

بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی Zn-Co و روی خالص، ایجاد شده توسط جریان مستقیم از حمام قلیایی

میثم حیدری و محمود حیدرزاده سهی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد- دانشگاه تهران

(دریافت مقاله : ۸۷/۱۱/۳۰ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱/۳۰)

چکیده

پوشش‌های آلیاژی Zn-Co و Zn به روش آبرکاری الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم از حمام قلیایی حاوی کمپلکس‌ساز گلیسین بر روی فولاد AISI 1018 ایجاد شدند. بررسی‌های ریزساختاری و ترکیبی پوشش‌ها با استفاده از SEM و EDS انجام و به منظور تعیین فازهای موجود در پوشش از XRD استفاده شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به وسیله آزمایش پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵ درصد نمک طعام مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دانسیته جریان آبرکاری، میزان کبالت پوشش افزایش می‌یابد و همچنین اندازه دانه پوشش با افزایش دانسیته جریان ابتدا کاهش و با افزایش مجدد آن افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی، بیشتر تحت تاثیر مورفولوژی و ترکیب فازی پوشش‌های رسوب کرده است و پوشش آلیاژی Zn-Co با ۰/۸۷ درصد وزنی کبالت به علت ساختار تک فازی و اندازه دانه کوچکتر دارای بالاترین مقاومت به خوردگی است.

واژه های کلیدی: آبرکاری الکتریکی، Zn-Co، مورفولوژی، ترکیب فازی، خوردگی.

Study of the corrosion resistance of Zn and Zn-Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current

M. Heydari Gharahcheshmeh and M. Heydarzadeh Sohi

Department of Material Engineering, Tehran University

Abstract

The corrosion behavior of Zn and Zn-Co alloy electrodeposits that were obtained from weakly alkaline glycine solutions has been studied. SEM, EDS and XRD were used to study of surface morphology, chemical composition and phase structure of the coatings. Corrosion behavior of Zn and Zn-Co alloy coatings were studied by Tafel polarization experiment in 3.5 wt.% NaCl solution. The results showed that increasing of current density during deposition, increases cobalt content of the coating. It was also shown that increasing of current density, up to a value, decreases the grain size and further increase in current density increases grain size of the deposit. It was also noticed that corrosion resistance of deposits were highly influenced by the composition and morphology of the coatings. Zn-Co deposit containing 0.87 wt.% Co showed the highest corrosion resistance due to its single phase and finer structure.

Keywords: Zn-Co, Electrodeposition, Grain size, Phase composition, Corrosion resistance.

E-mail of corresponding authors: mheydari@ut.ac.ir, mhsohi@ut.ac.ir.

مقدمه

استفاده کردند و مشاهده نمودند که کومارین بر احیای روی تاثیرگذار است اما تاثیری بر احیای کبالت ندارد. آنها همچنین مشاهده کردند که پوشش دارای ساختار ریزدانه‌تری در حضور کومارین است. آپاریکو^۷ و همکارانش [۷] تاثیر کبالت را بر رسوب‌دهی الکتریکی روی در حمام قلیایی گلیساین^۸ بررسی کردند و مشاهده کردند که ترسیب کبالت در حضور روی به پتانسیل‌های منفی‌تری جابه‌جا می‌شود و هم‌رسوبی روی-کبالت به طور موفقیت آمیزی انجام می‌شود. در این تحقیق، مقاومت به خوردگی پوشش روی خالص و پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت ایجاد شده از حمام قلیایی حاوی کمپلکس‌ساز گلیساین به منظور تعیین پوشش آلیاژی با مقدار کبالت بهینه مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

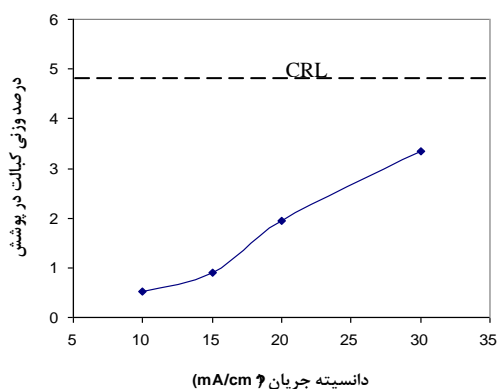
از صفحات فولادی استاندارد (AISI 1018) به مساحت (۴cm×۲cm) به عنوان زیر لایه جهت انجام فرآیند پوشش دهی استفاده شد و ورق روی با خلوص بالا به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. عملیات آماده سازی قبل از آبکاری بدین صورت بود که صفحات فولادی تا سنباده ۲۰۰۰ پولیش شدند و عملیات چربی‌گیری با استفاده از یک چربی‌زدای صنعتی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰°C صورت گرفت. نمونه‌ها پس از شستشو با آب مقطر، در دانسیته جریان ۳۰mA/cm² به مدت ۳ دقیقه در محلول قلیایی شامل (۲۰g/L NaOH، ۴۰g/L Na₂CO₃ و ۲۰mL Merck surfactant ۱۰) به صورت الکتروآندی تمیزکاری و مجدد با آب مقطر شسته و در اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۳ دقیقه اچ شدند. سپس دوباره عمل شستشو با آب مقطر صورت گرفت. بعد از طی مراحل آماده سازی، به منظور جلوگیری نمودن از تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح، نمونه‌ها بلافاصله در الکترولیت قرار داده شدند. رسوب‌دهی الکتریکی از محلول شامل (۰/۴M ZnSO₄، ۲M glycine و ۰/۰۲M CoSO₄) با استفاده از دانسیته جریان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mA/cm² در دمای محیط

