیدروکسید پتاسیم به ترتیب تنظیم شد.

جدول (۱): ترکیبات شیمیایی حمام پوشش دهی [۱۰]

ZnCl ₂	۰/۴۶۲ M
MnCl ₂ .4H ₂ O	۰/۷۰۷ M
KCl	۲/۳۱ M
H ₃ BO ₃	۰/۴ M

هگزاگونال تشکیل شده است که به صورت صفحات مجزا عمود بر سطح زیر لایه قرار گرفته اند. این صفحات نتوانسته اند وی همه سطح زیر لایه تشکیل شوند بنابراین پوشش غیر یکنواخت است و دارای شکاف های متعددی است. با افزایش pH پوشش فشرده تر و ریز دانه تر شده است.



شکل (۲): تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" در دانسیته جریان 10 mA.cm^{-2} (الف): pH= ۲ و (ب): pH= ۴/۹

شکل (۳)، تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" بر روی سطح فولاد در دانسیته جریان 50 mA.cm^{-2} و زمان ۲۲۰ ثانیه را نشان می دهد. در این شرایط مانند نمونه قبل، پوشش از کریستال های هگزاگونال تشکیل شده است ولی دارای صفحات کوچکتر و فشرده تر نسبت به پوشش قبلی است. با افزایش pH پوشش عاری از هرگونه شکاف در مورفولوژی خود می شود.

شکل (۲)، تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" بر روی سطح فولاد در دانسیته جریان 10 mA.cm^{-2} و زمان ۱۱۰۰ ثانیه را نشان می دهد. در این دانسیته جریان، پوشش از کریستال های هگزاگونال تشکیل شده است که به صورت صفحات مجزا عمود بر سطح زیر لایه قرار گرفته اند. این صفحات نتوانسته اند وی همه سطح زیر لایه تشکیل شوند بنابراین پوشش غیر یکنواخت است و دارای شکاف های متعددی است. با افزایش pH پوشش فشرده تر و ریز دانه تر شده است.

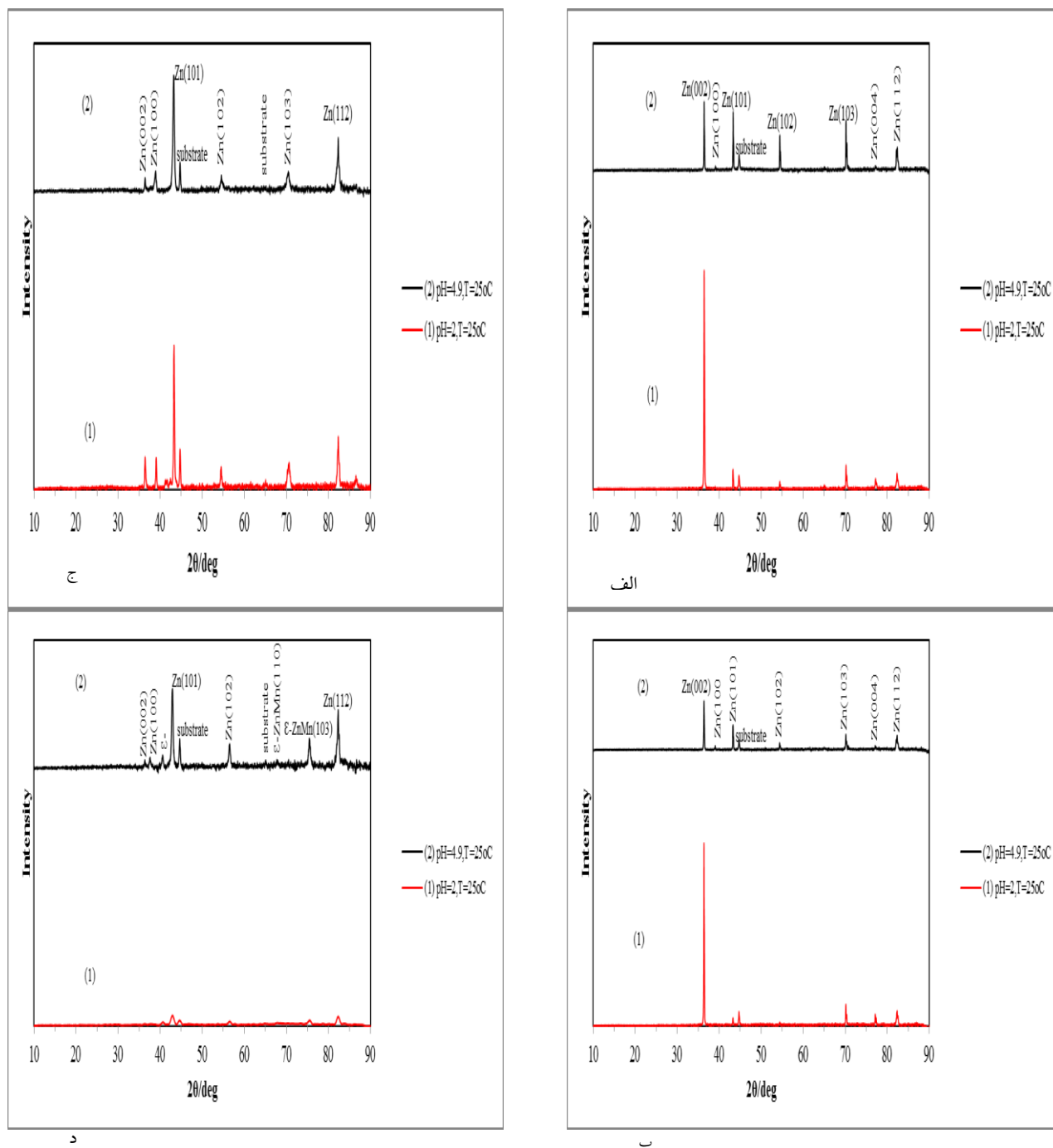
پوشش افزایش می یابد و همینطور هم با افزایش pH محلول، مقدار منگنز به حداکثر مقدار خود درون پوشش می رسد به جزء در شرایط دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} که با افزایش مقدار pH، مقدار منگنز موجود در پوشش کاهش پیدا می کند.

