

# تأثیر دانسیته جریان بر مورفولوژی و بافت پوششهای گالوانیزه سرد بر روی سطح فولاد

احمد ساعت چی\*، هایبو یان\*\* و ساموئل هاریس\*\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی و طراحی مواد، دانشگاه ناتینگهام انگلستان

(دریافت مقاله: ۷۹/۵/۳ - دریافت نسخه نهایی ۸۰/۴/۱۶)

چکیده - پوشش روی در یک محلول سولفاتنی اسیدی به طریق گالوانواستاتیکی در چگالی جریانهای ۱۰، ۲۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع روی ورق فولاد ایجاد شد. ورق فولاد مورد استفاده در حالت سرد شده با عدد زبری متوسط ۱/۳۴ میکرون و بافت بلورین (۱۱۱) بود. موقع آبکاری، در چگالی جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، در بعضی نمونه‌ها، پتانسیل در حدود ۸۷۰- میلی ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع (SCE)، شروع به نوسان کرد. در طی این دوره هیدروکسید روی بر روی سطح رشد کرد. پس از گذشت زمان معینی پتانسیل به محدوده راسب شدن روی یعنی ۱۰۲۰- میلی ولت نسبت به SCE سقوط کرد. بلورهای روی ابتدا بر روی مناطق خشنتر سطح پدید آمدند و بعد بر روی مناطق صافتر. افزایش چگالی جریان آبکاری باعث کاهش اندازه دانه، تغییر مکانیزم جوانه‌زنی و تغییر در مورفولوژی و بافت بلوری روی شد.

واژگان کلیدی: آبکاری الکتریکی، روی، چگالی جریان، مورفولوژی، بافت

## The Effect of Current Density on Morphology and Texture of Zinc Electrodeposit on Steel

A. Saatchi, H. Yan, and S. J. Harris

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84154, Iran

Department of Materials Engineering and Materials Design, The University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD, UK

**ABSTRACT-** Zinc was electrodeposited from an acidic sulphate solution on commercial steel sheet substrates galvanostatically at 10, 20, and 100 mA/cm<sup>2</sup>. The steel substrates had an average roughness number of 1.34 microns and a high percentage of its grains had their (111) planes parallel to the plate surface. During electrodeposition at 10 mA/cm<sup>2</sup>, on some specimens, there was an intense potential fluctuation around -870 mV vs Saturated Calomel Electrode (SCE). During this period zinc hydroxide precipitated on the surface. After a certain time, the potential dropped to -1020 for zinc deposition. Zinc nuclei were seen to precipitate from zinc hydroxide. Increasing current density changed nucleation mode from progressive to instantaneous, and also changed the size, morphology, and texture of zinc deposits.

**Keywords:** Zinc Electroplating, Current Density, Morphology, Orientation

\*\*\* - استاد

\*\* - پژوهشیار تحقیقاتی

\* - دانشیار

## ۱- مقدمه

اهمیت استفاده از پوشش گالوانیزه به روش الکتریکی (گالوانیزه سرد) برای ورقهای فولاد مورد استفاده در بدنه خودرو و همین طور بر روی سیمهای فولادی مورد استفاده در لاستیکهای رادیال خودرو باعث ادامه تحقیق و توسعه در این زمینه شده است [۱-۳]. عمده تحقیقات در جهت بهبود مقاومت خوردگی [۷-۴] و قابلیت شکل پذیری [۸-۹] صورت گرفته است. مکانیزم جوانه زنی، ساختار میکروسکوپی، مورفولوژی و بافت رسوبات عوامل کنترل کننده این خواص هستند، لذا تحقیقات زیادی بر روی این جنبهها صورت گرفته و هنوز هم انجام می شود [۱۰-۱۶]. در دانشکده مهندسی و طراحی مواد دانشگاه ناینگهام، در طی ۷ سال گذشته، با مشارکت شرکت فولاد بریتانیا، شرکت اتومبیل سازی فورد و شرکت تیرسازی پیرلی ایتالیا تحقیقات گسترده ای در جهت بهبود خواص گالوانیزه سرد برای ورق بدنه خودرو و سیمهای فولادی مورد استفاده در لاستیکهای رادیال صورت گرفته است. این تحقیقات باعث روشن شدن نکات تازه ای در مورد مکانیزم جوانه زنی، ساختار میکروسکوپی، مورفولوژی و بافت پوششهای گالوانیزه و عوامل مؤثر بر آن شده است [۱۷-۱۹]. در این مقاله قسمتی از نتایج به دست آمده در مورد تأثیر چگالی جریان بر مورفولوژی و بافت رسوبات به همراه مراحل اولیه راسب شدن روی گزارش می شود.