آلیاژسازی روی با یک فلز نجیب‌تر از آن، منجر به مقاومت خوردگی بیشتر پوشش آلیاژی نسبت به روی خالص می‌شود. این آلیاژها عموماً مقاومت به خوردگی مناسب‌تر و خواص جوش‌پذیری، شکل‌پذیری و رنگ‌پذیری بهتری دارند [۱-۳]. در طول رسوب‌دهی روی با فلزات خانواده آهن، فلز فعال‌تر (روی) در ابتدا رسوب می‌کند که این پدیده توسط برنر^۱ با نظریه ترسیب آناملوس تشریح شده است [۳-۷].

رسوب‌دهی الکتریکی آلیاژهای روی در چند دهه اخیر به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. با این وجود مقدار بهینه عنصر آلیاژی و مکانیسم حفاظتی آنها موضوعی است که هنوز مورد توجه تحقیقاتی بوده و تحت مطالعه و بررسی است [۸-۱۴]. لیمانتو^۲ و همکارانش [۱۰] عملکرد خوردگی پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با مقادیر ۱ تا ۱۸ درصد اتمی کبالت و پوشش روی خالص را در حمام اسیدی بررسی کردند. آنها مشاهده نمودند که پوشش آلیاژی روی با ۱۸ درصد اتمی کبالت دارای بالاترین مقاومت به خوردگی است. رامانوسکاس^۳ و همکارانش [۱۴] اشاره کرده‌اند که ویژگی‌های ساختاری پوشش آلیاژی روی-کبالت نقش مهمی در مقاومت خوردگی آن دارد. بوشکو^۴ و همکارانش [۱۳] ترکیب محصولات خوردگی پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت ایجاد شده از حمام اسیدی را در محلول ۵ درصد NaCl بررسی کردند. آنها دریافتند که محصولات خوردگی پوشش‌های روی-کبالت بیشتر شامل مونو هیدرات کلرید هیدروکسید روی است و مقاومت خوردگی بالای پوشش آلیاژی روی-کبالت نسبت به روی خالص به دلیل انحلال کم این ترکیب است.

ترکیبات آلی به منظور بهبود خواص رسوب نهایی به حمام آبکاری اضافه می‌شوند [۱۵، ۱۶]. موآنگا^۵ و همکارانش [۱۶] برای ایجاد پوشش روی-کبالت در حمام اسیدی از کومارین^۶

^۱ Brenner^۲ Lima Neto^۳ Ramanauskas^۴ Boshkov^۵ Mouanga^۶ coumarin^۷ Aparicio^۸ glycine



شکل ۱. اثر دانسیته جریان آبکاری بر درصد وزنی کبالت پوشش

پوشش آلیاژی روی-کبالت می‌شود [۶،۴]. جنبش و تحرک موجود در لایه‌ی هیدروکسید روی واقع در سطح کاتد، برای توجیه ترسیب آنامالوس مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر طبق این مدل ضخامت لایه هیدروکسید روی متناوباً تغییر می‌کند. رسوب‌دهی کبالت وقتی که لایه هیدروکسید روی در حال از بین رفتن است رخ می‌دهد. در این حالت با توجه به تقدم احیا، ابتدا هیدروژن و یون کبالت و سپس یون روی احیا می‌شوند. با احیای هیدروژن، pH لایه‌ی مجاور کاتد افزایش یافته و باعث شکل‌گیری مجدد لایه هیدروکسید روی می‌شود. با تشکیل لایه‌ی هیدروکسید روی، دوباره احیای یون روی غالب می‌گردد و به این ترتیب درصد کبالت بسیار کمتر از درصد روی در پوشش است [۷،۶].

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان، ترسیب یون‌های روی که با سهولت بیشتری احیا می‌شوند، سرعت گرفته و در نتیجه آن محلول مجاور کاتد از یون روی تهی می‌شود. این امر باعث می‌شود یون‌های کبالت بیشتری فرصت احیا شدن بدست آورده و نرخ احیای آنها بالا رود و در نهایت مقدار کبالت پوشش افزایش یابد.

شکل ۲ مورفولوژی پوشش روی خالص در دانسیته جریان ۱۵ mA/cm² و پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت را در دانسیته جریان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰، و ۳۰ mA/cm² نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود، مورفولوژی حاصل از پوشش روی خالص ترکیبی از تعداد زیادی هم‌چنین مشاهده می‌شود که در پوشش آلیاژی روی-کبالت با افزایش دانسیته جریان از ۱۰ به ۱۵ mA/cm² اندازه دانه‌ها

انجام شد. pH الکترولیت با اضافه نمودن هیدروکسید سدیم در حدود ۱۰ تنظیم و مدت زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۵ دقیقه انتخاب شد. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها توسط آنالیزور EDS نصب شده بر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. از دستگاه پراش سنخ پرتوی ایکس (XRD) برای تعیین ساختار و نوع فازهای موجود در پوشش استفاده شد. این آزمایش‌ها توسط پراش پرتوی Co K_α انجام شد.