جدول (۲): ترکیبات شیمیایی پوشش در شرایط مختلف.

دانسیته جریان	pH=۲	pH=۴/۹
10 mA/cm^{-2}	wt.% ۱ Mn <	wt.% ۱ Mn <
50 mA/cm^{-2}	wt.% ۱ Mn <	wt.% ۱ Mn <
100 mA/cm^{-2}	wt.% ۱/۲ Mn =	wt.% ۴/۱ Mn =
200 mA/cm^{-2}	wt.% ۱۶/۵ Mn =	wt.% ۱۶/۴ Mn =

این امر را می توان این گونه توجیه نمود که با افزایش دانسیته جریان، پتانسیل کاتد به مقادیر منفی تر سوق پیدا می کند در نتیجه مقدار فلز فعال تر (Mn) در ترکیب پوشش بیشتر می شود از طرف دیگر بر طبق تئوری های نفوذ، نرخ رسوب هر فلز یک مقدار حدی دارد که با یون های که می توانند از لایه نفوذی کاتد عبور کنند تعیین می شوند. در یک دانسیته جریان معین، نرخ رسوب فلز نجیب تر (Zn) بیشتر از فلز فعال تر (Mn)، به مقدار حدی خود نزدیک است. بنابراین با افزایش دانسیته جریان، عمدتاً نرخ رسوب فلز فعال تر افزایش می یابد [۱۱]. ساختار و فاز های موجود درون پوشش توسط آنالیز اشعه ایکس در شکل (۱) مورد مطالعه قرار گرفت و تک فاز η -Zn که ساختار هگزاگونال دارد در دانسیته جریانهای ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع قابل شناسایی است ولی در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} ترکیبی از دو فاز ϵ -Zn-Mn و η -Zn با ساختار هگزاگونال قابل شناسایی است (شکل ۱. د).

