

بررسی خواص و مقایسه خوردگی و سایش پوششهای Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE و

مهشید تفرشی'، سعیدرضا الهکرم'^{*} و سهیل مهدوی^۲ ۱– دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکدههای فنی دانشگاه تهران ۲– مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

(دريافت مقاله: ٢/٢٥ /١٣٩۶ – دريافت نسخه نهايي: ١٣٩٧/٥٣/١٣)

چكیده- در این تحقیق پوششهای ساده Zn-Ni و كامپوزیتی Zn-Ni/PTFE از حمامهای سولفاتی رسوب گذاری الكتریكی شدند. از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیفنگاری امپدانس الكتروشیمیایی (EIS) برای بررسی رفتار خوردگی پوششها استفاده شد. سختی و رفتار تریبولوژیكی پوششها بهترتیب با استفاده از دستگاه سختی سنجی ویكرز و روش پین روی دیسک مورد بررسی قرار گرفتند. بهمنظور بررسی تركیب و مورفولوژی پوششها و مسیر سایش از میكروسكوپ الكترونی روبشی (EES) مجهز به طیفنگار پرتو ایكس (EDS) استفاده شد. نتایج آزمون خوردگی حاكی از آن است كه دانسیته جریان خوردگی پوشش است Salar حدود °۳ درصد پوشش مهموزیتی است. سختی پوشش ساده نیز با افزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن كاهش یافته است. با وجود این كاهش سختی، مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطكاک با ورود ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن خورد همچنین مكانیزم سایش در پوشش كامپوزیتی از نوع خراشان خفیف بوده ولی در پوشش فاقد ذرات تغییر فرم پلاستیک و سایش جسبان مکانیزم اصلی سایش هستند. مقدار تلفات سایشی و خراشان خفیف بوده ولی در پوشش فاقد ذرات تغییر فرم پلاستیک و سایش جمان مکانیزم اصلی سایش همیند. مقدار تلفات سایش

واژههای کلیدی: آبکاری الکتریکی، Zn-Ni/PTFE ،Zn-Ni خوردگی، تریبولوژی، روانکار جامد.

A Comparative Investigation into Corrosion and Wear Properties of Zn-Ni and Zn-Ni/PTFE Coatings

M. Tafreshi¹, S. R. Allahkaram^{1*} and S. Mahdavi²

1. School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. Research Center for Advanced Materials, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology,

Tabriz, Iran.

Abstract: In this research, Zn-Ni and Zn-Ni/PTFE coatings were electrodeposited from sulfate-based electrolytes. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to investigate the corrosion properties of the coatings. Hardness and tribological behavior of the coatings were examined by the Vickers microhardness testing machine and the pin-on-disc method, respectively. Chemical composition and morphology of the as-deposited and worn surfaces of the coatings were studied by a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). According to the results, the corrosion current density of the Zn-Ni film was about 30% of that of the composite coating. Hardness of the alloy film was partially decreased by the incorporation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) particles. However, the wear loss and coefficient of friction of the Zn-Ni/PTFE coating were, respectively, about 43% and 57% of those of the Zn-Ni film. Moreover, wear mechanism was changed from plastic deformation and adhesive wear to slight abrasion by the co-deposition of PTFE particles.

Keywords: Electrodeposition, Zn-Ni, Zn-Ni/PTFE, Corrosion, Tribology, Solid lubricant.

* : مسئول مكاتبات، يست الكترونيكي: akaram@ut.ac.ir

۱– مقدمه

پوشش Zn خالص بهدلیل عملکرد حفاظت از خوردگی مناسب به دو روش سدی و گالوانیکی بهعنوان جایگزین پوششهای Cd در محیطهای خورنده مطرح است [۳-۱]. اما بر اساس بررسیهای انجام شده توسط محققین، پوشـش Zn خـالص بـه علت پتانسیل آندیتر و اختلاف پتانسیل زیاد با زیرلایه سرعت انحلال بالایی داشته و کارایی خود را در محیطهای خورنده پس از مدت کوتاهی از دست میدهد. از اینرو برای کاهش اختلاف یتانسیل و بهدست آوردن مقاومت به خوردگی مناسبتر با عمر بيشتر، از آلياژی کردن اين پوشش با فلزاتي مانند نيکل، آهن، کبالت و قلع استفاده می شود [۶–۴]. در میان این پوشـش.هـای آلیاژی، پوشش های Zn-Ni بهدلیل مقاومت به خوردگی بالاتر و خواص مکانیکی بهتر، توجه بسیاری را بهخود جلب کرده است [۷ و ۸]. این پوشش ها به طور گسترده در صنایع خودروسازی بهمنظور پوششدهی ورقههای فولادی در بدنه اتومبیل [۹]، هوافضا، کشتیرانی، ساختمانی و الکترونیک کاربرد دارند [۱۰]. پوشش آلیاژی الکترولیزی همچنین می تواند از آلیاژهای اورانیم که در صنایع نظامی کاربردهای خاصی دارد محافظت کند [۱۱].