جهت بررسی خواص خوردگی پوشش‌ها از آزمایش پلاریزاسیون تافل^۱ استفاده شد. آزمایش‌های خوردگی در یک سل سه الکترودی و در محلول نمک طعام ۳/۵٪ با استفاده از دستگاه EG&G Potentiostat/Galvanostat مدل ۲۷۳ A انجام شد. الکتروکاتولم اشباع (SCE) به عنوان الکتروکد مرجع و الکتروکد کمکی از جنس پلاتین انتخاب شدند. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک با سرعت روبش ۲ mV/s از -۱۸۰۰ mV تا ۲۰۰ mV انجام شد. در تمام آزمایش‌های خوردگی سطحی به ابعاد ۱ cm × ۱ cm به عنوان سطح تماس با محلول در نظر گرفته شد و بقیه سطح توسط لاک پوشانده شد.

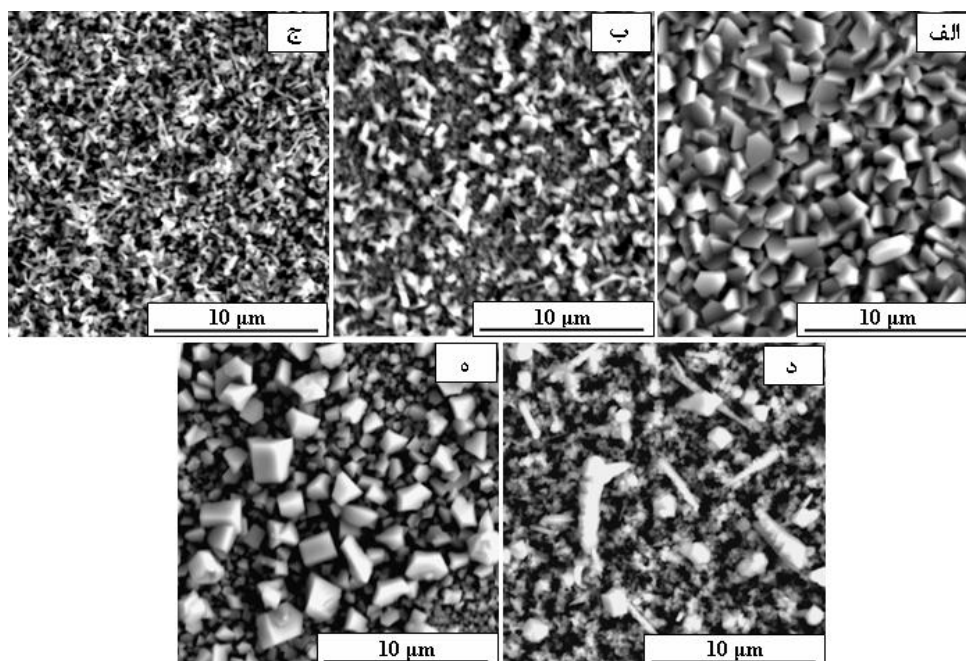
نتایج و بحث

شکل ۱ اثر دانسیته جریان را بر روی درصد وزنی کبالت موجود در پوشش حاصل از حمام آبکاری الکتروکدی شامل ۰/۰۲M CoSO₄، ۰/۰۴M ZnSO₄، و ۲M glycine نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان، مقدار کبالت پوشش افزایش یافته و به ترکیب خط CRL (خط ترکیبی مرجع) که به صورت معادله ۱ تعریف شده است، نزدیک می‌شود.

$$CRL = \frac{c(Co^{2+})}{[c(Co^{2+}) + Zn^{2+}]} \quad (1)$$

و $c(Co^{2+})$ و $c(Zn^{2+})$ به ترتیب غلظت یون‌های کبالت و روی در الکترولیت است.

مقدار کبالت کمتر پوشش در مقایسه با ترکیب خط مرجع (CRL) در نتیجه ترسیب ترجیحی فلز فعال‌تر (روی) نسبت به فلز نجیب‌تر (کبالت) است که منجر به ترسیب آنامالوس



شکل ۲. مورفولوژی پوشش الف) روی خالص در دانسیته جریان 15 mA/cm^2 و پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت در دانسیته جریان‌های: ب) 10 mA/cm^2 ج) 15 mA/cm^2 د) 20 mA/cm^2 ه) 30 mA/cm^2

سریع دانه‌ها و آگلومراسیون بالای جوانه‌ها در مقایسه با سرعت جوانه‌زنی نسبت داده می‌شود [۱۴،۷].