## ۲- آزمایشها

### ۲-۱- تولید پوشش

پوشش روی از حمام اسیدی سولفاتی بر روی سطح ورق فولاد در حالت نورد سرد ایجاد شد. نمونه ها به شکل دیسک به مساحت  $1 \text{ cm}^2$  و ضخامت  $1 \text{ mm}$  بودند که در یک نگهدارنده رزینی سوار شده بودند. حمام خالص آبکاری با ترکیب  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (620g/l) و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (75g/l) آماده شدند. pH و دمای آبکاری به ترتیب ۲ و  $54^\circ\text{C}$  بودند. آبکاری در یک ظرف استاندارد سه الکترودی در شرایط گالوانواستاتیکی با چگالی جریان ۱۰، ۲۰ و  $100 \text{ mA/cm}^2$  انجام گرفت. برای اعمال جریان

از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات ACM 8AC Gill با کنترل رایانه ای استفاده شد و منحیهای پتانسیل زمان موقع آبکاری رسم شدند. حجم محلول آبکاری ۱ لیتر بود. کاپیلاری لاگین در تماس با الکترود اشباع کالومل (SCE) در نزدیکی سطح کاتد برای اندازه گیری پتانسیل به کار رفت. الکترود کمکی پلاتین بود. قبل از آبکاری نمونه ها با استن چربی گیری شده و بعد در محلول قلیایی با نام تجاری Activax در دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شدند. پس از بیرون آوردن از این محلول با آب مقطر شستشو شده و سپس در محلول ۱۰ درصد اسیدسولفوریک به مدت ۲۰ ثانیه فعال شدند. پارامترهای آبکاری به گونه ای تنظیم شدند که پوشش با ضخامت ۵ میکرون حاصل شود. در نتیجه زمان آبکاری در چگالی جریان  $100 \text{ mA/cm}^2$  و ۲۰، ۱۰ به ترتیب ۱۱۰، ۵۵۰ و ۱۱۰۰ ثانیه انتخاب شد تا پوششهایی با ضخامت یکسان ۵ میکرون به دست آید. اگرچه در بعضی موارد برای مطالعه مراحل اولیه راسب شدن، آزمایش در زمانهای کوتاهتری متوقف شد و در نتیجه ضخامتهای کمتری به دست آمد. آزمایشات پولاریزاسیون با استفاده از همان سل، محلول و تجهیزات انجام گرفت. نرخ تغییر یا جارو کردن پتانسیل  $20 \text{ mV/min}$  در محدوده پتانسیل  $500$  تا  $-1500 \text{ mV}$  نسبت به SCE تنظیم شد و منحنی پتانسیل - جریان رسم شد.

### ۲-۲- آزمایشات روی پوشش

توپوگرافی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) جنول مدل ۶۴۰۰ و فیلیپس FEG-ESEM مدل XL30 مطالعه شد. بافت بلورها توسط دیفراکتومتر زیمنس مدل D500 تعیین شد. دیفراکتوگرام با استفاده از تشعشع  $\text{CuK}\alpha$  با فواصل  $0.02$  درجه و زمان شمارش ۱ ثانیه انجام گرفت. سطح در معرض اشعه  $5 \times 15 \text{ mm}$  بود. کلیه آزمایشات XRD روی نمونه ها در جهت نورد فولاد انجام گرفته است. نحوه محاسبه بافت در جدول (۱) نشان داده شده است. پیکهای به دست آمده از آزمایش XRD،  $I_{hkl}$  بر پیک مربوطه از یک حالت چندبلوری

جدول ۱- نحوه محاسبه بافت پوشش Zn بر روی زیرلایه فولاد توسط XRD برای یک نمونه از پوشش روی