گنانامودا و همکاران [۱۲] از روش آبکاری با جریان مستقیم و پالسی از حمامهای مختلف پایه سولفاتی و کلریدی برای تولید پوششهای Zn-Ni روی فولاد ۷۳۶۷ استفاده کرده و ساختار، سختی و خواص خوردگی این پوششها را مورد بررسی قرار دادند. این محققین نشان دادند که پوشش مان تمامی پوششهای zn-Ni با ترکیبهای شیمیایی مختلف میان تمامی پوششهای Zn-Ni با ترکیبهای شیمیایی مختلف دارا است. تفرشی و همکاران [۷] پوششهای Zn حالص و آلیاژی مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون است که پوشش ای کاری امپدانس الکتروشیمیایی هر دو حاکی از آن است که پوشش XM ۳۱-۱۴ wt. بالترین مقاومت به خوردگی را نسبت به دیگر پوشش آلیاژی و روی خالص دارد. همچنین بررسیهای انجام شده بر مقادیر کاهش حجم و همچنین ضریب

اصطکاک در پوشش های آلیاژی و روی خالص بیانگر بالاترین مقاومت به سایش در پوشش آلیاژی به Ni %Ni اکتصاص دارد. اختصاص دارد.

با وجود خواص مناسب پوشـش هـای آلیـاژی Zn-Ni، بـا پیشرفت سریع صنایع، تقاضا برای پوشـش،هـایی بـا خـواص تریبولوژیکی مناسبتر افزایش یافته است. از اینرو در سالهای اخیر تحقیقاتی در رابطه با آبکاری پوششهای کامپوزیتی زمینه Zn-Ni آغاز شده است که بتواند علاوه بر مقاومت به خوردگی بالا، مقاومت به سایش مناسبی را نیز از خود نشان دهد [۱۳]. چالش اصلی پیش رو در این تحقیقات تولید کامپوزیت و اغلب دست یابی به کسر حجمی بالای ذرات در پوشش و اجتناب از تودهای شدن ذرات بهمنظور رسیدن به خواص مطلوب است [۱۴]. ذراتی که در این پوشش ها مورد استفاده قرار می گیرند، اغلب ذرات سرامیکی مانند SiC، الماس، WC، وTiOr و AlrOr هستند [10]. بلجان و مورسان [۱۶] رفتار خوردگی پوشش های نانوکامپوزیتی -Zn Ni-Al_rO_r را مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که در حضور مقدار بهینه ای از ذرات آلومینا (۵ گرم در لیتر در حمام آبکاری) مقاومت به خوردگی نسبت به پوشش های Zn-Ni افزایش قابل توجهی می یابد. کتامیپور و همکاران [۱۷] با بررسی پوششهای نانوکامپوزیتی Zn-Ni-TiO_۲ دریافتنـد کـه با ورود نانوذرات TiO_r به پوشش آلیاژی، یک سد فیزیکی در برابر عيوب سطحي بهوجود أمده و بهموجب أن دانسيته جریان خوردگی کاهش مییابد. فایومی و همکاران [۱۸] نشان دادند که افزودن ذرات ۸l۲O۳ به حمام آبکاری و ورود ایـن ذرات به پوشش Zn-Ni باعث افزایش قابل توجه سختی می شود. همچنین حضور این ذرات عیوب پوشـش را کـاهش داده و منجر به بهبود رفتار خوردگی میشود.

با وجود تحقیقات صورت گرفته در رابطه با آبکاری پوششهای Zn-Ni و بررسی خواص مختلف این پوششها، مطالعات اندکی در زمینه آبکاری پوششهای کامپوزیتی حاوی ذرات روانکار جامد، صورت گرفته است. روانکارهای جامد بین

سطوح در حال لغزش لایهای ایجاد میکنند که استحکام برشی پایینی دارد و موجب کاهش ضریب می شود [۱۹]. پلی تترا فلوئوراتیلن ۲، دی سولفید مولیبدن ۲ و گرافیت از مهمترین روانکارهای جامدی هستند که همگی تحت شرایط مشخص، ضرائب اصطکاک پائینی را از خود نشان می دهند [۲۰]. در این میان، پلی تترا فلوئورواتیلن به دلیل عدم حلالیت در اکثر حلالها، پایداری در دماهای نسبتاً زیاد، ضریب اصطکاک کم نسبت به سایر پلیمرها به دلیل انرژی سطحی کم، مقاومت شیمیایی بسیار زیاد و خنثی بودن از نظر شیمیایی کاربرد گسترده تری دارد [۹ و ۲۲].

در این تحقیق از جریان DC برای آبکاری پوشش های Zn-Ni در این تحقیق از جریان DC برای آبکاری پوشش های Zn-Ni استفاده و کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE روی زیر لایه فولادی ۲۳۷ استفاده شد. هدف از این تحقیق بررسی سختی، رفتار خوردگی و سایشی پوشش کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE و مقایسه آن با پوشش Zn-Ni است.

۲– مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از ورق فولادی Strv با ابعاد ۲۵×۲۵×۲ میلیمتر بهعنوان زیرلایه استفاده شد. فرایند آمادهسازی سطح نمونه شامل: ۱) پرداخت نمونه با سنگ مغناطیسی، ۲) پولیش با سمباده از شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰، ۳) چربیزدایی توسط دستگاه آلتراسونیک ۶۰ هرتز در دمای محیط بهمدت پنج دقیقه، ۹) چربیزدایی با چربیگیر صنعتی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد بهمدت ۱۵ دقیقه، ۵) اسیدشویی در محلول ۲۰ ۶) شستشو با آب مقطر و ۷) خشک کردن انجام شد. برای انجام آبکاری مساحت ۱/۵×۲۵ سانتیمترمربع از سطح انتخاب و مابقی با استفاده از وارنیش پوشانده شد تا توزیع جریان در تمام قسمتهای نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد یک به یک شود. آند مورد استفاده غیرمصرفی بوده و از جنس فولاد زنگنزن یا ۳۱۶ انتخاب شد. بهمنظور جلوگیری از اکسیداسیون