الگوهای XRD حاصل از پوشش روی خالص و پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت در دانسیته جریان‌های مختلف به منظور بررسی تاثیر دانسیته جریان آبکاری بر ترکیب فازی پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت در شکل ۳ ارائه شده است. مشاهده

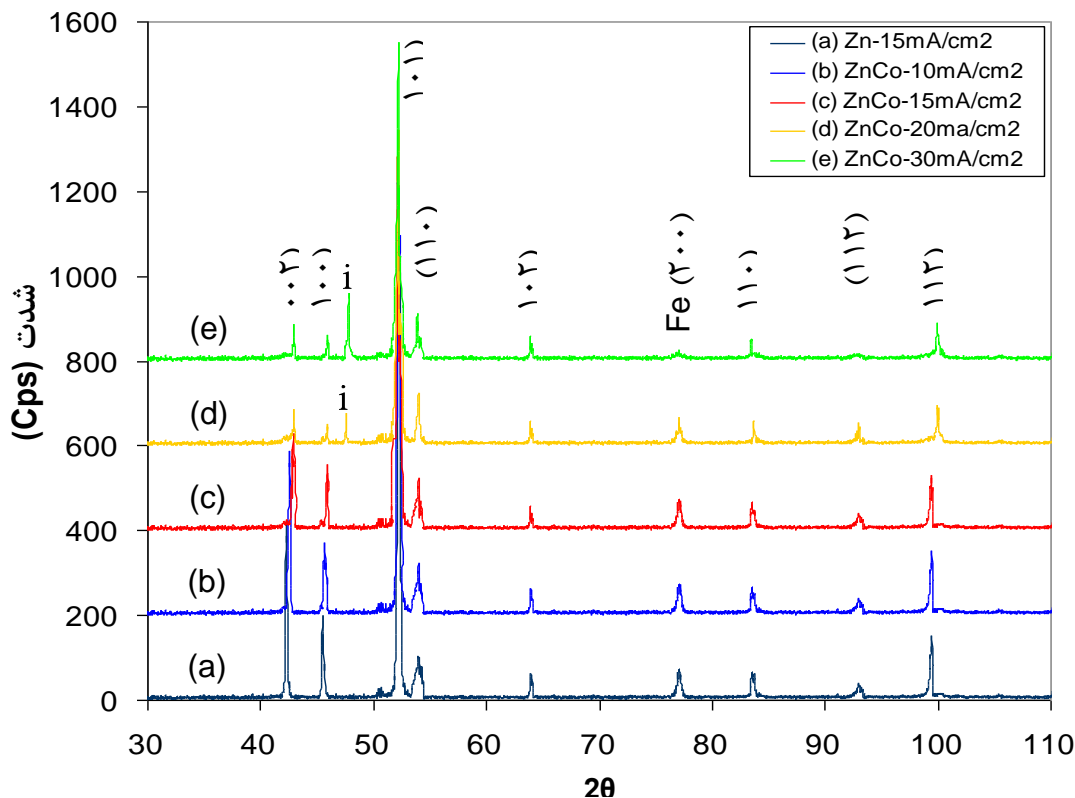
می‌شود که در میان پیک‌های مربوط به صفحات کریستالوگرافی روی خالص، پیک مربوط به صفحه (۱۰۱) دارای بالاترین شدت است. با افزایش مقدار کبالت در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت در نتیجه افزایش دانسیته جریان آبکاری، مشاهده می‌شود که شدت پیک صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰) و (۱۰۱) کاهش بیشتری می‌یابد که این کاهش شدت به مقدار کمتری در سایر پیک‌های مربوط به فاز هگزاگونال روی نیز مشاهده می‌شود. این کاهش در شدت پیک‌ها در نتیجه تغییر در جهت‌گیری صفحات کریستالوگرافی روی به دلیل افزایش مقدار کبالت در پوشش

است که باعث اعوجاج ساختار هگزاگونال روی می‌شود [۷ و ۱۶-۱۸]. دو فاز مختلف روی برای پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت مشاهده می‌شود. فاز η که محلول جامد کبالت در روی است، اولین فاز تشخیص داده شده است.

کوچکتر شده و با افزایش مجدد دانسیته جریان از 15 به 30 mA/cm^2 اندازه دانه‌ها به تدریج افزایش یافته و رشد جوانه‌های پلی‌هدرال مشاهده می‌شود، لذا می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش دانسیته جریان آبکاری به دلیل بالا رفتن مقدار پتانسیل اضافی، انرژی آزاد برای شکل‌گیری هسته‌های جدید در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت افزایش می‌یابد که منجر به سرعت جوانه‌زنی بالاتر و ایجاد پوشش‌هایی با اندازه دانه کوچکتر می‌شود [۱۴]. اما افزایش مجدد دانسیته جریان

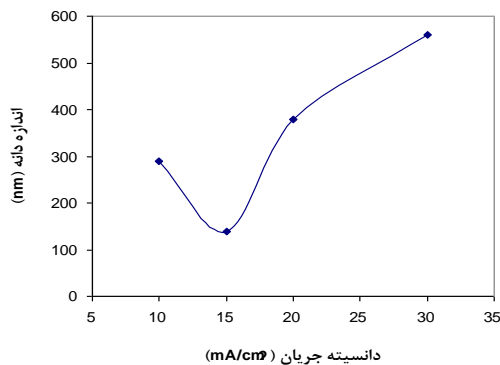
کریستال‌های هگزاگونال است که به طور معمول در ترسیب روی مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار کبالت پوشش مشاهده می‌شود که مورفولوژی از حالت هگزاگونال به زاویه‌دار تغییر کرده است که در توافق با مطالعات انجام شده توسط لدهی^۱ و همکارانش [۵] است.

