

بررسی خواص پوشش فلزی روی ایجاد شده بر روی فولاد کم کربن در دو الکترولیت سولفات و قلیایی توسط روش پلاسمای الکترولیتی اشباع

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

چکیده

فرآیند گالوانیزه در محیط پلاسمای الکترولیتی یک روش جدید افزایش مقاومت به خوردگی فولاد است. در این پژوهش فرآیند پوشش دهی فلز روی در محیط پلاسمای الکترولیتی بر سطح نمونه‌های فولادی ST12 انجام شد. نمونه کاری مورد نظر به کاتد یک منبع ولتاژ قوی با جریان مستقیم متصل شده و در داخل الکترولیت مربوطه قرار می‌گیرد. الکترولیت‌های مورد استفاده، محلول قلیایی ۳ درصد وزنی هیدروکسید سدیم (حاوی فلز روی حل شده در اسید کلریدریک اشباع) و محلول آبی سولفات روی ۳۰ درصد وزنی است که هدایت الکتریکی آن با افزودن کلرید سدیم افزایش یافت. مورفولوژی سطح به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز درصد عناصر پوشش با تکنیک آنالیز پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDAX) بررسی شد. رفتار خوردگی این پوشش به وسیله روش‌های پلاریزاسیون تافلی در محلول کلرید سدیم (NaCl) ۳/۵ درصد وزنی مطالعه گردید. بررسی‌های حاصل از مورفولوژی سطح پوشش نشان داد به دلیل جرقه‌های پلاسمای، پوشش دارای ذرات گل کلمی بوده و با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون، مقاومت به خوردگی فولاد در برابر پوشش فداشونده فلز روی با پتانسیل فعال تر، افزایش می‌یابد. هم چنین با تغییر الکترولیت از محلول سولفات روی به حالت قلیایی، هدایت الکتریکی محلول افزایش می‌یابد که سبب افزایش جریان تا ۳ آمپر و کاهش ولتاژ جرقه‌زنی به میزان ۵۰ ولت می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پوشش فلزی روی، پلاسمای الکترولیتی اشباع، پلاریزاسیون، مقاومت به خوردگی.

^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

*fariba.momeni85@gmail.com

پیشگفتار

پروسه‌ی پلاسمای الکترولیتی^۱ (EPP)، ترکیبی از الکترولیز معمولی و فرآیند پلاسمای اتمسفری است. خاصیت بارز این روش، ایجاد جرقه روی قطعه کار در ولتاژهای بالا است که هنگام انجام این عملیات، الکترولیت یونیزه می‌شود. تاریخ پیدایش این روش و استفاده از آن در مهندسی سطح به دهه ۱۹۷۰ میلادی برمی‌گردد [۱]. در مقایسه با روش معمول الکترولیز، پتانسیل الکترولیتی اعمال شده به طور چشم‌گیری بیش‌تر است که منجر به یک پدیده غیر عادی، یعنی تحول گاز اضافی در الکتروود کار، شده و سبب پوشش پیوسته گاز در اطراف کاتد یا آند شده که با تخلیه نورانی همراه است. ولتاژ بالای بین الکتروودها منجر به تمرکز یون‌های مثبت موجود در الکترولیت، تقریباً نزدیک کاتد و اغلب بر روی سطح حباب‌های گاز می‌شود که این امر خود نیز، سبب ایجاد میدان الکتریکی قوی موضعی بین کاتد و بارهای مثبت می‌شود. قدرت میدان الکتریکی می‌تواند به $10^5 V/m$ یا بالاتر برسد. هنگامی که میدان الکتریکی به این مقدار زیاد رسید، فضای گازی درون حباب یونیزه شده و تخلیه پلاسمای آغاز می‌شود [۲]. فاکتورهای اصلی موثر در تشکیل و ایجاد پوشش پیوسته پلاسمای شامل پتانسیل اعمالی، دمای الکترولیت، هندسه الکتروود، طبیعت و خواص الکتروود و دینامیک جریان می‌باشد. پوشش‌های فلزی روی، به منظور حفاظت از خوردگی مواد فولادی کم کربن به طور عمده و فزاینده‌ایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

به طور عمده در روش‌های معمول و سنتی، این پروسه از طریق غوطه‌وری گرم فولاد در حمام‌های مذاب فلز روی و یا آبکاری الکتریکی انجام می‌گرفت. بازنگری‌های خوبی از EPP در مهندسی سطح و چشم اندازهای علمی توسط افراد گوناگون انجام شده است که البته اغلب مطالعات بر روی منطقه آندی EPP و مقدار کم‌تری روی منطقه کاتدی انجام شده است [۴]. EPP به طور عموم جهت مهندسی یا طراحی سطح فلزات در

ناحیه کاتدی استفاده شده است. اما افزون بر این می‌تواند در ناحیه آندی، برای کاربردهای ویژه استفاده شود [۵]. EPP یک تکنیک شاخص از مهندسی سطح است که امید زیادی برای کاربرد آن در مقیاس تجاری به منظور تمیز کاری و پوشش فلزات می‌رود. EPP از اصول پایه‌ای پلاسمای الکترولیتی بهره می‌برد، به این ترتیب که پتانسیل DC بین دو الکتروود در یک محیط آبی اعمال می‌شود [۶]. فرآیند EPP، یک فرآیند دینامیکی است که شامل انتقال یا رسانش محلول الکترولیت در یک محفظه محدود بر روی سطح فلز کاری است. در فرآیند PES^۲ نمونه کاری مورد نظر، به کاتد یک منبع ولتاژ قوی با جریان مستقیم متصل شده و در داخل الکترولیت مربوطه قرار می‌گیرد.

عملیات کاتدی اغلب با آزادسازی هیدروژن همراه است و در نتیجه احتیاج به سیستم کنترل کننده از لحاظ ایمنی دارد [۷]. برخلاف فرآیند اکسیداسیون که در آن کنترل جریان از اهمیت زیادی برخوردار است. ولتاژ، ویژگی اصلی است که باید در فرآیند PES کنترل شود. کنترل فرآیند مشتمل بر افزایش سریع ولتاژ و حفظ شرایط استاتیک پتانسیل جهت پایداری دمای عملیات است [۸]. توانایی تشکیل پلاسمای بر روی سطح فلز کار، در محلول الکترولیت قابلیت انجام عملیات‌های گوناگون بر روی سطح فلز (به طور عموم کاتد) را فراهم می‌کند. علاوه بر این واکنش‌های گوناگون گرمایی، مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی که بر روی سطح فلز در سیستم (فلز پلاسمای الکترولیت) انجام می‌شود، سطحی با برخی خواص منحصر به فرد را ایجاد می‌کند [۹].

تکنیک پروسه‌ی پلاسمای الکترولیتی به طور موثری پوسته‌های اکسیدی، روغن‌ها، چربی‌ها و غیره را از سطح فلز برمی‌دارد. در تمیز کاری EPP به دلیل استفاده از محلول‌های آبی بی‌خطر، در مقایسه با اسید شویی یک فرایند زیست سازگار است [۱۰].

این فرآیند پس از ابداع با نام‌هایی نظیر جرقه‌های میکرونی، الکترولیز همراه با قوس الکتریکی، اکسیداسیون و غیره شناخته می‌شده است. در دهه اخیر و به خصوص پس از انتشار مقاله مروری توسط یروخین، این روش به نام الکترولیز پلاسمایی شناخته می‌شود [۱۱]. تفاوت

^۱ Electrolytic Plasma Processing

در این پژوهش نمونه‌های از جنس فولاد ساده کربنی (St12) با ترکیب شیمیایی جدول ۱ تهیه شدند.

جهت آماده سازی نمونه، ابتدا نمونه به صورت پیچ آماده و به طول ۲ سانتی‌متر برش زده شد. برای اندازه گیری دما از پشت نمونه تا ۳۰۰ میکرومتر نزدیک سطح سوراخ شده و ترموکوپل در داخل آن قرار می‌گیرد.

به منظور عدم تاثیر جریان اعمالی روی نمونه‌ها، هنگام اندازه‌گیری دما، ترموکوپل به وسیله لوله سرامیکی از سطح فلز ایزوله شد. نمونه‌ها مطابق شکل ۱ سوراخ کاری و آماده می‌شوند.

برای اتصال نمونه‌ها به الکتروود، ابتدا از طرف قاعده استوانه یک سوراخ بامته ۳/۵ زده شد. سپس با رزوه شماره ۴، رزوه انجام شد. الکتروودی که نمونه با آن متصل می‌گردد، یک میله به قطر ۴ میلی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر است. یک سر این الکتروود به نمونه متصل می‌گردد و در داخل محلول الکترولیت قرار می‌گیرد و سر

عمده میان الکترولیز پلاسمایی و الکترولیز معمول، در میزان جریان و ولتاژ بالا در حین الکترولیز پلاسمایی است. این فرآیند که با ظهور جرقه‌هایی بر روی سطح صورت می‌گیرد، هم چنین سبب افزایش دمای نمونه نسبت به فرآیندهای الکترولیتی معمول می‌شود. این افزایش دما به حدی است که حتی می‌تواند باعث ذوب سطحی نمونه شود [۱۲].