وارد حمام آبکاری شدند. برای پوشش دهی از یک دستگاه مولد جریان DC استفاده شد. رسوب دهی الکتریکی از طریق حمام سولفاتی و با استفاده از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی انجام شد. جدول (۱) ترکیبات حمام و شرایط آبکاری پوشش محلول ۱۰۰ میلی لیتر بوده است. لازم به ذکر است وجود فعالساز سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۵ در محلول الکترولیت کمک میکند تا خاصیت آبگریزی ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن کاهش یافته، درنتیجه موجب جدا شدن مناسب میشود. برای تنظیم HP از اسید سولفوریک یا سود یک مولار استفاده شد. جهت ترسیب پوشش کامپوزیتی از ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن به صورت امولسیون با اندازه ذرات محلی ترا میشود. شد. محلول الکترولیت

جهت اندازه گیری سختی پوشش ها از دستگاه میکرو سختی ویکرز² مدل /۰۰۷۹-AMSLER/استفاده شد. آزمایش میکرو سختی هم روی سطح پوشش و هم روی سطح مقطع آن انجام شد. نیروهای وارده به میزان ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ گرم بهمدت ۱۵ ثانیه اعمال شد. جهت افزایش دقت، هر آزمایش حداقل سه بار تکرار و قطر اثر نیز با استفاده از میکروسکوپ نوری اندازه گیری شد.

به منظور بررسی ساختار کریستالی و نوع ف ازه ای موجود در پوشش از دستگاه پراش پرتو ایک س^۷ مدل Philips X Pert Pro مدل استفاده شد. آزمایش پراش پرتو ایک س با استفاده از پرتو استفاده شد. آزمایش پراش پرتو ایک س با استفاده از پرتو کام پرش ۲۰/۵ آنگستروم= ۸) در بازه ۱۱۰۰ - ۱۰ درجه انجام شد. گام پرش ۲۰/۵ درجه و زمان هر گام ۲/۰ ثانیه انتخاب شد. نمودارهای به دست آمده با استفاده از نرمافزار X-Pert High Score نسخه ۲/۲ تحلیل شد.

جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش ها، آزمایش های پلاریزاسیون خطی و طیفنگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ۲۰ با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مـدل ۲۷۳، پس از ۳۰ دقیقه غوطهوری در محلول NaCl «۳/۵ wt

پوشش Zn-Ni/PTFE	پوشش Zn-Ni [۱۵]					
(گرم بر لیتر)	(گرم بر لیتر)	ترکیب شیمیایی				
٩٥	٩。	ZnSO ₄ .7H ₂ O				
١٧٠	١٧٠	√• NiSO₄.7H₂O				
٨٠	۸۰ Na ₂ SO ₄					
٣	-	PTFE				
• / • \	• / • \	SDS				
شرایط آبکاری						
۲	٢	pH				
۵۰	۵۰	دانسیته جریان (میلیآمپر بر سانتیمتر مربع)				
۶۰	۶۰	دما (درجه سانتی گراد)				

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط حمام آبکاری Zn-Ni/PTFE و Zn-Ni/PTFE

دمای محیط انجام شدند. کلیه آزمایشها در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود پلاتینی بهعنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl انجام شدند. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سرعت روبش یک میلیولت بر ثانیه و دامنه ولتاژ ۴۰۰ ± میلیولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. پتانسیل مدار باز پنج دقیقه پیش از شروع تست در دقیقه ۲۵ غوطهوری، اندازهگیری و ثبت شد تا از ثابت بودن پتانسیل اطمینان حاصل شود. آزمون طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۰۱۵/۱ هرتز انجام شد. از نرمافزار View برای آنالیز دادههای EIS استفاده شد.

برای محاسبه مقاومت سایشی پوشش ها از آزمایش پین روی دیسک^۹ استفاده شد. پین مورد نظر از جنس فولاد بلبرینگ مهد. آزمون سایش با سختی ۶۷–۶۰ راکول C و قطر پنج میلیمتر انتخاب شد. آزمون سایش با سرعت لغزش ۱/۰ متر بر ثانیه، بار اعمالی دو نیوتن، مسافت لغزش ۲۰۰ متر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. پیش از انجام آزمون سایش و همچنین پس از آن نمونهها بهمدت سه دقیقه در حمام آلتراسونیک با استفاده از استون شسته شده و وزن نمونهها با ترازویی با دقت ۲۰۰۰/۰ گرم اندازه گیری و ثبت شد.

اختلاف وزن نمونهها بهعنوان معیاری از سایش درنظر گرفته شد. همچنین نیروهای افقی در حین لغزش اندازه گیری شده و ضریب اصطکاک نیز محاسبه شد. به منظور بررسی سطح سایش از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} مدل CAMSCAN MV۲۳۰۰ استفاده شد.

۳– نتایج و بحث

۳–۱– ترسیب پوشش ساده و کامپوزیتی

پوشش ساده و کامپوزیتی با استفاده از حمام ذکر شده در جدول (۱) روی زیر لایه ترسیب شد. تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی از سطح و همچنین از مقطع پوشش کامپوزیتی ترسیب شده پلی تترا فلوئوراتیلن در شکل (۱-الف) قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده میشود توزیع ذرات در پوشش مناسب بوده و کلوخه شدن قابل توجه ذرات صورت نگرفته است. همچنین در شکل مشاهده می شود که اندازه ذرات بین ۱۸۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. آنالیز عنصری از هر دو پوشش در شکل (۲) آورده شده است.