آبکاری از 15 mA/cm^2 به بالا منجر به ایجاد جوانه‌های پلی‌هدرال بزرگ و ناپیوسته می‌شود که باعث می‌شود همگنی توزیع دانه‌ها کاهش یافته و اندازه دانه‌ها افزایش یابد. شکل‌گیری دانه‌های پلی‌هدرال بزرگ و ناپیوسته به رشد



شکل ۳. الگوهای XRD حاصل از پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت و روی خالص در دانسیته جریان‌های مختلف

این فاز در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با مقادیر ۰/۵۲ و ۰/۸۹ درصد وزنی کبالت مشاهده می‌شود. الگوی پراکندگی فاز η بسیار مشابه با الگوی پراکندگی روی خالص با جهت‌گیری کریستالوگرافی متفاوت است [۱۶]. با افزایش دانسیته جریان آبرکاری در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت مشاهده می‌شود که در دانسیته جریان 20 mA/cm^2 ، پیک کوچک i در $2\theta = 48^\circ$ تشکیل می‌شود که مربوط به شکل‌گیری فاز γ (CoZn_{13}) است. با افزایش دانسیته جریان آبرکاری مقدار فاز γ در نتیجه افزایش مقدار کبالت پوشش افزایش می‌یابد. تعیین اندازه دانه‌های پوشش آلیاژی روی-کبالت و روی خالص با استفاده از پهنای پیک‌ها در نمودارهای XRD توسط رابطه تصحیح شده شرر انجام شد. شکل ۴ اندازه دانه‌های پوشش آلیاژی روی-کبالت را بر حسب دانسیته جریان اعمالی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دانسیته جریان آبرکاری از ۱۰ به 15 mA/cm^2 اندازه دانه از ۲۹۰ به 140 nm کاهش می‌یابد و با افزایش مجدد دانسیته جریان از ۱۵ به



شکل ۴. اثر دانسیته جریان آبرکاری بر اندازه دانه پوشش آلیاژی روی-کبالت

شکل ۴. اثر دانسیته جریان آبرکاری بر اندازه دانه پوشش آلیاژی روی-کبالت

جدول ۱. شرایط آبرکاری، ترکیب شیمیایی و فازی و اندازه دانه‌ی پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت و روی خالص

نمونه	دانسیتته جریان (mA/cm ²)	مقدار کبالت در پوشش (wt. %)	اندازه دانه (nm)	فازهای ایجاد شده
Zn	۱۵	۰	۷۴۰	Pure zinc
Zn-Co	۱۰	۰/۵۲	۲۹۰	η
Zn-Co	۱۵	۰/۸۹	۱۴۰	η
Zn-Co	۲۰	۱/۹۵	۳۸۰	η+γ
Zn-Co	۳۰	۳/۳۴	۵۶۰	η+γ

ZHC دارای ثابت انحلال بسیار پایینی در حدود $10^{-14/2}$ است که خواص حفاظتی پوشش را افزایش می‌دهد [۱۲ و ۱۳].

نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون تافل در جدول ۲ ارایه شده است. به طور کلی دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی به منظور مشخص نمودن انحلال فعال مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. پتانسیل روئین (E_p) به منظور تشخیص توانایی روئین شدن مواد به کار می‌رود و دانسیته جریان روئین (I_p) و دامنه روئین شدن به منظور ارزیابی پایداری شیمیایی و مقاومت خوردگی لایه‌های روئین استفاده می‌شود [۲۰].

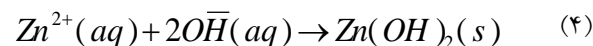
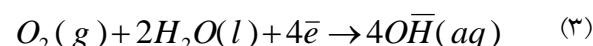
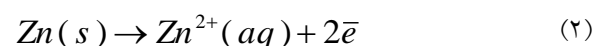
با توجه به نتایج مندرج در جدول ۲ مشاهده می‌شود که در میان پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت، پوشش با مقدار ۰/۸۹ درصد وزنی کبالت علاوه بر دارا بودن دانسیته جریان خوردگی کمتر، فیلم روئین حفاظتی با دامنه گسترده‌تری نیز ایجاد کرده است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که دانسیته جریان روئین پوشش آلیاژی روی-کبالت با مقدار ۰/۸۹ درصد وزنی کبالت کمتر از سایر پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت است که نشان‌دهنده سهولت تشکیل لایه روئین است. بنابراین آلیاژ روی-کبالت مقدار ۰/۸۹ درصد وزنی کبالت، دارای مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به سایر پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت است.

تفاوت قابل ملاحظه‌ای در دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با مقادیر ۰/۵۲، ۱/۹۵ و ۳/۳۴ درصد وزنی کبالت مشاهده نمی‌شود.