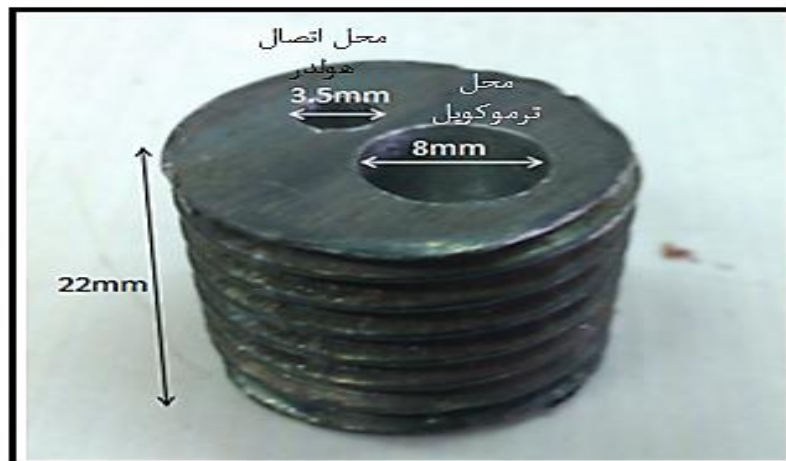
در فرآیند گالوانیزه در محیط پلاسمای الکترولیتی، الکترولیت شامل ترکیبات دارای یون فلز روی است و تخلیه الکتریکی در اطراف نمونه کاری، سبب ایجاد محیط گازی یونیزه اشباع و یا پلاسما در اطراف قطعه کار می‌شود. رادیکال‌های ایجاد شده در محیط پلاسما سطح نمونه را بمباران نموده و باعث ایجاد لایه‌های نفوذی در داخل قطعه کار می‌شوند [۱۳].

مواد و روش‌ها

آماده سازی نمونه

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها.

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



شکل ۱: نمایی از شکل نمونه.

در یک ونیم لیتر آب مقطر حاصل شد. بعد از حل شدن کامل فلز روی در اسید مورد نظر، مقدار سود مورد نیاز به محلول اسیدی به آرامی اضافه شده و سپس با سرعت بالایی در حین اضافه کردن سود، هم زدن آغاز شد تا از ایجاد رسوب در محلول جلوگیری شود. این الکترولیت خاصیت قلیایی داشته و از هدایت الکتریکی به میزان ۷۵ میلی زیمنس برخوردار است. در حالی که هدایت الکتریکی محلول سولفاتی با اضافه کردن نمک کلرید سدیم در بهترین حالت بهینه، مقدار ۳۶ میلی زیمنس می‌باشد. در این پژوهش برای آسانی کار نام این محلول B نامیده شد. ظرف مورد استفاده یک بشر ۲ لیتری مقاوم در برابر حرارت طبق می‌باشد. نسبت سطح آند به کاتد برابر ۶۰ است. که این نسبت، سبب تمرکز دانسیته جریان بر سطح نمونه می‌شود. در این آزمایشات، نمونه نقش کاتد را داشت و لوله فولاد زنگ نزن نقش آند را دارا بود. نمونه به یک میله از جنس فولاد زنگ نزن متصل بود که میله به طور مستقیم به قطب کاتد دستگاه و لوله به قطب منفی دستگاه متصل بود. آند از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و به شکل لوله‌ای به قطر ۱۰ سانتی‌متر انتخاب شد. شکل ۲ نمایی کلی از واحد عملیاتی که شامل آند، کاتد، ترموکوپل، منبع تغذیه و اسیلوسکوپ (دستگاه اندازه‌گیری ولتاژ و جریان) می‌باشد را نشان می‌دهد.

دیگر آن به کابل متصل می‌شود. جنس آن فولاد زنگ نزن ۳۱۶L است. سطح مقطع نمونه‌ها برای انجام عملیات پوشش دهی با سنباده‌های از جنس کاربید سیلیس (SiC) با شماره‌های ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۴۰۰ سائیده و در آخر برای از بین بردن خطوط به وجود آمده، به وسیله سمباده با پولیش مکانیکی که دارای نمد و آلومینای ۰/۵ میکرون است پولیش شده‌اند.

آماده سازی الکترولیت

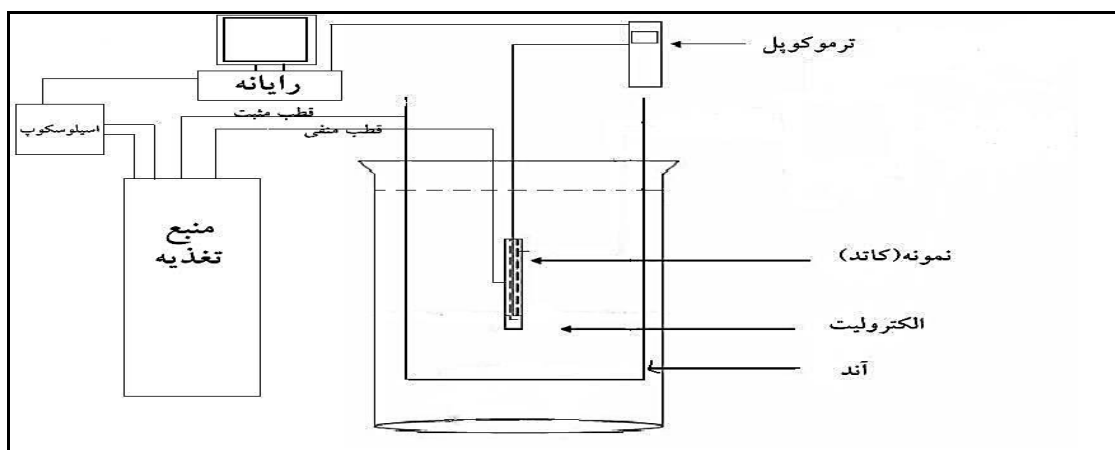
در طی هر فرآیند پلاسمای الکترولیتی، اغلب این یون‌های موجود در الکترولیت هستند که در نهایت بر روی سطح می‌نشینند. بنابراین باید نمکی برای محلول انتخاب شود که شامل تمام یون‌ها و عناصر لازم باشد. دو محلول الکترولیتی متفاوت در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

الکترولیت A

محلول الکترولیتی ابتدایی با خاصیت خنثی، ترکیبی از آب مقطر، سولفات روی هفت آبه و سدیم کلراید که نقش تنظیم کننده هدایت جریان الکتریکی را دارا می‌باشد، استفاده شد. میزان سدیم کلراید به اندازه ۱۰ درصد کل سولفات روی مورد استفاده در طول آزمایش به الکترولیت مورد نظر اضافه شد. در این پژوهش برای آسانی کار نام این محلول سولفاتی، A نامیده شد.

الکترولیت B

الکترولیت دوم از طریق حل شدن فلز روی با نسبت پایه ۱۵ گرم روی در ۱۰۰ سی سی اسید کلریدریک و روان‌سازی از طریق هیدروکسید سدیم به مقدار ۳۰۰ گرم



شکل ۲: نمایی کلی از واحد عملیاتی.

در این پژوهش سعی شده است، خواص پوشش ایجاد شده با دو الکترولیت سولفاتی و قلیایی مورد مقایسه قرار گیرد. شرایط پوشش دهی نمونه‌ها از طریق پلاسمای

الکترولیتی با منبع جریان مستقیم DC در دو الکترولیت، برای ۶ نمونه مطابق جدول ۲ و ۳ می‌باشد.

جدول ۲: شرایط تولید نمونه‌ها به منظور بررسی اثر ولتاژ بر خواص پوشش فلزی روی در الکترولیت ۳۰ درصد وزنی A.

شماره نمونه	دمای الکترولیت A (درجه سانتیگراد)	هدایت الکتریکی (میلی زیمنس)	ولتاژ (ولت)	جریان (آمپر)	زمان (ثانیه)
A1	۹۵	۳۴	۱۹۰	۶	۶۰
A2	۹۵	۳۴	۲۳۰	۶	۶۰
A3	۹۵	۳۴	۲۷۰	۶	۶۰

جدول ۳: شرایط تولید نمونه‌ها به منظور بررسی اثر ولتاژ بر خواص پوشش فلزی روی در الکترولیت ۳ درصد وزنی B.