۳-۲- مورفولوژی پوششها
شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح



شکل ۱– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی مختلف از توزیع مناسب ذرات در پوشش کامپوزیتی Zn-Ni/PTFE با غلظت سه گرم بر لیتر ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن: الف و ب) سطح پوشش و ج) مقطع پوشش



مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۷، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۹۷

۵٣



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش های: الف) Zn-Ni و ب) Zn-Ni/PTFE

پوشش های ساده و کامپوزیتی را نشان میدهد. همانطور که در تصویر مشاهده میشود پوشش ساده دارای مورفولوژی گل کلمی است [۷ و ۹]. در پوشش کامپوزیتی نیز مورفولوژی بهصورت گل کلمی است، با این تفاوت که در پوشش کامپوزیتی برآمـدگیهـای بزرگتر و فرورفتگیهای عمیقتری وجود داشته و سطح ناهموارتر است. علت این امر را میتوان به پیشمی گرفتن سرعت جوانهزنی بر سرعت رشد نسبت داد. از آنجایی که ذرات پلبی تتـرا فلوئوراتیلن غیرفلز هستند، با افزایش این ذرات در پوشـش سـطح تحت اعمال جریان کم میشود. با توجه به اینکه جریان اعمال شده مقدار ثابتی است، انرژی پتانسیل در باقیمانده سطح بیشتر شده و درنتيجه اضافه پتانسيل جهت جوانهزني يونهاي فلزي بالا مــيرود. درنتیجه سرعت جوانهزنی افزایش مییابد، درحالی کـه مواضـع در دسترس برای جایگزینی جوانـههای بـهوجـود آمـده كـم بـوده و جوانههای جدید فرصت کافی برای پیـدا کـردن محـل مناسـب را ندارند. این موضوع سبب میشود جوانهها رشد یکسانی نداشته باشند، که موجب ایجاد پستی و بلندی شده و مورفولوژی بهصورت گل کلمی در میآید. نتایج مشابه نیـز از تحقیقـات وان و همکاران بهدست آمده است [۲۳].

۳-۳- رفتار خوردگی ۳-۳-۱ آزمون پلاریزاسیون منحنیهای پلاریزاسیون مربوط به پوششهای ساده و کامپوزیتی

در شکل (۴) نشان داده شده است. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از این منحنی ها در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به جدول مشخص است که با وارد کردن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن به پوشش Zn-Ni، پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر فعال تر حرکت کرده و دانسیته جریان خوردگی ۲/۵ برابر می شود. با توجه فعال تر بودن Zn نسبت به Ni و ۲۲۷ می توان نتیجه گرفت که حفاظت خوردگی در آلیاژ In-IT با مکانیزم فداشوندگی فلز Zn نسبت به Ni در داخل پوشش روی می دهد ا]. بنابراین با قرار گرفتن پوشش In-II در معرض محلول ایا یا یونهای کلریدی، کلرید هیدروکسید روی منوهیدراته با یونهای کلریدی، کلرید هیدروکسید روی منوهیدراته با یونهای کلریدی، کلرید هیدروکسید روی منوهیدراته (ZHC) تشکیل می شود. این محصول دارای ثابت انحالال بسیار پایینی است، که باعث خواص حفاظتی مناسبی می شود [۲، ۷ و

$$\Delta Zn^{++} + \Lambda OH^{-} + \Upsilon Cl^{-} \rightarrow Zn_{\delta} (OH)_{\Lambda} Cl_{\gamma}$$
 (۱)
از طرفی بهدلیل ساختار تک فاز (γ-Ni_{\delta}Zn_{\gamma}) پوشش Zn-Ni پیلهای گالوانیکی موضعی تشکیل نمی شود [۷ و ۲۵].

ساختار فاز در پوشش Zn-Ni با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. همان طور که در شکل (۵) مشاهده می شود الگوی پراش به زوایای ۴۵ و ۶۴ و ۸۲ درجه تغییر یافته که بـه ترتیب بـا زاویـه پراش صفحه (۳۰۰)، (۴۱۱)، (۶۰۰) و (۵۵۲) مطابقت میکند. پیکهای پراش یافته مربوط



شکل ۴- نمودارهای پلاریزاسیون پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE در محلول ۳/۵ NaCl درصد وزنی





به تک فاز γ-Ni₀Zn₁₁ هستند که بهصورت ساختار مکعبی مرکزدار است. [۹ و ۲۸–۲۶]

با توجه به شکل با افزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن جریان خوردگی افزایش مییابد. علت آن را میتوان به مورفولوژی ناهموارتر پوشش کامپوزیتی و بیشتر بودن سطح در دسترس و مؤثر برای انجام واکنشهای خوردگی نسبت داد [۲۲]. همچنین با افزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن به پوشش

مقدار روی در سطح پوشش کاهش یافته بنابراین زمانی که پوشش در معرض محلول خورنده قرار میگیرد، تعداد یون روی کمتری جهت تشکیل محصول خوردگی ZHC موجود است و درنتیجه محصول خوردگی تشکیل شده در پوشش کامپوزیتی کمتر از پوشش ساده بوده و این موضوع نیز میتواند عامل کاهش مقاومت به خوردگی در این پوششها نیز باشد.