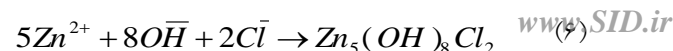
در حالی که لایه روئین حفاظتی شکل گرفته بر سطح آلیاژ

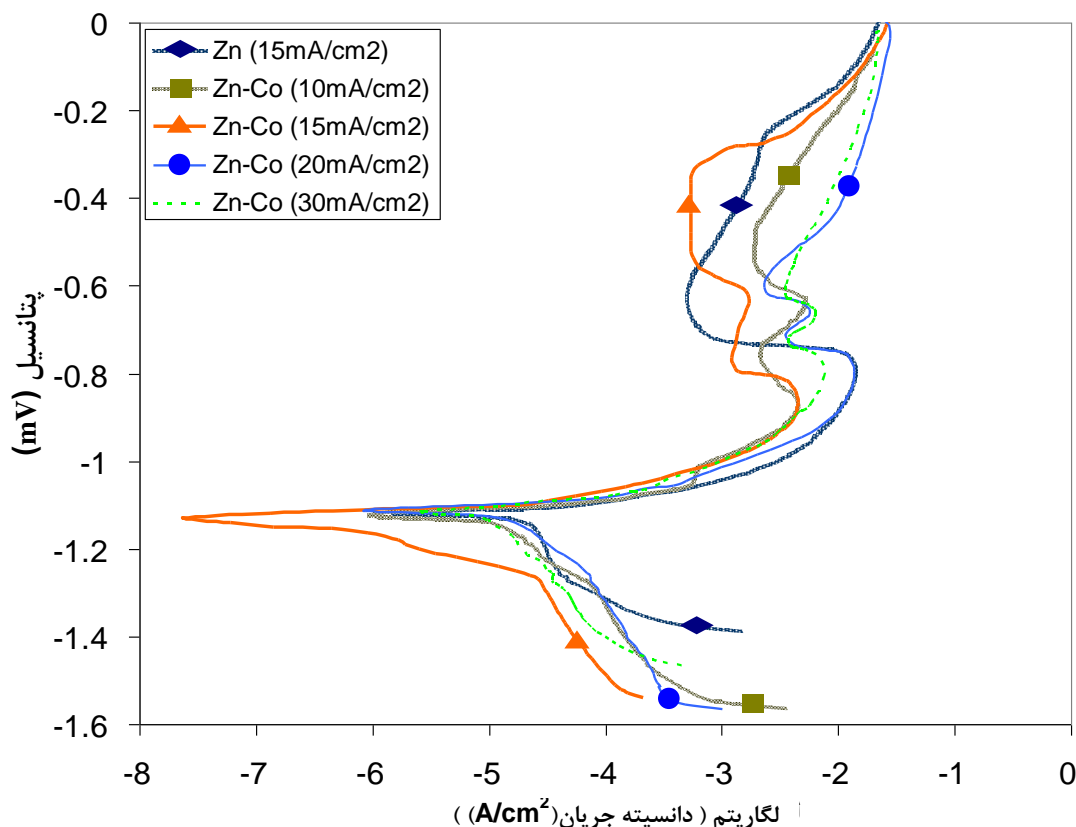
نوعی رفتار فعال-روئین-عبور از حالت روئین را به وضوح می‌توان در پوشش‌های روی و روی-کبالت مشاهده نمود. دو مرحله روئین شدن در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت مشاهده می‌شود که می‌توان چنین تصور نمود که لایه‌ی حفاظتی طی دو مرحله تشکیل می‌شود. در حالی که تنها یک مرحله روئین شدن در پوشش روی خالص مشاهده می‌شود.

هنگامی که آلیاژ روی-کبالت خورده می‌شود، روی به صورت ترجیحی شروع به انحلال می‌کند. معمولاً واکنش‌های شیمیایی خوردگی روی مطابق روابط ۲ الی ۵ انجام می‌شود:



بنابراین لایه‌ی حفاظتی ترکیبی کمپلکس از نمک‌های هیدروکسید روی و اکسید روی است که سطح پوشش‌های خورده شده را می‌پوشاند و ناحیه ثابتی را ایجاد می‌کند که دانسیته جریان مستقل از پتانسیل است [۱۹، ۱۰]. حضور کبالت منجر به انحلال بیشتر روی از پوشش آلیاژی روی-کبالت در تماس با محلول NaCl می‌شود. افزایش انحلال روی باعث می‌شود، تا با یون‌های کلریدی محیط طبق معادله‌ی ۶ واکنش دهد و منجر به شکل‌گیری کلرید هیدروکسید روی منوهیدراته (ZHC) شود.





شکل ۵. نمودارهای حاصل از آزمایش پلاریزاسیون Tafel پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت و روی خالص در محلول NaCl ۳/۵٪.

پوششی که دارای اندازه دانه کوچک‌تری است به خاطر بالا بودن دانسیته مرز دانه‌ها منجر به شکل‌گیری لایه روئین حفاظتی با سرعت بیشتر شده و در نهایت باعث مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش تک فازی با ساختار ریز دانه می‌شود. در تحقیقاتی که توسط یوسف^۱ و وانگ^۲ [۲۰، ۱۹] بر روی پوشش‌های نانوکریستالی روی و کبالت انجام شده، مشاهده شده است که با افزایش دانسیته مرز دانه‌ها، لایه روئین حفاظتی علاوه بر این که به سرعت تشکیل می‌شود، دامنه‌ی گسترده‌تری نیز نسبت به پوشش‌های درشت دانه روی و کبالت دارد.