شماره نمونه	دمای الکترولیت A (درجه سانتیگراد)	هدایت الکتریکی (میلی زیمنس)	ولتاژ (ولت)	جریان (آمپر)	زمان (ثانیه)
B 1	۹۵	۵۷	۱۳۰	۹	۶۰
B 2	۹۵	۵۷	۱۷۰	۹	۶۰
B 3	۹۵	۵۷	۲۱۰	۹	۶۰

که در آن الکتروده شمارنده فولاد زنگ نزن 316L، الکتروده مرجع Ag/AgCl و الکتروده کاری نمونه فولاد

آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف عنصری (EDS)

مورد آزمون است. مدت زمان غوطه وری الکتروده 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 -400 mV به نسبت پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) تا $+1000\text{ mV}$ به نسبت OCP بود.

تست پلاریزاسیون با استفاده از دستگاه Pgstat 302G ساخت شرکت Autolab انجام شد. برای محاسبه دانسیته جریان خوردگی در ± 2 ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP)، شیب منحنی آندی و کاتدی

شناسایی فازهایی که در سطح نمونه به وجود آمده‌اند از طریق دستگاه اشعه ایکس مدل Philips ۱۴۸۰ که مجهز به لامپ تولید اشعه ایکس مس می باشد، انجام شد.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور مطالعه توپوگرافی سطحی و بررسی ضخامت پوشش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Philips مدل ۳۰ XL استفاده شد. تصاویر SEM با استفاده از آشکارساز الکترون ثانویه SE به دست آمده‌اند.

آزمون خوردگی

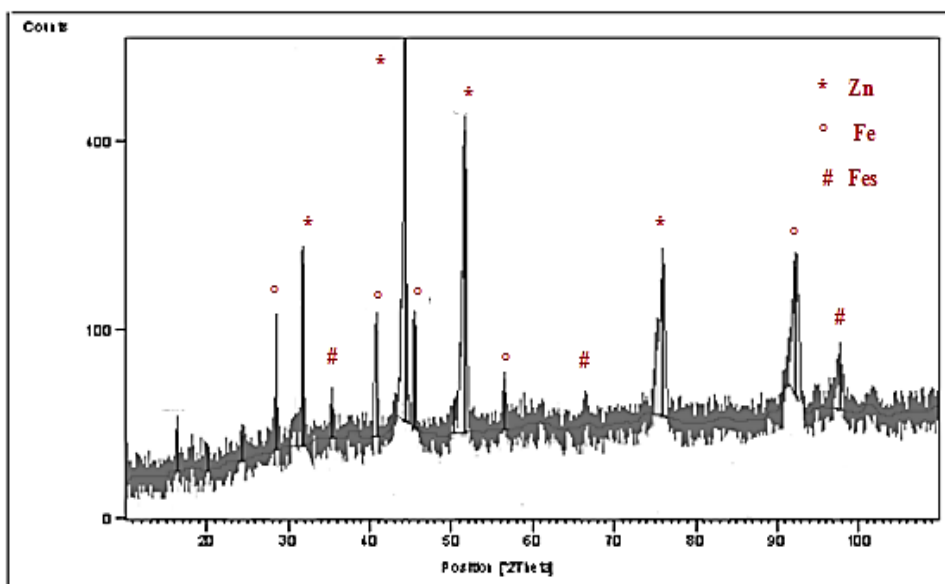
آزمایش های خوردگی به روش پلاریزاسیون در محلول ۳/۵٪ نمک طعام (NaCl) و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام گرفت. روش کار به صورت مرسوم سه الکترودی بوده

^۱ Open Circuit Potential

رسم شد و از محل تقاطع آنها، دانسیته جریان خوردگی محاسبه گردید.

نتایج XRD پوشش ایجاد شده در الکترولیت A و B شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه A1 در محلول ۳۰ درصد وزنی سولفات روی (محلول A) در زمان ۶۰ ثانیه با ولتاژ پوشش دهی ۱۹۰ ولت را نشان می‌دهد.

نتایج و بحث



شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه A1 در محلول ۳۰ درصد وزنی A (سولفات روی)، در ولتاژ ۱۹۰ ولت، در زمان ۶۰ ثانیه

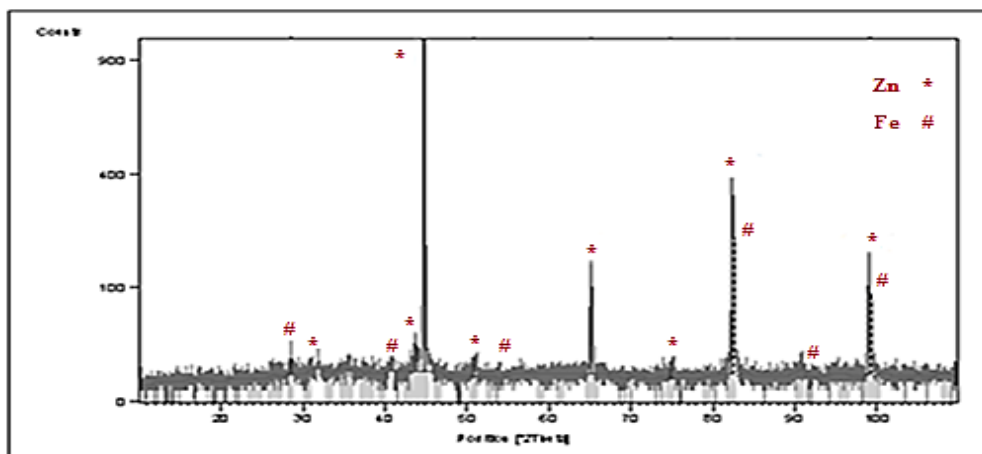
غلظت ۳ درصد وزنی طبق الگوی پراش شکل ۴، برای نمونه B1 در ولتاژ ۱۳۰ ولت و زمان پوشش دهی ۶۰ ثانیه علاوه بر ظاهر شدن پیک‌های بلند روی در کنار پیک آهن زمینه، فازهای سولفیدی نیز حذف می‌شوند.

طیف نگاری عنصری (EDS) پوشش ایجاد شده

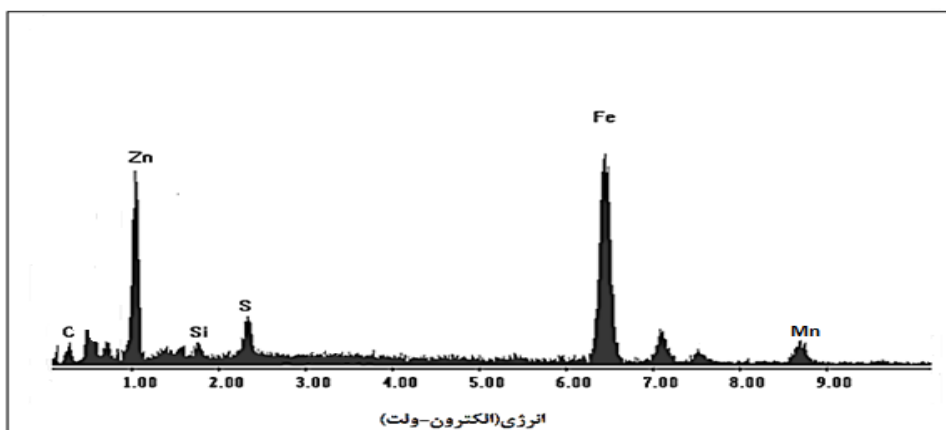
در الکترولیت A و B

جهت بررسی میزان عناصر Zn و Fe سطح نمونه پوشش داده شده، نمونه A1 و نمونه B1 مورد طیف نگاری عنصری EDS قرار گرفتند. شکل ۵ و شکل ۶ به ترتیب الگوی پراش عنصری برای نمونه A1 و B1 را از سطح پوشش نشان می‌دهند.

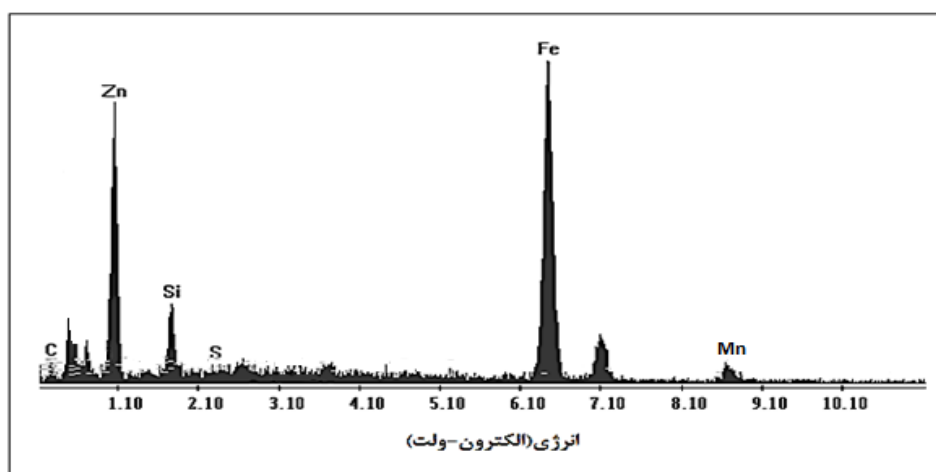
با توجه به این‌که بلندترین پیک در الگوی پراش مربوط به عنصر فلزی روی هگزاگونال در زاویه حدود ۴۳ درجه مربوط به دسته صفحات (۱۰۱۰) می‌باشد، می‌توان گفت: پوشش سطحی ایجاد شده از جنس فلز روی می‌باشد. استفاده از الکترولیت نمکی سولفاتی برای ایجاد پوشش فلزی روی از طریق PES، سبب نمایان شدن پیک‌های سولفیدی در الگوی پراش اشعه ایکس، در کنار پیک آهن زمینه و فلز روی شد. بنابراین با توجه به این‌که وجود سولفید در پوشش گالوانیزه مضر بوده و زمینه را برای خوردگی سریع‌تر زیرلایه فولادی فراهم می‌کند. از الکترولیت قلیایی جهت حذف گوگردهای نفوذ کرده به پوشش استفاده شد. بکارگیری الکترولیت قلیایی B با



شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه B1 در محلول ۳ درصد وزنی B (الکترولیت قلیایی)، در ولتاژ ۱۳۰ ولت .