۳-۳-۲- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در شکل (۶) نمودارهای نایکوئیست پوشش های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE در محلول NaCl ۱۳/۵ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، منحنی نایکوئیست این پوشش ها دارای دو نیم حلقه خازنی به صورت دو حلقه متداخل در فرکانس بالا و پایین است. حلقه موجود در فرکانس های بالا بسیار کوچکتر از حلقه موجود در فرکانس های پایین است.

علت بهوجود آمدن دو حلقه خازنی در هر دو پوشش را می توان به تشکیل لایه اکسیدی متخلخل در اثر قرارگیری در معرض محلول خورنده نسبت داد [۷، ۲۹ و ۳۰]. این لایه اکسیدی محصول خوردگی است که در اثر قرارگیری پوشش در معرض محلول NaCl %. Wt/۵ تشکیل می شود. ثابت زمانی با فرکانس بالا به لایه اکسیدی متخلخل و ثابت زمانی با فرکانس پایین به فرایند فعالسازی سطح پوشش نسبت داده می شود [۷ و ۲۷].

تابع امپدانس عنصر فاز ثابت با استفاده از رابط (۲) محاسبه می شود:

$$Z_{\text{CPE}} = \gamma / Y_{\circ} (j\omega)^{n}$$
^(Y)

که ۵ فرکانس زاویهای (رادیان بر ثانیه)، ۲۰ ادمیتانس (زیمنس) و n ضریب غیر یکنواختی سطح است. هر دو پارامتر ۲۰ و n مستقل از فرکانس هستند. پارامتر ۲۰ نسبت مستقیم با سطح فعال پوشش دارد. به عبارتی دیگر هرچه مقدار این پارامتر کمتر باشد مکانهای فعال خوردگی در سطح پوشش کمتر است و از ایــنرو نــرخ خـوردگی پوشــش کمتـر خواهــد بـود [۲۳-۳۳]. مقـدار n نیز نشـان میدهـد که فصل مشترک پوشش/الکترولیت به چه میزان از رفتار خازن ایدهال فاصله دارد معیاری از میزان ناهمگنی سطح است [۲۹، ۳۳ و ۴۳]. در حالتی که n برابر ۱، ۰ و ۱ – باشد، CPE به ترتیب به صورت خازن ایدهال، مقاومت ایدهال و القاگر رفتـار میکند. بنابراین هرچه فاصله n از یک بیشتر باشـد، میزان ناهمگنی در سطح افزایش یافته و از خـازن ایـدهال فاصله میگـرد [۳۰ و ۳۳].

همچنین تحقیقات نشان میدهند مقدار n در سطح پوشش متخلخل برابر ۰/۵ است [۳۲ و ۳۳].

مدار معادل الکتریکی برای شبیه سازی واکنش های خوردگی در فصل مشترک با محلول خورنده در دو پوشش، با استفاده از نرمافزار Z-View تعیین شد (شکل ۷). در این شکل Rs نشان دهنده مقاومت جبران نشده محلول، Rpore مقاومت حفرات و تخلخل روی سطح پوشش، Rot مقاومت انتقال بار واکنش خوردگی، CPEc خازن مربوط به پوشش و DEC خازن مربوط به تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک پوشش/ محلول هستند.

پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از منطبق کردن نمودار امپدانس مدار الکتریکی معادل روی نمودارهای تجربی (با استفاده از نرمافزار (Z-View)) در جدول (۳) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود مقدار R_{ct} و grom در پوشش کامپوزیتی کمتر از پوشش ساده است. بنابراین می توان گفت حضور ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن در پوشش به میزان کمی موجب کاهش مقاومت خوردگی شده است. علت آن را می-توان کاهش مقدار روی در پوشش به دلیل وجود ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن موجود و درنتیجه ناپیوسته بودن لایه اکسیدی تشکیل شده دانست. همچنین مورفولوژی ناهموارتر در پوشش کامپوزیتی و بیشتر بودن سطح در دسترس و مؤثر برای انجام واکنشهای خوردگی از عوامل دیگر افزایش دانسیته جریان خوردگی در پوششهای کامپوزیتی میتواند باشد [۲۲].

بال اتر بودن مقدار پارامترهای Y., dl و Y., c در پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش ساده نیز بیانگر بیشتر بودن مکانهای فعال خوردگی در سطح این پوشش است. با توجه به جدول همچنین مشاهده می شود مقدار n تقریباً برابر با ۵/۰ است که دلالت بر متخلخل بودن لایه اکسیدی دارد.

۴–۴ – سختی و رفتار تریبولوژیکی نتایج سختی، مقدار کاهش حجم و ضریب اصطکاک متوسط برای پوشش های ساده و کامپوزیتی در جـدول (۴) آورده شـده



شکل ۶- نمودار نایکوئیست پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE در محلول ۳/۵ wt.%



شکل۷- مدار الکتریکی معادل برای فیت کردن دادههای تجربی

جدول ۳– پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از انطباق نمودار امپدانس تئوری مدار الکتریکی معادل روی نمودار تجربی

nc	Yo,c (زیمنس بر سانتیمتر مربع)	Rp (اهم برسانتیمتر مربع)	ndi	Y _{0,dl} (زیمنس بر سانتیمتر مربع)	Rct (اهم برسانتیمتر مربع)	پارامتر پوشش
°/۵۱۱۶	1/84E-4	014	°/037V9	7/74E-4	4091	Zn-Ni
°/۵°°V	۱۹/AE-۴	418	•/۴۵۸۵	r/d4E-4	۳۰۱۵	Zn-Ni/PTFE

جدول ۴- نتایج به دست آمده از آزمون سایش در دمای محیط بر پوشش Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE.