در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با ساختار تک فازی η ، با مقایسه نمودارهای پلاریزاسیون حاصل از پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت و روی خالص دریافت می‌شود که پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با مقادیر ۰/۵۲ و ۰/۸۹ درصد وزنی

روی-کبالت با مقدار ۰/۵۲ درصد وزنی کبالت دارای دامنه گسترده‌تری است که نشان دهنده‌ی مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش آلیاژی روی-کبالت با مقدار ۰/۵۲ درصد وزنی کبالت در مقایسه با پوشش‌های آلیاژی با مقادیر ۱/۹۵ و ۳/۳۴ درصد وزنی کبالت است.

آلیاژی روی-کبالت با ۳/۳۴ درصد وزنی کبالت به علت دامنه روئین شدن کمتر و دانسیته جریان خوردگی بالاتر، دارای مقاومت به خوردگی کمتری نسبت به سایر پوشش‌های آلیاژی است. مقاومت به خوردگی کمتر پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با ۱/۹۵ و ۳/۳۴ درصد وزنی کبالت را می‌توان به ساختار دوفازی این آلیاژها نسبت داد.

نتایج حاصل از XRD (شکل ۳) ایجاد فاز جدید γ را تایید کرده است. رفتار مشاهده شده در نمودارهای پلاریزاسیون پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت را می‌توان این گونه تفسیر نمود که پوشش‌های آلیاژی با ساختار تک فازی η ، دارای مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به پوشش‌های آلیاژی با

^۱ Youssef

^۲ Wang

جدول ۲. نتایج آزمایش پلاریزاسیون Tafel پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت و روی خالص

نمونه	دانشیه جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل خوردگی (mV)	دانشیه جریان روئین ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	پتانسیل روئین شدن کامل (mV)	پتانسیل شکست روئین (mV)	محدوده‌ی روئین شدن (mV)
Zn (15mA/cm ²)	۱۵/۹۵	-۱۱۲۰	۶۷۶	-۷۰۲	-۵۷۶	۱۲۶
Zn- Co (10mA/cm ²)	۱۲/۵۹	-۱۱۲۴	۲۱۶۸	-۷۷۴	-۴۶۴	۳۱۰
Zn- Co (15mA/cm ²)	۰/۸۴	-۱۱۴۸	۱۲۹۸	-۷۸۹	-۳۲۶	۴۶۳
Zn- Co (20mA/cm ²)	۱۵/۸۵	-۱۱۳۵	۳۸۰۰	-۷۲۱	-۵۹۳	۱۲۸
Zn- Co (30mA/cm ²)	۱۷/۸۴	-۱۱۵۰	۳۸۸۰	-۷۳۰	-۶۰۹	۱۲۱

۳- در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با مقادیر کبالت کمتر از یک درصد وزنی، فاز ایجاد شده (η) مربوط به محلول جامد کبالت در روی است. با افزایش دانشیه جریان آبکاری مقدار فاز γ در نتیجه افزایش مقدار کبالت پوشش افزایش یافته و منجر به خوردگی گالوانیک شده که باعث کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. تا آن جایی که حتی، مقاومت به خوردگی حاصل از پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با ساختار دو فازی کمتر از پوشش روی خالص می‌شود.

۴- در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت با ساختار تک فازی η ، پوششی که دارای اندازه دانه کوچک‌تری است به خاطر بالا بودن دانشیه مرز دانه‌ها، به شکل‌گیری لایه روئین حفاظتی با سرعت بیشتری منجر شده و در نهایت باعث مقاومت به خوردگی بالاتر پوشش تک فازی با ساختار ریز دانه می‌شود.

۵- مقاومت به خوردگی، بیشتر تحت تاثیر مورفولوژی و ترکیب فازی پوشش‌های رسوب کرده است و پوشش آلیاژی روی-کبالت با ۰/۸۷ درصد وزنی کبالت به علت ساختار تک فازی و اندازه دانه کوچکتر دارای بالاترین مقاومت به خوردگی است.

کبالت، علاوه بر دانشیه جریان خوردگی کمتر نسبت به پوشش روی خالص دارای لایه روئین گسترده‌تری نیز هستند که باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش آلیاژی روی-کبالت در مقایسه با روی خالص می‌شود. در حالی که دانشیه جریان روئین پوشش آلیاژی روی-کبالت با مقادیر ۰/۵۲ و ۰/۸۹ درصد وزنی کبالت بیشتر از پوشش روی خالص است. گستردگی دامنه لایه روئین حفاظتی در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت را می‌توان به تشکیل شدن محصول خوردگی ZHC بر سطح نسبت داد [۱۰ و ۱۳].