شکل (۲)، تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" بر روی سطح فولاد در دانسیته جریان 10 mA.cm^{-2} و زمان ۱۱۰۰ ثانیه را نشان می دهد. در این دانسیته جریان، پوشش از کریستال های

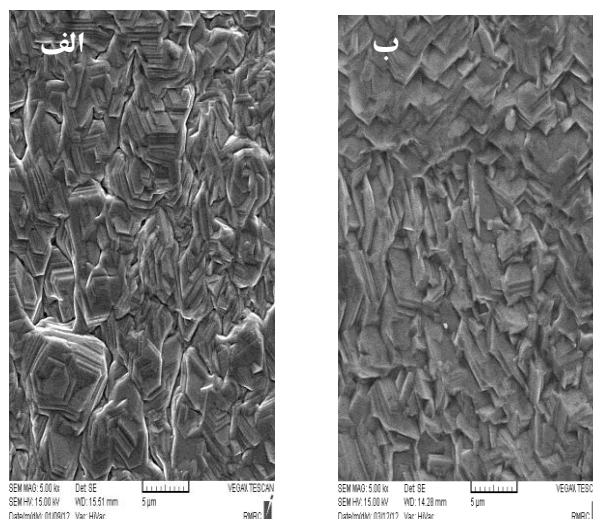


شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس پوشش "روی- منگنز" در شرایط: (الف): 10 mA.cm^{-2} ، (ب): 50 mA.cm^{-2} ، (ج): 100 mA.cm^{-2} و (د): 200 mA.cm^{-2}

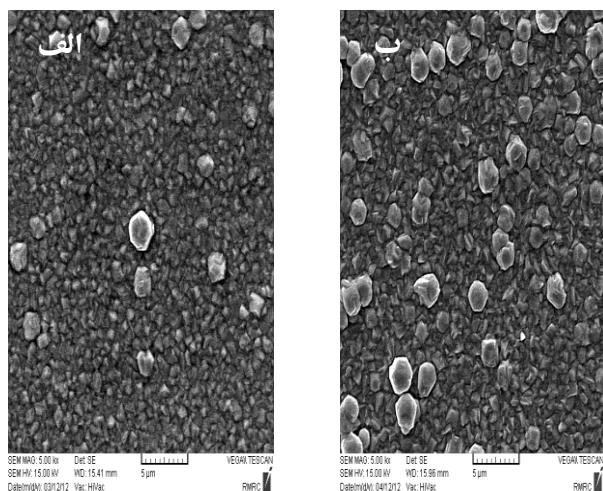
های همگراگونال تشکیل شده است ولی دارای صفحات کوچکتر و فشرده تر نسبت به پوشش قبلی است. با افزایش pH پوشش عاری از هر گونه شکاف در مورفولوژی خود می شود.

شکل (۳)، تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" بر روی سطح فولاد در دانسیته جریان 50 mA.cm^{-2} و زمان ۲۲۰ ثانیه را نشان می دهد. در این شرایط مانند نمونه قبل، پوشش از کریستال

شکل (۵)، تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" بر روی سطح فولاد در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} و زمان ۵۵ ثانیه را نشان می دهد. در این شرایط پوشش تشکیل شده است از دانه های ریز و شکاف هایی که کل زیر لایه را پوشانده اند و همچنین دانه های درشتی که در تمام پوشش پخش شده است. در رسوب دهی الکتریکی، چگالی جریان با تغییر سینتیک رسوب دهی باعث تغییر سرعت نفوذ، رسوب و سرعت جوانه زنی ذرات در سطح کاتد می شود. با افزایش دانسیته جریان و بالا رفتن سرعت آبرکاری، اندازه ذرات ریزتر شده و ساختار تغییر می یابد [۱۲]. بنابراین چگالی جریان عامل مهمی در کنترل خواص پوشش است.



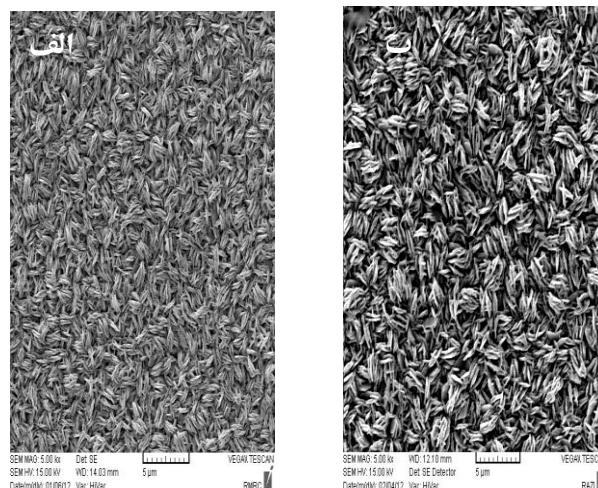
شکل (۳): تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" در دانسیته جریان 50 mA.cm^{-2} (الف): $\text{pH} = 2$ و (ب): $\text{pH} = 4/9$