θ	زاویه صفحه قاعده تا روی	نام صفحه	hkil	$I_{hkil}^0$	$I_{hkil}$	$I_{hkil}^n$	درصد $(I_{hkil}^n / \sum I_{hkil}^n) \times 100$
۳۶/۲۹۷	صفر	قاعده	۰۰۰۲	۵۳	۱۰۰	۱/۸۸۷	۲۸
۳۸/۹۹۳	۹۰	منشور	۱۰۱۱	۴۰	۱	۰/۰۲۵	۰/۴
۴۳/۲۳۳	۶۵	زاویه بالا	۱۰۱۱	۱۰۰	۲۴	۰/۲۴۰	۳/۶
۵۴/۳۳۷	۴۷	زاویه کم	۱۰۱۲	۲۸	۱۴	۰/۵۰۰	۷/۴
۷۰/۰۵۸	۳۵/۵	زاویه کم	۱۰۱۳	۲۵	۳۴	۱/۳۶۰	۲۰/۲
۷۰/۶۶۳	۹۰	منشور	۱۱۲۰	۲۱	۲	۰/۰۹۵	۱/۴
۷۰/۰۳۰**	صفر	قاعده	۰۰۰۴	۲	۴	-	-
۸۲/۱۰۵	۶۱/۷	زاویه بالا	۱۱۲۲	۲۳	۱۰	۰/۴۳۵	۶/۵
۸۶/۵۶۰	۷۶/۹	زاویه بالا	۲۰۲۱	۱۷	۱	۰/۰۵۹	۸/۷
۸۹/۹۲۳	۲۸/۲	زاویه کم	۱۰۱۴	۳	۶	۲/۰۰۰	۲۹/۷
۹۴/۹۰۳**	۶۵	زاویه بالا	۲۰۲۲	۵	۰	-	-
۱۰۹/۱۳۳	۵۵	زاویه بالا	۲۰۲۳	۸	۱	۰/۱۲۵	۱/۹

\*  $I_{hkil}^0$  مربوط به نمونه پلی کریستال عاری از بافت، کارت ASTM

\*\* این دو صفحه به ترتیب مضربی از صفحات ۰۰۰۲ و ۱۰۱۱ هستند، لذا در نظر گرفته نشده‌اند.

### ۳- نتایج

#### ۳-۱- توپوگرافی و بافت سطح فولاد زیر لایه

شکل‌های (۱-الف) و (۱-ب) سطح زیرلایه ورق فولاد در حالت نورد سرد شده را نشان می‌دهند. ملاحظه می‌شود که در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰۰ و ۲۰۰۰۰ برابر، سطح ورق فولاد متشکل از دو نوع ناحیه صاف و زیر است. زبری متوسط سطح ۱/۳۴ میکرون بود. وجود مناطق با کیفیت سطحی متفاوت بر روی سطح ورق تابع کیفیت سطحی غلطک‌های مورد استفاده نورد سرد است. کیفیت سطحی ورق همچنین تابع تاریخچه تولیدی ورق است. در فرایند تولید ورق قبل از نورد سرد، یک فرایند اسیدشویی به منظور از بین بردن پوسته‌های اکسیدی حاصل از نورد گرم وجود دارد. علی‌رغم استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در فرایند اسیدشویی، احتمال وقوع مقدار کمی خوردگی در سطح ورق نیز وجود دارد. وجود مناطق لانه

عاری از بافت (نامنظم)،  $I_{hkil}^0$  تقسیم شده و بدین ترتیب پارامتر بافت  $I_{hkil}^n$  صفحات مختلف به دست آمد و سپس درصد صفحات به موازات سطح نمونه محاسبه شد. در حالت عاری از بافت، صفحات مختلف بایستی دارای درصد یکسانی باشند که برابرست با حاصل تقسیم ۱۰۰ بر تعداد پیک‌های انتخاب شده، که مثلاً در این تحقیق در مورد پوشش روی ۱۰ درصد خواهد بود، چون ۱۰ پیک مورد استفاده قرار گرفته است. در حالی که دانه‌ها دارای بافت در جهت خاص باشند و در نتیجه صفحات خاصی از آنها به موازات سطح ورق باشد، دارای مقدار بالاتر از ۱۰ درصد خواهد بود. به طور مشابهی جهتی که کمتر از حالت عاری از بافت است دارای مقداری کمتر از ۱۰ درصد خواهد بود. این یک روش معمول و نسبتاً سریع برای ارزیابی کیفی بافت است [۲۰].

جدول ۲- درصد دانه‌هایی از فولاد زیرلایه که صفحات خاصی از آنها به موازات سطح ورق هستند

درصد دانه‌ها	صفحه
۸/۳	۱۱۰
۹	۲۰۰
۱۲	۲۱۱
۸/۷	۲۲۰
۱۰	۳۱۰
۵۲	۲۲۲

زنبوری (مناطق ناصاف) در شکل (۱-الف) می‌تواند آثاری از مناطق خورده شده قبلی باشند. در جدول (۲) وضعیت بافت ورق نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که درصد دانه‌هایی که صفحات (۱۱۱) آنها به موازات سطح ورق قرار دارد حدود ۵۰ درصد است و درصد سایر صفحات کمتر از حالت عاری از بافت (۱۶/۶) در این حالت) است. بنابراین ورق مورد استفاده دارای بافت بلوری (۱۱۱) است.