شکل ۵: نتایج EDS از نمونه A1 در محلول ۳۰ درصد وزنی A ، در ولتاژ ۱۹۰ ولت در زمان ۶۰ ثانیه.



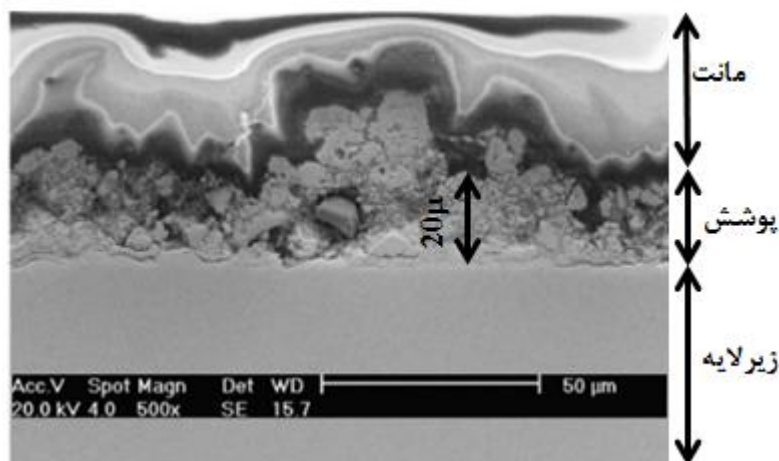
شکل ۶: نتایج EDS از نمونه B1 در محلول ۳ درصد وزنی B ، در ولتاژ ۱۳۰ ولت در زمان ۶۰ ثانیه.

نتایج ضخامت سنجی پوشش ها از طریق تصاویر

میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی لایه پوشش فلز روی ایجاد شده توسط روش پلاسمای الکترولیتی را نشان می‌دهد.

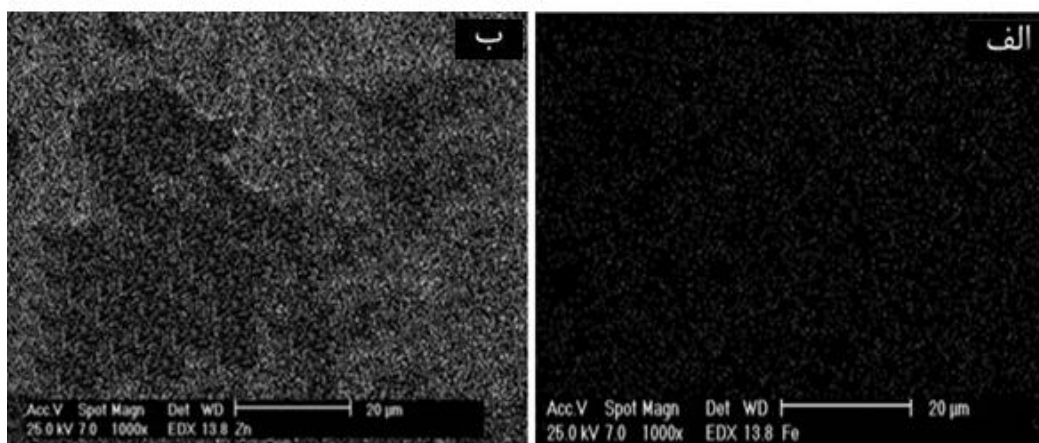
بیشترین درصد وزنی عناصر طیف نگاری، مربوط به دو عنصر Zn و Fe است که حاکی از وجود پوشش فلزی متراکم روی به صورت یکنواخت بر سطح نمونه فولادی است. با تغییر الکترولیت و استفاده از محلول قلیایی B با (PH=۱۱) علاوه بر افزایش هدایت الکتریکی محلول و شدت جرقه‌های پلاسمایی، مقدار درصد وزنی سولفید در پوشش به صفر کاهش یافت.



شکل ۷: تصویر SEM از سطح مقطع پوشش فلز روی در نمونه A1 از الکترولیت سولفاتی

الکترولیت به سطح فولاد از طریق جرقه‌های پلاسمایی ایجاد شده است. شکل ۸-الف و ۸-ب، به ترتیب میزان پراکندگی عنصر آهن و فلز روی را در سطح پوشش برای نمونه A1 و B1 نشان می‌دهد.

نمونه‌ای که عکس‌برداری از سطح مقطع آن صورت گرفته نمونه A1 است که مدت زمان ماندگاری آن در ولتاژ ۱۹۰ ولت در ۳۰ درصد وزنی الکترولیت A، ۶۰ ثانیه است. این لایه به نسبت یکنواخت می‌باشد و ضخامت آن در حدود ۲۰ میکرون بوده که در اثر انتقال عنصر روی از

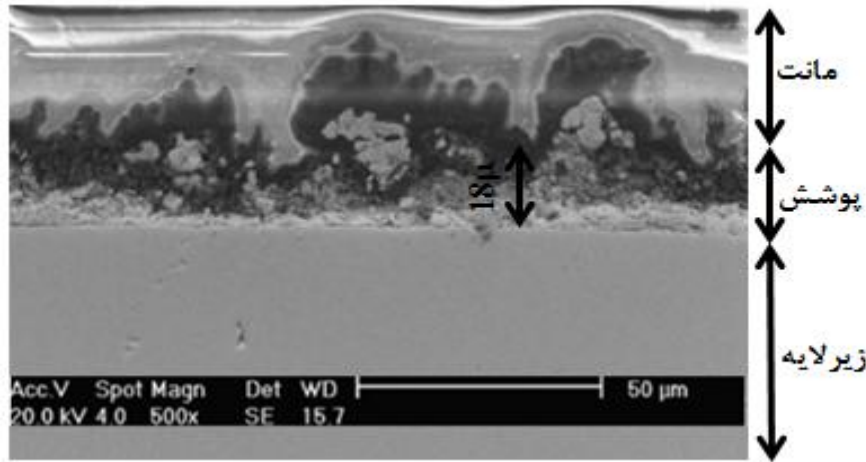


شکل ۸: تصویر میزان پراکندگی الف) عنصر آهن، ب) عنصر روی در سطح پوشش نمونه A1 در الکترولیت A.

زیمنس در طول فرآیند پوشش‌دهی، سبب کاهش ولتاژ

استفاده از الکترولیت B با هدایت الکتریکی ۷۵ میلی

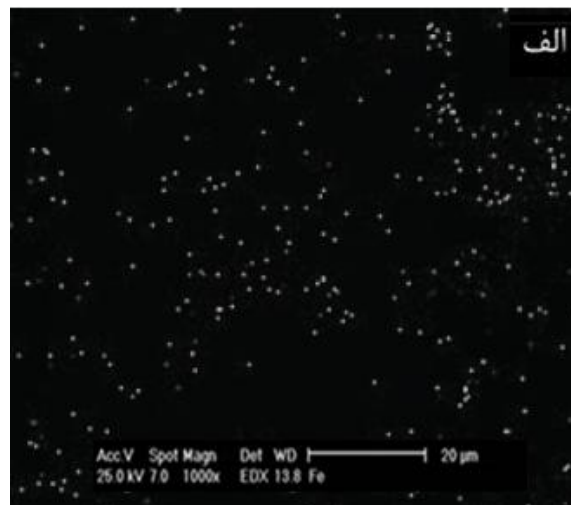
جرقه‌ها آغاز شده و با افزایش ولتاژ، میزان ضخامت پوشش افزایش یافته و در مدت زمان ۶۰ ثانیه پوشش‌دهی در ولتاژ ۱۹۰ ولت، در الکترولیت ۳۰ درصد وزنی سولفات روی (نمونه A1) بیش‌ترین مقدار ضخامت پوشش با اندازه تقریبی ۲۰ میکرون حاصل می‌شود. هم‌چنین شکل ۹ تصویر SEM ضخامت پوشش ایجاد شده در نمونه B1 را در الکترولیت B در مدت زمان ۶۰ ثانیه در ولتاژ ۱۳۰ ولت نشان می‌دهد.