میانگین ضریب اصطکاک	كاهش حجم (ميلىمتر مكعب)	سختی (ویکرز)	پارامتر پوشش
°/۵۳±°/°۲	°/°N\±°/°°T	۲۵۷±۳	Zn-Ni
۰/۲۳±۰/۰۳	۰/۰۴۶±۰/۰۰۵	198±4	Zn-Ni/PTFE

است. با توجه به جدول مشخص است که سختی پوشش ساده بیشتر از پوشش کامپوزیتی است. علت این امر را می توان به ماهیت نرم و روانکار ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن نسبت داد. با وجود این مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک در پوشش کامپوزیتی بهترتیب حدود ۴۳ و ۵۷ درصد کمتر از پوشش ساده هستند. بنابراین می توان گفت با افزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن به پوشش In-Ni مقاومت به سایش بهبود یافته است و این در حالی است که سختی پوشش کم می شود. چنین نتیجه ای در تضاد با قانون آرچارد [۳۴] است و نسبت عکس میان سختی و میزان تلفات سایشی وجود دارد.

با توجه به رابطه (۳)، ضریب اصطکاک نسبت مستقیمی با دو پارامتر سطح واقعی تماس (Ar) و تنش برشی فصل مشترک (۲) دارد: (۳)

در این رابطه µ ضریب اصطکاک و W نیروی اعمالی است. با کاهش سختی پوشش با اضافه کردن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن، سطح واقعی تماس تحت یک نیروی مشخص افزایش مییابد، که میتواند باعث افزایش ضریب اصطکاک و سایش شود. اما از طرف دیگر حضور ذرات روانکار پلی تترا فلوئوراتیلن در سطح سایش باعث کاهش قابل ملاحظه مقدار ٦، و درنتیجه کاهش ضریب اصطکاک میشوند. این حالت روانکاری ناشی از ساختار ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن است، که در هنگام سایش، برش به صورت لایه ای و از محل پیوندهای ضعیف واندروالسی بین F-F به جای پیوندهای قوی کووالانسی C-F اتفاق میافتد (شکل ۸)، این موضوع توسط آمده، به نظر می رسد تأثیر روانکاری ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن در کاهش مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک قابل توجه تر از تأثیر این ذرات در کاهش سختی پوشش کامپوزیتی است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی پایین از سطح سایش پوشش ساده و کامپوزیتی در شکل (۹) نشان داده شده است. مقایسه پهنای مسیر سایش در پوشش En-Ni/PTFE و Zn-Ni حاکی از پهنای کمتر مسیر سایش در پوشش کامپوزیتی و است، که تأییدی بر مقاومت سایش بهتر پوشش کامپوزیتی و

بهبود خواص سایشی با افزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن است. مقایسه تصاویر الکترون های ثانویه (شکل (۹- الف) و (۹- ج)) نشاندهنده مسیر سایش نسبتاً یکنواخت با شیارهای پیوسته در پوشش Zn-Ni/PTFE و مسیر نسبتاً ناهموار همراه با کندگی در پوشش In-Ni است. همچنین مناطق تیره در مسیر سایش پوشش ساده کاملاً مشهود است، درحالی که در مورد پوشش کامپوزیتی چنین نیست.

به منظور بررسی بهتر مسیر سایش، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در بزرگنمایی بالاتر در شکل (۱۰) نشان داده شده است. خطوط موجی شکل در تصویر الکترون های ثانویه از سطح سایش پوشش ساده نشان میدهد که تغییر فرم پلاستیک و سایش چسبان مکانیزم اصلی سایش در این پوشش هستند (شکل (۱۰- الف))، در حالی که شیارهای پیوسته و کم عمق در مسیر سایش پوشش کامپوزیتی حاکی از غالب بودن سایش خراشان خفیف در این پوشش است (شکل (۱۰- ب)).

با مقایسه تصاویر الکترون،های برگشتی از مسیر سایش پوشش های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE مناطق تیره در مسیر سایش پوشش ساده کاملاً مشخص هستند (شکل (۱۰–ب) و (۱۰–ج)). آنالیز طیفنگار توزیع انرژی از این مناطق نشاندهنده حضور مقادیر قابل توجه اکسیژن در این نواحی است. بنابراین می دوان گفت لایه اکسیدی نازک و ناپیوستهای سطح مسیر سایش در پوشـش سـاده را فراگرفته است، که در صورت چسبندگی مناسب می تواند به عنوان روانکار عمل کرده و باعث کاهش ضریب اصطکاک و تلفات سایشی شود [۳۶]. در هر صورت، با توجه به ضريب اصطکاک بالاتر در پوشش Zn-Ni در مقایسه با پوشش Zn-Ni (جدول ۴)، افزایش دما در حین سایش در پوشش ساده بیشتر خواهد بود، که میتواند باعث اکسید شدن بخش هایی از سطح سایش شود. اما بهنظر مىرسد دليل اصلى تشكيل جزاير اكسيدى، جدا شدن قسمتهايي از مسیر سایش در حین لغزش، قرارگیری این قسمتها بین پین و مسیر سایش و اکسید شدن تدریجی آنها در اثر لغزش و افزایش دما باشـد. عدم مشاهده مناطق تیره در مسیر سایش پوشش ساده بهدلیل حضور ذرات روانکار پلیی تترا فلوئروراتیلن است که منجر