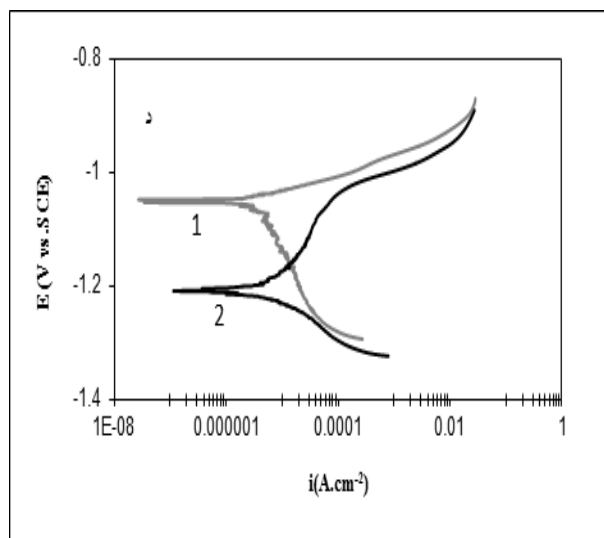
شکل (۵): تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} (الف): $\text{pH} = 2$ و (ب): $\text{pH} = 4/9$

شکل (۶)، نمودارهای تافل را در دانسیته جریان ها و pH های مختلف را نشان می دهد. نتایج حاصل از آزمایشات خوردگی و منحنی های پلاریزاسیون تافل در جدول (۳) آورده شده است. مورفولوژی سطح و ترکیب شیمیایی پوشش نقش مهمی را در مقاومت خوردگی پوشش ایفا می کند [۵].

شکل (۴)، تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" بر روی سطح فولاد در دانسیته جریان 100 mA.cm^{-2} و زمان ۱۱۰ ثانیه را نشان می دهد که پوشش ایجاد شده در این شرایط دارای صفحات هگزاگونالی ریز و تیغه ای است که این پوشش بسیار فشرده و یکنواخت و بدون هیچگونه شکافی است و همچنین با افزایش pH، هیچ تغییری در مورفولوژی پوشش ایجاد نمی شود ولی صفحات پوشش بزرگتر می شوند که نشان دهنده افزایش درصد عناصر آلیاژی درون پوشش می باشد.



شکل (۴): تصویر مورفولوژی پوشش "روی- منگنز" در دانسیته جریان 100 mA.cm^{-2} (الف): $\text{pH} = 2$ و (ب): $\text{pH} = 4/9$