شکل ۹: تصویر SEM از سطح مقطع پوشش فلز روی در نمونه B1 از الکترولیت قلیایی.

پوشش در ولتاژهای پایین‌تر و ایجاد سطحی یکنواخت‌تر می‌باشد. شکل ۱۰-الف و ۱۰-ب به ترتیب میزان پرکندگی عنصر آهن و فلز روی را در سطح پوشش برای نمونه B1 نشان می‌دهد همان‌گونه که مشاهده می‌شود سطح بیش‌تری از نمونه B1 نسبت به A1 توسط فلز روی به طور یکنواخت و متراکم پوشیده شده است.

به دلیل هدایت بالای الکترولیت قلیایی نسبت به سولفاتی، در الکترولیت B حدود ۵۰ ولت جرقه‌های پلاسمایی آغاز شده و با افزایش ولتاژ در ۱۳۰ ولت، پوشش با ضخامت ۱۸ میکرون در مدت زمان ۶۰ ثانیه ایجاد می‌شود. برتری استفاده از الکترولیت قلیایی B نسبت به الکترولیت A در فرآیند پوشش‌دهی فلز روی بر سطح فولاد، به جهت ایجاد



شکل ۱۰: تصویر میزان پراکندگی الف) عنصر آهن، ب) عنصر روی در سطح پوشش نمونه B1 در الکترولیت B.

متخلخل شده و به دلیل بالا رفتن موضعی و ناگهانی دمای سطح، در ولتاژهای ۲۷۰ و ۲۱۰ ولت به ترتیب در دو نمونه A1 و B1 ذوب‌های موضعی حاصل از تخلیه الکتریکی ایجاد می‌شود.

نتایج ضخامت سنجی پوشش نمونه‌ها در اثر افزایش ولتاژ پوشش دهی با الکترولیت A و B در زمان ۶۰ ثانیه پوشش دهی در جدول ۴ آورده شده است. افزایش بیش از حد ولتاژ در دو الکترولیت، سبب ایجاد پوششی ترد و

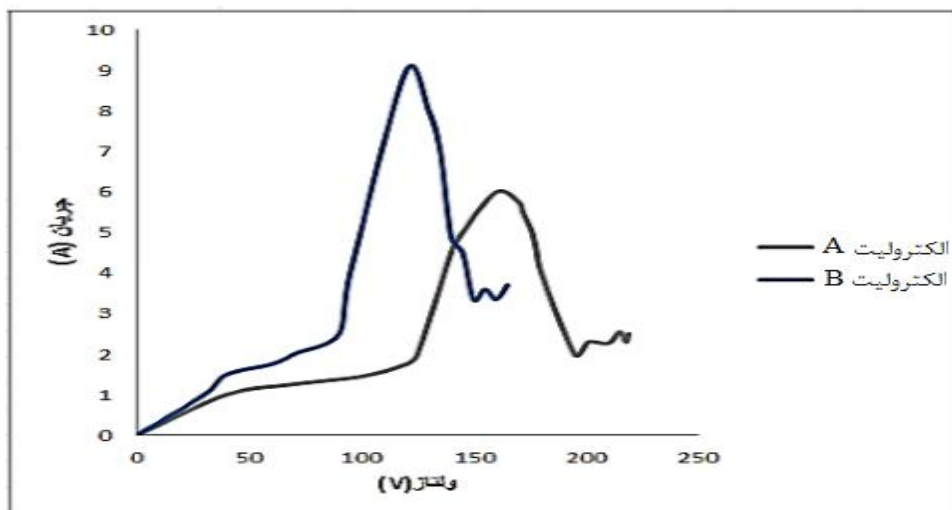
جدول ۴: نتایج ضخامت سنجی پوشش نمونه‌ها در اثر افزایش ولتاژ پوشش دهی با الکترولیت A و B در زمان ۶۰ ثانیه.

غلظت الکترولیت B (۳ درصد وزنی)			غلظت الکترولیت A (۳۰ درصد وزنی)		
ضخامت پوشش (میکرون)	ولتاژ (ولت)	نمونه	ضخامت پوشش (میکرون)	ولتاژ (ولت)	نمونه
۱۸	۱۳۰	B 1	۲۰	۱۹۰	A 1
پوشش ترد - متخلخل	۱۷۰	B 2	پوشش ترد - متخلخل	۲۳۰	A 2
ذوب سطحی	۲۱۰	B 3	ذوب سطحی	۲۷۰	A 3

جریان - ولتاژ در این محدوده مطابق شکل ۱۱ خطی بوده و با جوشیدن موضعی و بخار شدن محلول اطراف الکتروده همراه است.

تغییرات ولتاژ با جریان در فرآیند پلاسمای الکترولیتی

ناحیه اول فرآیند پلاسمای الکترولیت A در محدوده ۱۶۰ و برای الکترولیت B حدود ۱۲۰ ولت است. تغییرات



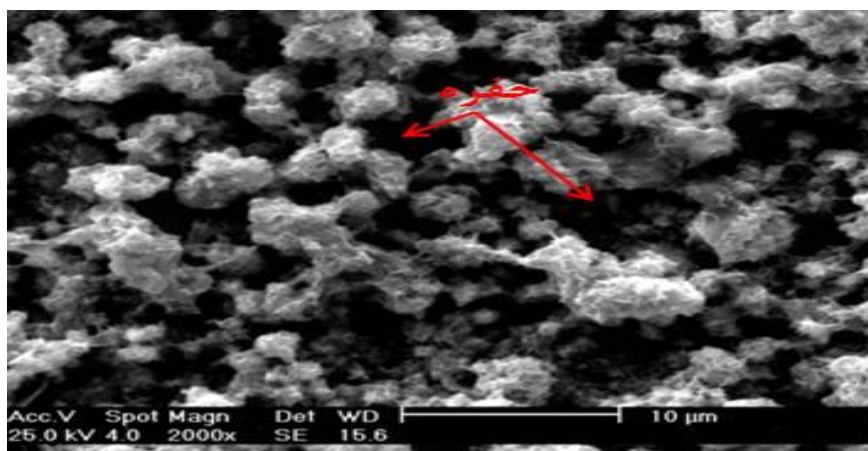
شکل ۱۱: نمودار جریان بر حسب ولتاژ الف) نمونه A1 با الکترولیت ۳۰ درصد وزنی A، پوشش دهی در ولتاژ ۱۹۰ ولت ب) نمونه B1 با الکترولیت ۳ درصد وزنی B، پوشش دهی در ولتاژ ۱۳۰ ولت.

اطراف نمونه یا کاند می‌شود. با شروع جرقه زنی و ایجاد کانال‌های تخلیه الکتریکی بر سطح نمونه، خلل و فرج

به عبارت دیگر الکترولیز محلول در این ناحیه اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل حباب‌های گازی بسیاری در

موضعی در سطح ایجاد می‌شود. شکل ۱۲ این خلل و فرج ایجاد شده بر سطح نمونه A1 را در ولتاژ ۱۹۰ ولت

پوشش‌دهی نشان می‌دهد.



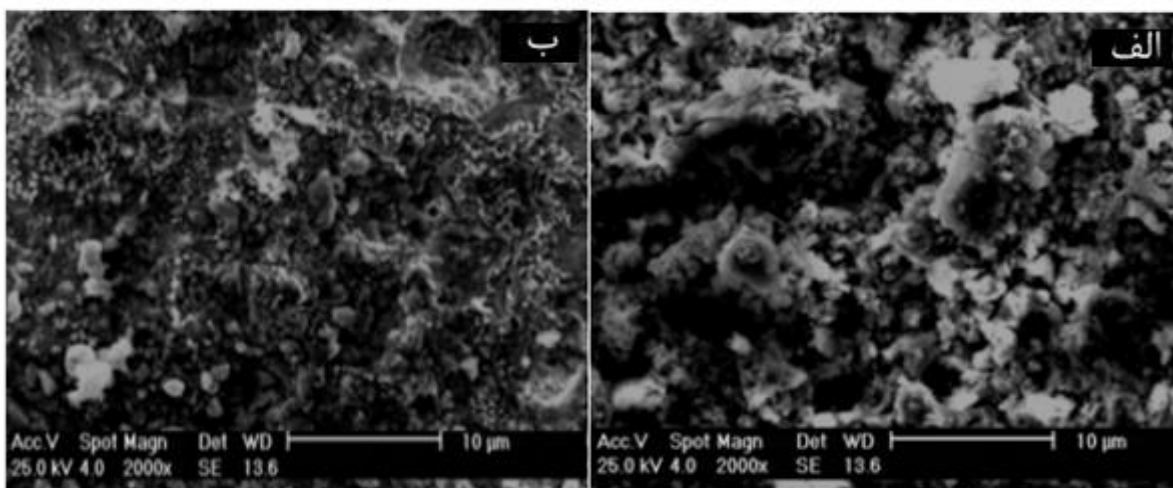
شکل ۱۲: خلل و فرج‌های (حفره‌های) تشکیل شده در ولتاژ جرقه زنی ۱۹۰ ولت در نمونه A1 .