شکل ۸- نحوه قرار گیری اتمها در پلی تترا فلوئوراتیلن [۲۹]



شکل ۹– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (برگشتی و الکترون ثانویه) از سطح پوشش ساییده شده پوشش: الف و ب) Zn-Ni/PTFE، ج و د) Zn-Ni/PTFE



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (برگشتی و الکترون ثانویه) از مسیر سایش پوشش: الف و ب) Zn-Ni/PTFE ، ج و د)

به کاهش ضریب اصطکاک شده و درنتیجه میزان افـزایش دمـا، چسبندگی و احتمال اکسید شدن سطح را کاهش میدهد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق پوشش های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE از حمامهای پایـه سولفاتی آبکاری شده و فرایند آبکاری، رفتـار خـوردگی و سایشـی پوشش ها مورد بررسی قرار گرفت. خلاصه نتایج عبارتند از: ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونـی روبشـی از سطح پوشـش کامپوزیتی حاکی از آن است که ذرات در پوشش کلوخه نشـده و توزیع مناسبی از ذرات در پوشش موجود است و همچنین اندازه ذرات بین ۱۸۰ تا ۲۰۰ نانومتر است.

۲- بررسی نتایج پلاریزاسیون پوشش های Zn-Ni و Zn-Ni/PTFE نشان داد که پوشش فاقد ذرات رفتار نجیب تری

حدود ۲/۳ پوشش کامپوزیتی است. ۳- نتایج آزمون امپدانس نیز نشان داد که افزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن به پوشش Zn-Ni مقاومت انتقال بار را به مقدار کمی کاهش میدهد. ۴- با وجود سختی پایین تر پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش ساده، مقدار تلفات سایشی و ضریب اصطکاک در این پوشش بهترتیب حدود ۴۳ و ۵۷ درصد کمتر از پوشش ساده است. ۵- بررسی های انجام شده نشان میدهد مکانیزم اصلی سایش

از پوشش کامپوزیتی داشته و دانسیته جریان خوردگی در آن

در پوشش Zn-Ni تغییر فرم پلاستیک و سایش چسبان، و در پوشش Zn-Ni/PTFE سایش خراشان خفیف است. با افـزودن ذرات پلی تترا فلوئوراتیلن به پوشش آلیاژی مقاومت به سایش حدوداً دو مرتبه بهبود یافته است.

- 1. barrier protection
- 2. Galvanic protection
- 3. polytetrafluoroethylene (PTFE)
- 4. MoS_2
- 5. surfactant (Sodium dodecyl sulfate)
- 6. Vickers microhardness testing machine
- Marder, A., "The Metallurgy of Zinc-coated Stee", *Progress in Materials Science*, Vol. 45, pp. 191-271, 2000.
- Boshkov, N., "Influence of the Alloying Component on the Protective Ability of Some Zinc Galvanic Coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 77-84, 2005.
- Crotty, D., "Zinc Alloy Plating for the Automotive Industry", *Metal Finishing*, Vol. 94, pp. 54-58, 1996.
- Jensen, J. D., Gabe, D., and Wilcox, G., "The Practical Realisation of Zinc-Iron CMA Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 105, pp. 240-250, 1998.
- 5. Zhang, Z., "Study on the Behavior of Zn-Fe Alloy Electroplating", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 516, pp. 127-130, 2001.
- Sorkhabi, H. A., Hahrah, A., Parvinin-Ahmadi, N., and Manzoori, J., "Zinc-Nickel Alloy Coatings Electrodeposited from a Chloride Bath using Direct and Pulse Current", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, pp. 278-283, 2001.
- Tafreshi, M., Allahkaram, S. R., and Farhangi, H., "Comparative Study on Structure, Corrosion Properties and Tribological Behavior of Pure Zn and Different Zn-Ni Alloy Coatings", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 183, pp. 263-272, 2016.
- Lee, L., Régis, É., Descartes, S., and Chromik, R. R., "Fretting Wear Behavior of Zn-Ni Alloy Coatings", *Wear*, Vol. 330-331, pp. 112-121, 2015.
- Qiao, X., Li, H., Zhao, W., and Li, D., "Effects of Depositio S. Ghaziof N Temperature on Electrodeposition of Zinc-Nicle Alloy Coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 89, pp. 771-777, 2013.
- Dini, J. W., "Corrosion Resistance of Zinc-Nickel Plated Uranium/0.75 Titanium Alloy", *Metal Finishing*, Vol. 78, pp. 45-48, 1980,
- Steinbicker, R. N., and Fountoulakis, S. G, "Production of Zinc-Nickel Electroplated Coatings", *Iron and Steel Engineer*, Vol. 7, pp. 28-31, 1989.
- Gnanamuthu, R. M., Mohan, S., and Saravanan, G., "Comparative Study on Structure, Corrosion and Hardness of Zn-Ni Alloy Deposition on AISI 347 Steel Aircraft Material", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 513, pp. 449-454, 2012.