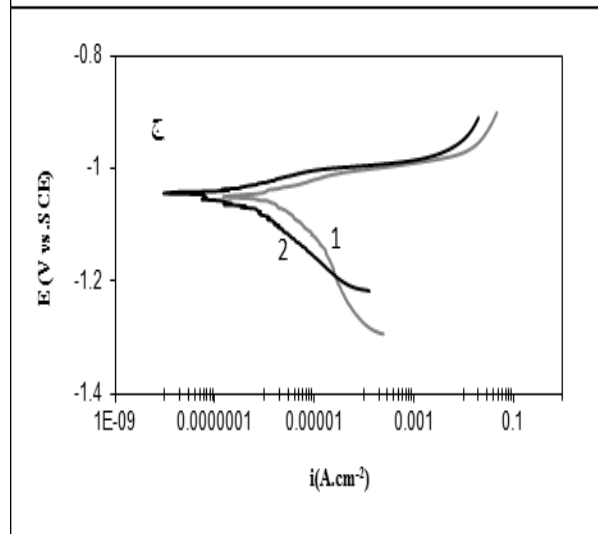
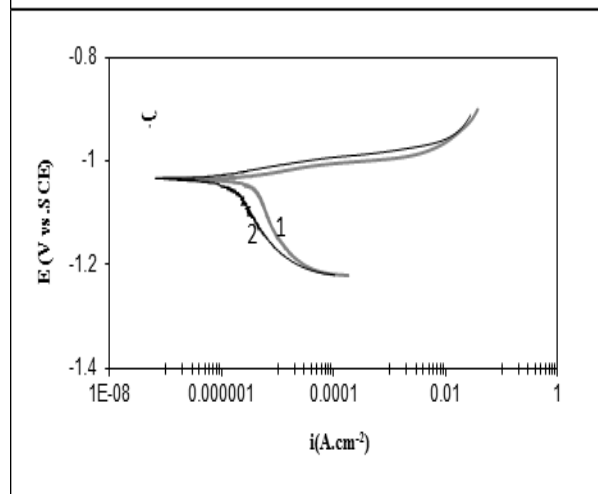
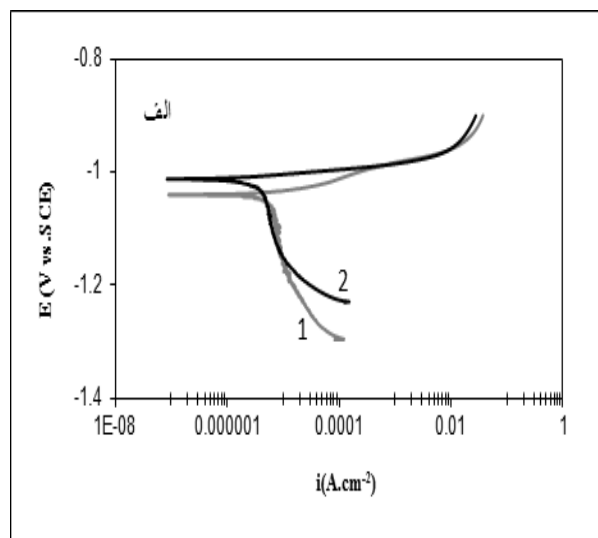


شکل ۶: نمودارهای تافل در دانسیته جریان های (الف): 10 mA.cm^{-2} ، (ب): 50 mA.cm^{-2} ، (ج): 100 mA.cm^{-2} ، (د): 200 mA.cm^{-2} و pH های مختلف: (۱): $\text{pH} = 2$ و (۲): $\text{pH} = 4/9$.

پارامترهایی که در رفتار خوردگی پوشش های پایه روی تاثیر گذار هستند شامل: بافت، تنش باقیمانده، ترکیبات فازی و ترکیبات شیمیایی پوشش هستند [۱۳].

نتایج نشان می دهد به جزء در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} مقاومت به خوردگی پوشش با افزایش دانسیته جریان و pH بیشتر می شود. کاهش مقاومت به خوردگی پوشش در دانسیته جریان 200 mA.cm^{-2} را می توان به مورفولوژی غیر یکنواخت پوشش و همبند بودن فازی بودن پوشش در این شرایط نسبت داد. مقدار افت پتانسیل خوردگی با افزایش pH در این شرایط می تواند به دلیل افزایش اندازه دانه پوشش باشد [۱۴].

در دانسیته جریان 100 mA.cm^{-2} ، مورفولوژی پوشش کاملا یکنواخت و بدون هیچ عیب و شکافی است و همچنین پوشش در این شرایط دارای مقدار منگنز مناسب جهت حفاظت زیر لایه در شرایط خوردگی است. منگنز به علت فعال تر بودن نسبت به روی، حل می شود بنابراین از روی (Zn) حفاظت می کند و همبند بودن با ایجاد محصول خوردگی با حلالیت بسیار پایین مانع از خوردگی زیر لایه می شود [۳-۵]. بنابراین این پوشش بالاترین مقاومت به خوردگی را در بین پوشش های دیگر در



دانشیته جریان های مختلف دارد.