الکترولیت A و افت آن از ۹ آمپر به مقدار ۳/۲ آمپر برای الکترولیت B شده و مرحله سوم فرآیند پلاسمای الکترولیتی آغاز می‌شود. در این مرحله نیز افزایش ولتاژ سبب می‌شود، جرقه‌های حبابی حول الکتروود به یک برافروختگی پیوسته تبدیل شود. در واقع میدان الکتریکی قوی داخل پاکت بخار، باعث تخلیه الکتریکی در سطح الکتروود می‌شود. رادیکال‌های حاوی روی و اجزای یونی حاصل از پلاسمای تخلیه به سمت کاتد شتاب می‌گیرند و به‌طور هم‌زمان سطح قطعه را بمباران کرده و گرم می‌کنند. محدوده ولتاژ (۲۳۰-۱۹۰ ولت) برای الکترولیت A و (۱۷۰-۱۳۰ ولت) برای الکترولیت B، ناحیه عملیاتی فرآیند گالوانیزاسیون پلاسمای الکترولیتی بوده که در آن پلاسمای پایدار است و یک ناحیه فعال و پویا از نظر فرآیند نفوذی برای ایجاد لایه پوشش است، و بیش‌ترین کنترل عملیات سطحی پوشش‌دهی می‌تواند در این ناحیه صورت گیرد.

افزایش ولتاژ به بیش از این مقدار، تاثیر زیادی روی تغییرات جریان و فیزیک پلاسمای ندارد. افزایش ولتاژ به بیش از ۲۷۰ و ۲۱۰ ولت به ترتیب برای دو الکترولیت A و B، دمای سطح قطعه را افزایش داده و باعث ذوب موضعی آن می‌شود. مورفولوژی سطح ذوب شده در شکل ۱۳-الف و ۱۳-ب به ترتیب برای دو نمونه A3 و B3 مشاهده می‌شود.

یون‌های مثبتی که در اطراف حباب جمع شده‌اند به‌طور مستقیم در جهت سطح کاتدی شتاب داده می‌شوند که ویژگی‌های آن را می‌توان، مانند بهمنی از یون‌ها توصیف کرد. 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 بالا باشد، مانند ایجاد حباب در داخل یک مایع که دارای فشاری در گستره چندین هزار مگا پاسکال یا بیش‌تر است و یون‌هایی که باید رسوب داده شوند، ابتدا از طریق حفره ایجاد شده به وسیله ترکیدن حباب شتاب داده می‌شوند و هم‌چنین به کمک انرژی سینتیکی به سطح کاتد حرکت نموده و بیش‌تر شتاب می‌گیرند که این امر، سبب رسوب یون‌های فلزی موجود در داخل الکترولیت روی سطح قطعه کار می‌شود.

با افزایش بیش‌تر ولتاژ ناحیه دوم از فرآیند پلاسمای الکترولیتی، جرقه‌زنی اطراف نمونه یا کاتد آغاز می‌شود. در این مرحله، بخار داخل هر حباب تبدیل به یک جرقه شده و افزایش ولتاژ اعمالی سبب تشدید جرقه‌ها می‌شود. با آزاد شدن بخار داخل حباب‌های گازی، یک لایه گازی که به پاکت بخار معروف است، اطراف نمونه تشکیل می‌شود. پاکت بخار تشکیل شده، الکتروود کاری را از محلول الکترولیت جدا کرده و همین امر، باعث افت جریان ماکزیمم از ۶ آمپر به مقدار کمینه ۲/۲ آمپر برای

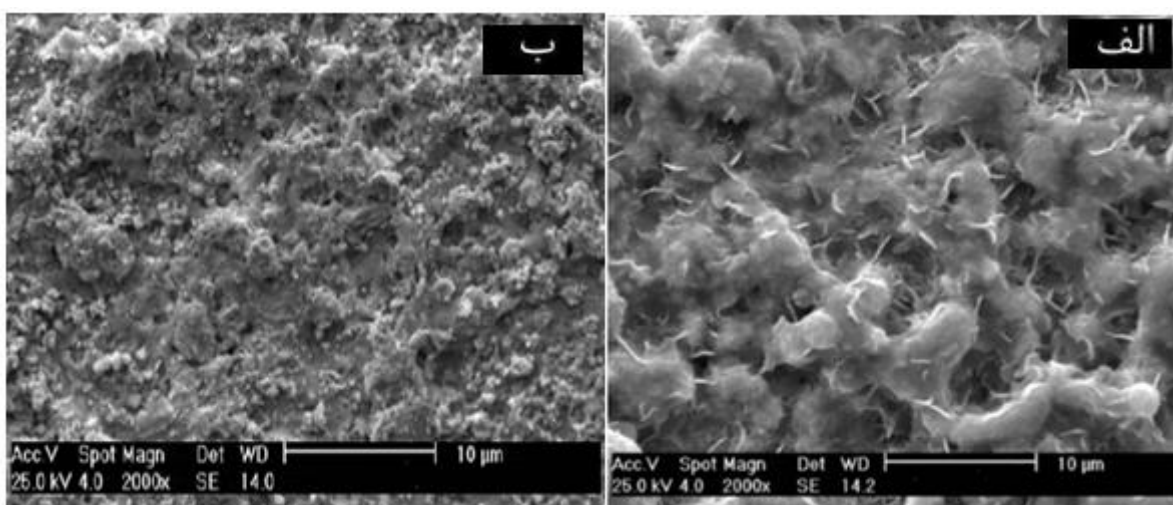


شکل ۱۳: مورفولوژی سطح ذوب شده الف) نمونه A3 در ولتاژ ۲۷۰ ولت، ب) نمونه B3 در ولتاژ ۲۳۰ ولت.

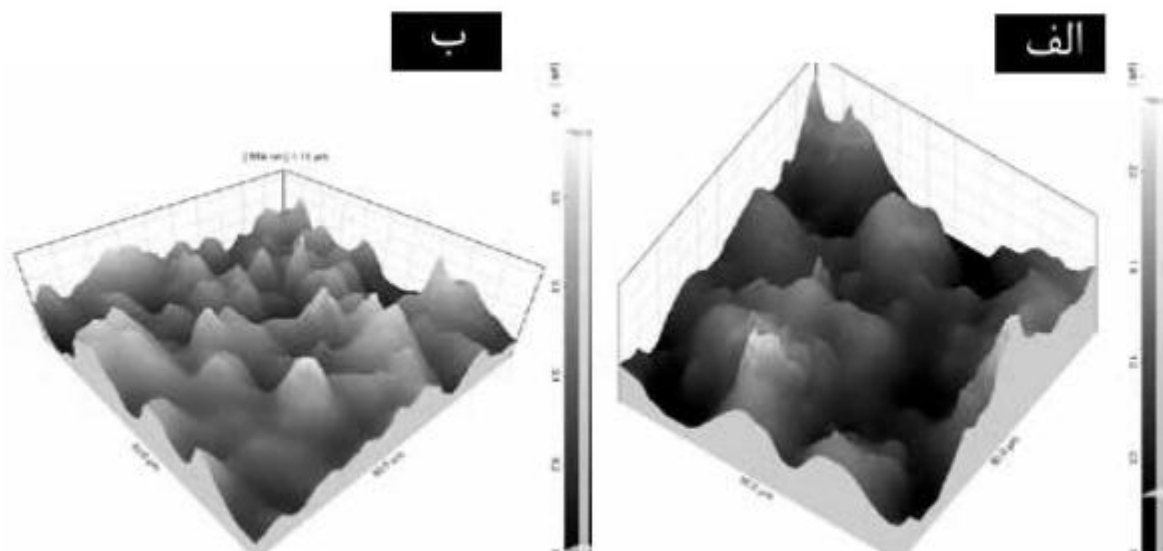
تلاطم محلول جا به جا شده و گرمای ایجاد شده از پلاسما، صرف گرم شدن محلول اطراف الکترود می‌شود و تنها بخش کوچکی از گرما به زیرلایه فولادی منتقل شده که تنها سبب ثابت ماندن دما در محدوده ۱۱۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود.

شکل ۱۴-الف و ۱۴-ب مورفولوژی سطح پوشش دو نمونه A1 و B1 را به ترتیب در ولتاژ ۱۹۰ و ۱۳۰ ولت نشان می‌دهد. رسوبات فلزی روی تقریباً به طور یکنواخت سطح فولاد را پوشانده؛ اما پستی بلندی‌های سطح پوشش به دلیل جرقه‌های پی در پی پلاسمایی، سبب افزایش زبری پوشش می‌شود.