- 7. X-ray diffraction apparatus
- 8. electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)
- 9. pin-On-Disc
- 10. scanning Electron Microscope (SEM)
- 11. energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)
- مراجع
- Panagopoulos, C. N., Georgarakis, K. G., and Agathocleous, P. E., "Sliding Wear Behaviorof Zinc-Nickel Alloy Electrodeposits", Tribology International, Vol. 36, pp. 619-623, 2003.
- 14. Kalantary, M. R., Wilcox, G. D., and Gabe, D. R., "The Production of Compositionally Mod-ulated Alloys by Simulated High Speed Electrodeposition from a Single Solution", *Electrochim Acta*, Vol. 40, pp. 1609-1616, 1995.
- 15. Dong, Y. S., Lin, P. H., and Wang, H. X., "Electroplating Preparation of Ni-Al₂O₃ Graded Composite Coatings using a Rotating Cathode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 3633-3636, 2006.
- Blejan, D., and Muresan, L. M., "Corrosion Behavior of Zn-Ni Al₂O₃ Nanocomposite Coatings Obtained by Electrodeposition from Alkaline Electrolytes", *Materials and Corrosion*, Vol. 64, pp. 433-438, 2013.
- Katamipour, A., Farzam, M., and Danaee, I., "Effects of Sonication on Anticorrosive and Mechanical Properties of Electrodeposited Ni-Zn-TiO₂ Nanocomposite Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 254, pp.358-363, 2014.
- Fayomi, O. S. I., Abdulwahab, M., and popoola, A. P. I., "propertiles Evaluation of Ternary Surfactant induced Zn-Ni-Al₂O₃ Films on Mild Steel by Electrolytic Chemical Deposition", *Journal of Ovonic Research*, Vol. 9, No. 5, pp. 123-132, 2013.
- Ger, M. D., and Hwang, B. J., "Effect of Surfactants on Codeposition of PTFE Particles with Electroless Ni-P Coating", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 76, pp. 38-45, 2002.
- 20. Ger, M. D., Hou, K. H., and Hwang, B. J., "Transient Phenomena of the Codeposition of PTFE with Electroless Ni-P Coating at the Early Stage", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 87, pp. 102-108, 2004.
- 21. Zhao, Q., Liu, Y., Mu[°]ller-Steinhagenb, H., and Liu, G., "Graded Ni-P-PTFE Coatings and Their Potential Applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 155, pp. 279-284, 2002.
- 22. Mafi, I. R., and Dehghanian, Ch., "Comparison of the Coating Properties and Corrosion Rates in

Electroless Ni-P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants", Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 8653-8658, 2011.

- 23. Wan, Y., Yu, Y., Cao, L., Zhang, M., Gao, J., and Qi, C., "Corrosion and Tribological Performance of PTFE-Coated Electroless Nickel Boron Coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 307, pp. 316-323, 2016.
- 24. Boshkov, N., "Composition of the Corrosion Products of Galvanic Alloys Zn-Co and Their Influence on the Protective Ability", Surface and Coatings Technology, Vol. 157, pp. 171-178, 2002.
- 25. Abdelrehim, S. S., Fouad, E. E., and Abdelwahab, S. M., "Electroplating of Zinc-Nickel Binary Alloys from Acetate Baths", Electrochimica Acta, Vol. 41, pp. 1413-1418, 1996.
- 26. Ghaziof, S., and Gao, W., "Electrodeposition of Single Gamma Phased Zn-Ni Alloy Coatingsfrom Additive-free Acidic Bath", Applied Surface Science, Vol. 311, PP. 635-642, 2014.
- 27. Alfantazi, A. M., and Erb, U., "Pulse-plated Zinc-Nickel Alloy Coatings", Corrosion Engineering, Vol. 52, pp. 880-888, 1996.
- 28. Abou-Krisha, M. M., Assaf , F. H., and Toghan, A. A., "Electrodeposition of Zn-Ni Alloys from Sulfate Bath", Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 6, No. 3, pp. 244-252, 2007.
- 29. Eliaz, N., Venkatakrishna, K., and Chitharanjan Hegde, A., "Electroplating and Characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys", Surface & Coatings Technology, Vol. 205, pp. 1969-1978, 2010.
- 30. Wang, X., Nie, M., Wang, C. T., Wang, S. C., and Gao, N., "Microhardness and Corrosion Properties of

Hypoeutectic Al-7Si Alloy Processed by Highpressure Torsion", Materials & Design, Vol. 83, pp. 193-202, 2013.

- 31. Liu, Z., Dong, Y., Chu, Z., Yang, Y., Li, Y., and Yan, D., "Corrosion Behavior of Plasma Sprayed Ceramic and Metallic Coatings on Carbon Steel in Simulated Seawater", Materials & Design, Vol. 52, pp. 630-637, 2013.
- 32. Wang, B., Zhang, L., Su, Y., Mou, X., Xiao, Y., and Liu, J., "Investigation on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys 3A21 and 7A09 in Chloride Aqueous Solution", Materials & Design, Vol. 50, pp. 15-21, 2013.
- 33. Sziraki, L., Kuzmann, E., Papp, K., Chisholm, C.U., El-Sharif, М. R., and Havancsak, Κ., "Electrochemical Behaviour of Amorphous Electrodeposited Chromium Coatings", Materials Chemistry and Physics, Vol. 133, pp. 1092-1100, 2012.
- 34. Archard, J. F., "Contact and Rubbing of Flat Surfaces", Journal of Applied Physics, Vol. 24, pp. 981-988, 1953.
- 35. Huang, J. H., and Haun Lee, Y., "Evaluation of Uniaxially Expanded PTFE as a Gasketmaterial for Fluid Sealing Applications", Materials Chemistry and Physics, Vol. 70, pp. 197-207, 2001.
- 36. Mahdavi, S., and Allahkaram, S. R., "Composition, Characteristics and Tribological Behavior of Cr. CoeCr and CoeCr/TiO₂ Nano-composite Coatings Electrodeposited from Trivalent Chromium Based Baths", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 635, pp. 150-157, 2015.