جدول (۳): پارامترهای الکتروشیمیایی خوردگی استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون نافل

	۱۰mA /cm ⁻²		۵۰mA /cm ⁻²		۱۰۰mA /cm ⁻²		۲۰۰mA /cm ⁻²	
	۲pH	۴/۹pH	۲pH	۴/۹pH	۲pH	۴/۹pH	۲pH	۴/۹pH
	°C۲۵T=	°C۲۵T=	°C۲۵T=	°C۲۵T=	°C۲۵T=	°C۲۵T=	°C۲۵T=	°C۲۵T=
i_{corr} /μA cm ⁻²	۵/۶	۴	۳/۵	۱/۴	۱/۴	۰/۲	۴	۷/۱
E_{corr} /V	-۱/۰۴	-۱/۰۱	-۱/۰۳	-۱/۰۳	-۱/۰۵	-۱/۰۴	-۱/۰۵	-۱/۲
β_a V /decade	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۱۵
β_c V /decade	۰/۱۸	۰/۴	۰/۱۳	۰/۱۶	۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۲۱	

۴- نتیجه گیری

۱- با افزایش دانشیته جریان و مقدار pH، میزان درصد منگنز پوشش "روی-منگنز" افزایش می یابد و مورفولوژی پوشش کاملاً تغییر می یابد. پوشش در دانشیته جریان و pH بالا فشرده تر و یکنواخت تر می باشد به خصوص در دانشیته جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع.

۲- پوشش در دانشیته جریان های ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع دارای ساختار تک فاز η-Zn هستند که ساختار هگزگونال دارد ولی با افزایش مقدار منگنز در پوشش به خصوص در دانشیته جریان ۲۰۰mA.cm⁻² ترکیبی از دو فاز η-Zn و ε-Zn-Mn با ساختار هگزگونال قابل شناسایی است.

۳- بهترین مقاومت به خوردگی را پوشش "روی-منگنز" در دانشیته جریان ۱۰۰mA.cm⁻² و pH= ۴/۹ دارد که به دلیل ساختار تک فاز و مورفولوژی یکنواخت این پوشش است.

۵- مراجع

- [1] M. Selvam, S.Guriviah & Bull.Electrochem, Vol. 6, p. 485, 1990.
- [2] S.John,S.M.Silaimani,V.Anand & T.Vasudeva, Bull. Electrochem, Vol 18, p. 407, 2002 .
- [3] N. Boshkov, K. Petrov & S. Vitkova, "Corrosion Products of Zinc-Manganese Coatings Double-Protective Action of Manganese", Met. Finish,p. 100, 2002.
- [4] N. Boshkov, "Galvanic Zn-Mn alloys— electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability" ,Surf. Coat. Technol, Vol 172, p. 217, 2003.
- [5] N. Boshkov, K. Petrov & G. Raichevski, "Corrosion behavior and protective ability of multilayer Galvanic coatings of Zn and Zn-Mn alloys in sulfate containing medium", Surface&CoatingsTechnology, Vol 200, pp. 5995–6001, 2006.

- solutions", *Thin Solid Films*, Vol 424, pp. 171-178, 2003.
- [11] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1963.
- [12] W.H. Lee, S.C. Tang & K.C. Chung, "Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder", *Surface and Coatings Technology*, Vol 120-121, pp. 607-611, 1999.
- [13] H. Park, J. A. Szpunar, "The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coating ", *Corrosion Science*, Vol 40, pp. 525-545, 1998.
- [14] S.H. Mosavat, M.H. Shariat, M.E & Bahrololoom, " Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings", *Corrosion Science*, Vol 59, pp. 81-87, 2012.
- [6] B. Bozzini, V. Accardi, P.L. Cavallotti & F. Pavan, "Electrodeposition of Zn-Mn alloys in the presence of thiocarbamide", *Met. Finish*, Vol 97, p. 33, May 1999.
- [7] M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, "Magnetization behaviour of electrodeposited Zn-Mn alloys", *Material science and engineering B*, Vol 40, pp. 19-23, 1996.
- [8] C. Savall, C. Reber, D. Sylla, M. Gadouleau, P.h. Refait & J. Creus, "Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn-Mn alloys from acidic chloride bath", *Materials Science and Engineering A*, Vol 430, pp. 165-171, 2006.
- [9] P. Díaz-Arista, Z.I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas & G. Trejo, "Electrodeposition and characterization of Zn-Mn alloy coatings obtained from chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive", *Surface & Coatings Technology*, Vol 203, pp. 1167-1175, 2009.
- [10] D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau & P.h. Refait, "Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride

۶- پی نوشت:

- [1] Boshkov
 [2] Working Electrode
 [3] Counter Electrode
 [4] Reference Electrode