در طی فرآیند پوشش‌دهی در هر دو الکترولیت به طور یکسان دمای سطح قطعه آهسته افزایش یافته و در پایان دما به ۱۱۰-۱۴۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. در این فرآیند پوشش نفوذی ایجاد نشده، زیرا لازمه نفوذ، دمای بالا می‌باشد. آنچه در طی این آزمایش از اهمیت برخوردار بود این است که دمای محلول الکترولیت بالا رفته تا جایی که محلول در حال جوشیدن بود. به دلیل ویسکوزیته پایین الکترولیت، تلاطم در محلول زیاد بوده و فاصله گازی اطراف نمونه را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با توجه به اینکه ویسکوزیته خاصیتی است که سیال به وسیله آن در مقابل تنش برشی مقاومت می‌کند، به دلیل پایین بودن این مقاومت در الکترولیت، لایه گازی اطراف الکترود به وسیله



شکل ۱۴: مورفولوژی سطح پوشش الف) نمونه A1 در ولتاژ ۱۹۰ ولت، ب) نمونه B1 در ولتاژ ۱۳۰ ولت.



شکل ۱۵: پروفیل سطحی نمونه‌های الف) A1 در ولتاژ ۱۹۰ ولت ب) نمونه B1 در ولتاژ ۱۳۰ ولت.

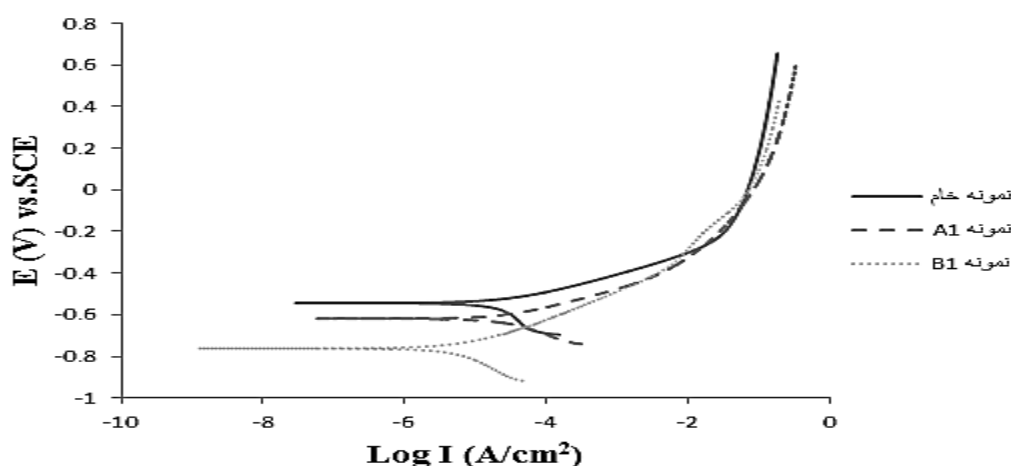
بررسی آزمون خوردگی

نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون دو نمونه A1 و B1 پس از ۲۰ دقیقه زمان پایداری پتانسیل مدار باز به همراه تکنیک برون یابی Tafel نشان می‌دهد، پتانسیل خوردگی نمونه خام نسبت به سایر نمونه‌های پوشش داده شده طبق نمودار شکل ۱۶، مثبت‌تر می‌باشد که این امر به عملکرد پوشش روی به عنوان یک پوشش فداشونده اشاره دارد. در این حالت پوشش روی خورده شده و فلز پایه محافظت می‌شود. این فرآیند نوع خاصی از حفاظت گالوانیکی است. از طرفی پتانسیل منفی‌تر نمونه‌های پوشش داده شده دلیلی بر اثبات وجود پوشش فلزی روی در سطح نمونه‌ها می‌باشد.

با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون جدول ۵ مشاهده می‌شود پتانسیل خوردگی نمونه B1 نسبت به نمونه A1 منفی‌تر بوده و میزان جریان خوردگی آن کم‌تر می‌باشد.

حفره‌های ایجاد شده در سطح نمونه B1 در مقایسه با نمونه A1 کم‌تر بوده و پوشش به نسبت متراکم‌تر می‌باشد. مورفولوژی حاصل به دلیل جرقه‌های پی در پی پلاسمایی به صورت ذرات گل کلمی شکل ظاهر می‌شود. توپوگرافی سطح پوشش به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۱ ساخت دانمارک برای کسب داده‌های کیفی (تصاویر توپوگرافی) به کار گرفته شد. نتایج بدست آمده از آزمایش AFM که در شکل ۱۵-الف و ۱۵-ب برای دو نمونه A1 و B1 نشان داده شده است، تایید کننده وجود برآمدگی‌ها و فرو رفتگی‌های ایجاد شده می‌باشد.

این پستی و بلندی‌ها به دلیل جرقه‌های یکنواخت بر روی سطح توزیع، حالت بسیار نرمی را بر روی سطح ایجاد کرده‌اند. همچنین ارتفاع برآمدگی‌ها در نمونه A1 در قسمت ۱۵-الف از نمونه B1 در قسمت ۱۵-ب بیش‌تر شده است که نشان دهنده صافی سطح بیش‌تر نمونه پوشش داده شده در محیط قلیایی می‌باشد. ابعاد منطقه تحت آنالیز در این اشکال $1 \times 1 \mu\text{m}$ است.

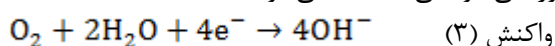


شکل ۱۶: منحنی پلاریزاسیون برای الف) زیرلایه فولادی St12، ب) نمونه A1 پوشش داده شده در الکترولیت ۳۰ درصد وزنی A و ولتاژ ۱۹۰ ولت، پ) نمونه B1 پوشش داده شده در الکترولیت ۳ درصد وزنی B در ولتاژ ۱۳۰ ولت.

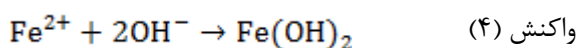
جدول ۵: اطلاعات خوردگی حاصل از منحنی پلاریزاسیون برای زیرلایه فولادی St12 و نمونه‌های A1، B1 به ترتیب پوشش داده شده در الکترولیت ۳۰ درصد وزنی A و ۳ درصد وزنی B.

نمونه	$E_{corr}(v)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$
خام	-۰/۵۴	۲۴/۱۸
A1	-۰/۶۶	۲۳/۱۷
B1	-۰/۷۶	۲۲/۸

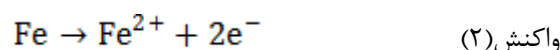
خورده شدن فلز روی بوده و سبب حفاظت بخش زیرلایه می‌شود. از سوی دیگر به دلیل عدم وجود نقاط نوک تیز، رفتار خوردگی این نمونه‌ها نیز مناسب است و خوردگی موضعی تشدید نمی‌شود.



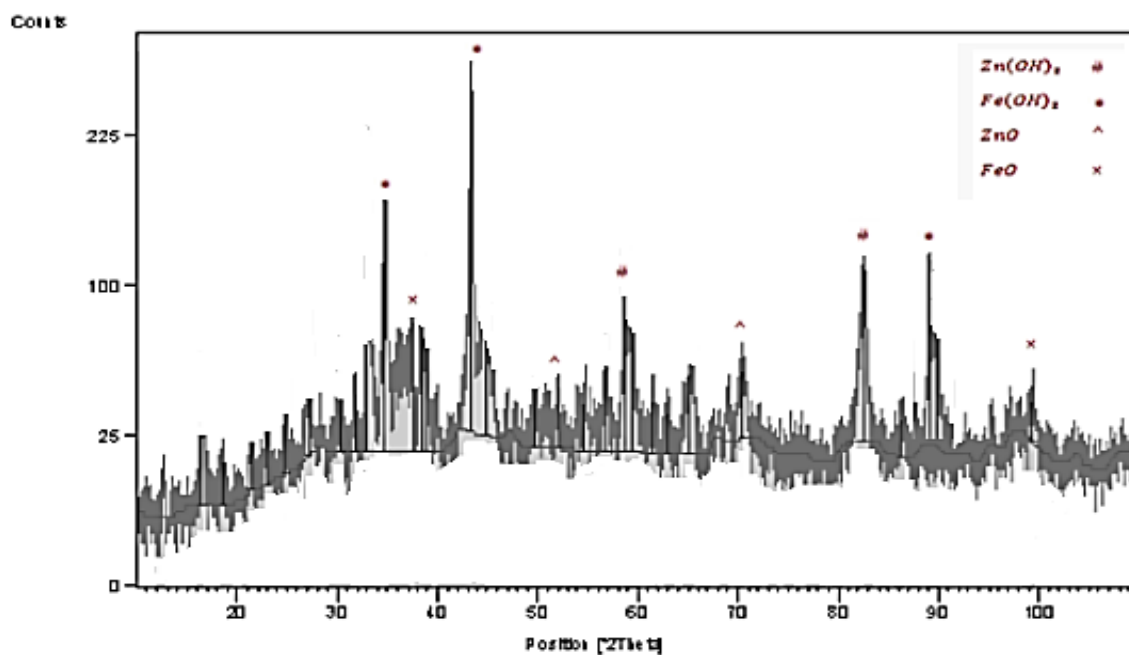
نتایج اشعه ایکس نمونه‌های A1 و B1 به ترتیب در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ نشان می‌دهد، بلندترین پیک پراش مربوط به رسوب هیدروکسید آهن ($Fe(OH)_2$) حاصل از واکنش ۴ می‌باشد که به صورت یک لایه زردرنگ و پسیو بر سطح نمونه ظاهر می‌شود و سبب کاهش سرعت خوردگی نمونه فولادی می‌شود.