نتیجه‌گیری

۱- با افزایش دانشیه جریان آبکاری یون‌های کبالت بیشتری فرصت احیا شدن بدست آورده و نرخ احیای آنها افزایش یافته و در نهایت مقدار کبالت پوشش افزایش می‌یابد.

۲- با افزایش دانشیه جریان آبکاری به دلیل بالا رفتن مقدار پتانسیل اضافی، انرژی آزاد برای شکل‌گیری هسته‌های جدید در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت افزایش می‌یابد که منجر به سرعت جوانه‌زنی بالاتر و ایجاد پوشش‌هایی با اندازه دانه کوچکتر می‌شود. شکل‌گیری دانه‌های پلی‌هدرال بزرگ و ناپیوسته در پوشش‌های آلیاژی روی-کبالت در نتیجه افزایش بیشتر دانشیه جریان آبکاری، به دلیل رشد سریع دانه‌ها و آگومراسیون بالای جوانه‌ها در مقایسه با سرعت جوانه‌زنی است.

منابع

1. G. Roventi, T. Bellezze and R. Fratesi, *Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition*, *Electrochimica Acta*, 51(2006)2691-2697.
2. J.B. Bajat, V.B. Miskovic Stankovic and Z. Kacarevic Popovic, *Electrochemical and sorption characteristics and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on steel modified by Zn-Co alloy*, *Progress in Organic Coatings*, 45(2002)379-387.
3. W. Yun-yan and C. Li-yuan, *Mechanism of current efficiency improvement of Zn-Fe alloy electroplating by hydrogen inhibitor*, *Springer*, 3(2007)336-339.
4. Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, W.J. Hamer, H.A. Terry and J.H.W. De Wit, *Cathodic inhibition and anomalous electrodeposition of Zn-Co alloys*, *Electrochimica Acta*, 52(2007)5444-5452.
5. Z.F. Lodhi, F.D. Tichelaar, C. Kwakernaak, J.M.C. Mol, H. Terry and J.H.W. de Wit, *A combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloy coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 202(2008)2755-2764.
6. Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, A. Hovestad, H. Terry and J.H.W. de Wit, *Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes*, *Surface and Coatings Technology*, 13462(2007)1-7.
7. J.L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T.W. Chapman, E. Chainet and P. Ozil, *Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath*, *Electrochimica Acta*, 52(2007)4742-4751.
8. R. Ramanauskas, L. Muleshkova, L. Maldonado and P. Dobrovolskis, *Characterization of the corrosion behavior of Zn and Zn alloy electrodeposits: atmospheric and accelerated tests*, *Corrosion Science*, 40(1998)401-410.
9. N. Boshkov, N. Tsvetkova, P. Petrov, D. Koleva, K. Petrov, G. Avdeev, Ch. Tsvetanov, G. Raichevsky and R. Raicheff, *Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn-Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles*, *Applied Surface Science*, 254(2008)5618-5625.
10. P. Lima Neto, N. Correia, P. Colares and S. Araujo, *Corrosion Study of Electrodeposited Zn and Zn-Co Coatings in Chloride Medium*, *Chemical Science*, 18(2007)1164-1175.
11. S. Lichusina, A. Chodosovskaja, A. Sudavicius, R. Juskenas, D. Bucinskiene, A. Selskis and E. Juzeliunas, *Cobalt-rich Zn-Co alloys: electrochemical deposition, structure and corrosion resistance*, *Chemija*, 19(2008)25-31.
12. N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska and G. Raichevsky, *Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability*, *Surface and Coatings Technology*, 157(2002)171-178.
13. N. Boshkov, K. Petrov, D. Kovacheva, S. Vitkova and S. Nemska, *Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings*, *Electrochimica Acta*, 51(2005)77-84.
14. R. Ramanauskas, L. Gudavicitute and R. Juskenas, *Effect of pulse plating on the composition and corrosion properties of Zn-Co and Zn-Fe alloy coatings*, *Chemija*, 19(2008)7-13.
15. M. Mouanga, L. Ricq, L. Ismaili, B. Refouvelet and P. Bercot, *Behaviour of coumarin in chloride bath: Relationship with coumarin influence on zinc electrodeposition*, *Surface & Coatings Technology*, 201(2007)7143-7148.
16. M. Mouanga, L. Ricq and P. Bercot, *Electrodeposition and characterization of zinc-cobalt alloy from chloride bath; influence of coumarin as additive*, *Surface & Coatings Technology*, 13721(2007)1-7.
17. R. Ramanauskas, *Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion*, *Applied Surface Science*, 153(1999)53-64.
18. C. N. Panagopoulos, K. G. Georganakis and S. Petroutzakou, *Sliding wear behaviour of zinc-cobalt alloy electrodeposit*, *Journal of Materials Processing Technology*, 160(2005)234-244.

19. Kh. M. S. Youssef, C. C. Koch and P. S. Fedkiw, *Improved corrosion behavior of nanocrystalline zinc produced by pulse-current electrodeposition*, Corrosion Science, 46(2004)51-64.
20. L. Wang, Y. Lin, Z. Zeng, W. Liu, Q. Xue, L.Hu and J. Zhang, *Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline Co coatings explained by higher grain boundary density*, Electrochimica Acta, 52(2007)4342-4350.