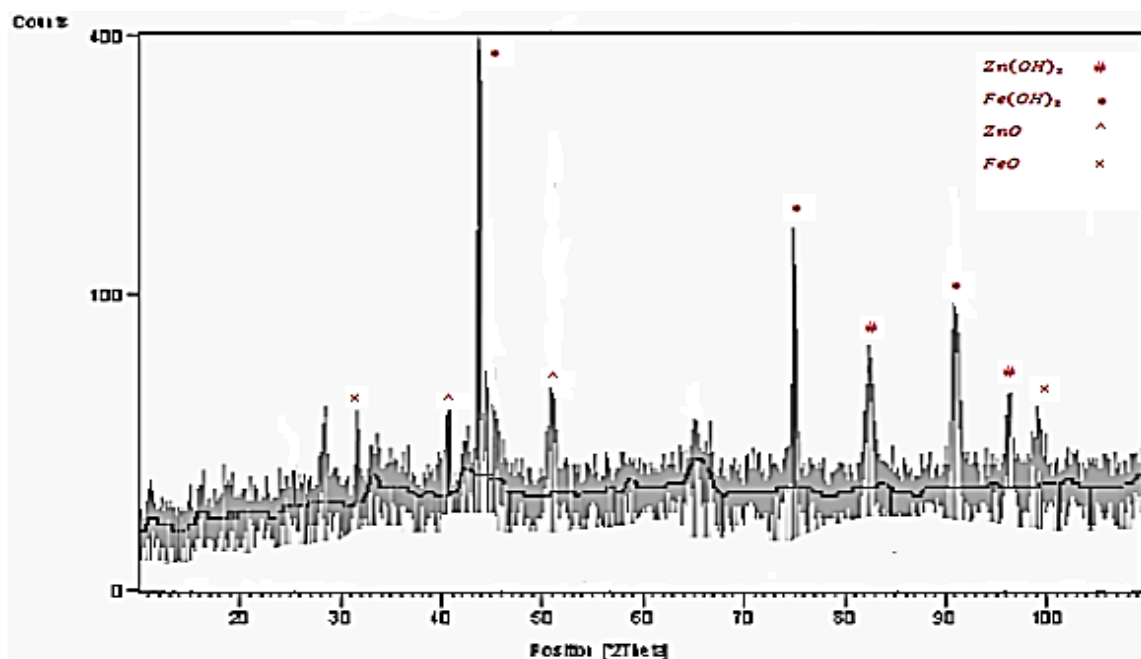
در زمان شروع خوردگی نمونه‌ها به دلیل این‌که پوشش فلز روی ایجاد شده متخلخل بوده، به‌طور هم‌زمان، فولاد و روی به ترتیب طبق واکنش‌های ۱ و ۲ خورده می‌شوند؛ اما به دلیل پتانسیل خوردگی فعال‌تر فلز روی نسبت به فولاد، پوشش روی با سرعتی بیش‌تر از زیرلایه فولادی خورده می‌شود.



واکنش کاتدی در این فرآیند طبق رابطه ۳ واکنش احیای اکسیژن می‌باشد. سرعت واکنش احیا در ابتدای فرآیند خوردگی در سطح نمونه کم‌تر از واکنش آندی



شکل ۱۷: پراش اشعه ایکس محصولات خوردگی نمونه A1 پوشش داده شده در ولتاژ ۱۹۰ ولت.



شکل ۱۸: پراش اشعه ایکس محصولات خوردگی نمونه B1 پوشش داده شده در ولتاژ ۱۳۰ ولت.

دارد. طبق آنالیز اشعه ایکس شدیدترین پیک محصولات خوردگی نمونه‌ها مربوط به هیدروکسید آهن بوده که به صورت یک لایه زردرنگ و پسیو بر سطح نمونه ظاهر می‌شود و سبب کاهش سرعت خوردگی نمونه فولادی می‌شود.

References:

1- P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov. Surface and Coatings Technology, 2007, "Electrolytic plasma technology: Science and engineering-An overview".

2- P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, "Electrolytic plasma Technology", Surface and Coatings Technology, 2005.

۳- امیرحسین اعتضادی/مجتبی نصر اصفهانی/احسان صائب نوری/بازدارندگی از خوردگی مس به وسیله فیلم های لایه نازک خود مجموعه سازشیف باز در محیط های اسیدی/مواد نوین/جلد ۵/شماره ۱/پاییز ۱۳۹۳

4- P.Taheri, M.Aliofkhazraei, Ch. Dehghanian, A.R. Sabour, A phenomenological model of plasma electrolytic saturation (PES) of steel in related solutions, Tenth international conference on plasma surface engineering, Germany, 2006.

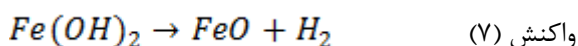
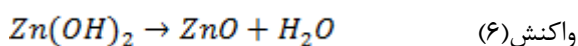
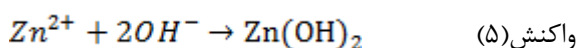
5- X.Nie, C.Tsotsos, A.Wilson, A.L.Yerokhin, A.Leyland, A.Matthews. Surface and Coatings Technology, 2001, Characteristics of a plasma electrolytic nitrocarburising treatment for steels, Vol. 139, pp. 135-142.

6- A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey, Surface and Coatings Technology 1999, "Plasma electrolysis for surface engineering", 122: p.73-93,

7- G. Yong-jun, W. XIAY "Correlation between discharging property and coatings microstructure during plasma electrolytic oxidation", Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16, pp.1097-1102, 2006.

8- A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Surface and Coatings Technology, 1999, "Review of

با توجه به پراش‌های پراکنده‌ایی که از $Zn(OH)_2$ ، B1 و ZnO در الگوی اشعه ایکس دو نمونه A1 و B1 مشاهده می‌شود، می‌توان گفت هر کدام از واکنش‌های ۵، ۶ و ۷ در مدت زمان غوطه‌وری نمونه در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم و انجام تست پلاریزاسیون DC نیز می‌تواند در سطح نمونه انجام شوند.



نتیجه گیری

در این پژوهش، ایجاد پوشش فلزی روی از طریق فرآیند پلاسمای الکترولیتی اشباع در دو الکترولیت سولفات و قلیایی توسط منبع جریان مستقیم انجام شد. طبق نتایج به دست آمده مشخص گردید با تغییر الکترولیت از محلول سولفات روی به حالت قلیایی، هدایت الکتریکی محلول افزایش می‌یابد که باعث افزایش جریان تا ۳ آمپر و کاهش ولتاژ جرقه‌زنی به میزان ۵۰ ولت می‌شود. از طرفی استفاده از الکترولیت قلیایی سبب حذف فازهای سولفیدی از طیف پراش عنصری پوشش می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد، پوشش نمونه B1 که در محیط قلیا ایجاد شده است، متراکم‌تر از پوشش نمونه A1 (پوشش دهی در محیط سولفات در ولتاژ ۱۹۰ ولت) بوده و دارای میزان تخلخل کم‌تری می‌باشد. طبق نتایج آزمون پلاریزاسیون پوشش فلزی روی به دلیل پتانسیل خوردگی منفی‌تر از آهن، سریع‌تر از زیرلایه فولادی خورده شده و طبق خوردگی گالوانیک سبب حفاظت نمونه می‌شود. هم‌چنین نمونه B1 به دلیل جریان خوردگی کم‌تر مقاومت بهتری را نسبت به نمونه A1 در برابر خورده شدن زیرلایه

plasma electrolysis for surface engineering”.

9- 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.

10- Kanamaru T, Nakayama M, “Alloying reaction control in production of galvannelaed steel”. Mater Sci Res Int, 1995, Vol:1, 150.

11- Mackowiak J, Short N.R. “Metallurgy of galvanized coatings”, Int Met Reviews, 1979. Vol:1.345.

12- S. Moon, Y. Jeong “ Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions”, Corrosion Science 51, pp. 1506–1512, 2009.

13- Zapponi M., Quiroga A., Perez T, “segregation of alloying elements during the hot-dip coating solidification process”, Surface and Coating Technology, Vol: 122, 1999, 18-20.