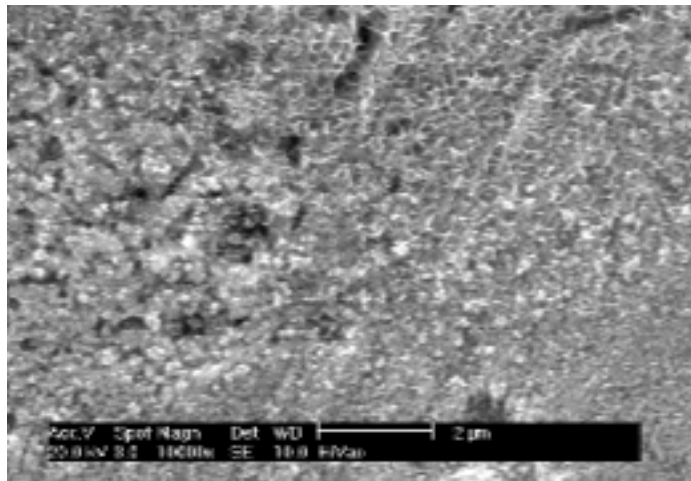
### ۲-۳- پولاریزاسیون

پولاریزاسیون فولاد در محلول آبکاری در شکل (۲) نشان داده شده است. طبق این نمودار در پتانسیلهای منفی‌تر از 550mv- نسبت به SCE، آزاد شدن هیدروژن بر روی سطح فولاد آغاز می‌شود تا پتانسیل 1020 mV- نسبت به SCE که راسب شدن روی آغاز می‌شود. طبق این شکل چگالی جریان حدی دیفوزیونی، برای آزاد شدن هیدروژن در سیستم مورد استفاده حدود 10 mA/cm<sup>2</sup> است.

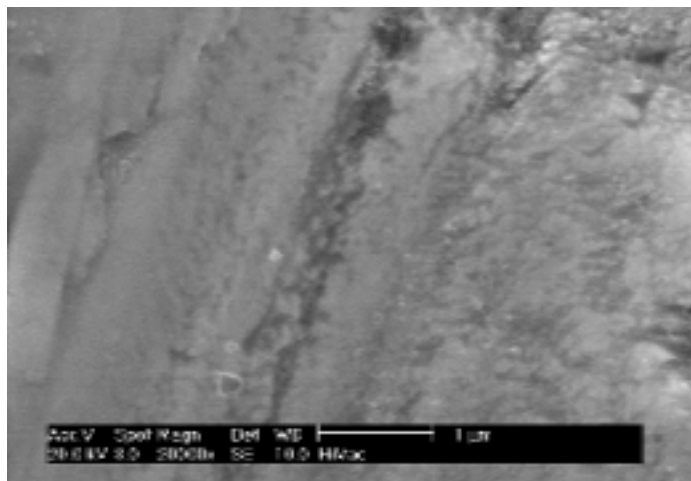
### ۳-۳- آبکاری گالوانواستاتیکی

شکل (۳) منحنی پتانسیل - زمان را موقع آبکاری گالوانواستاتیکی در چگالی جریانهای ۱۰، ۲۰ و 100 mA/cm<sup>2</sup> نشان می‌دهد. همانطور که در قسمت آزمایشها ذکر شد زمان

آزمایش در چگالی جریان 100 mA/cm<sup>2</sup> و ۲۰، ۱۰. به ترتیب ۱۱۰ و ۵۵۰ و ۱۱۰۰ ثانیه انتخاب شده است تا ضخامت پوشش به دست آمده در آزمایشهای مختلف یکسان و برابر ۵ میکرون باشد. در چگالی جریان 10 mA/cm<sup>2</sup> یک مرحله نوسان پتانسیل در حدود 820 mV- وجود دارد. بر طبق منحنی پولاریزاسیون شکل (۲) که با سرعت جارو کردن 20 mV/min به دست آمده در 820 mV- واکنشهای کاتدی قادر به ایجاد چگالی جریان حدی حدود 10 mA/cm<sup>2</sup> هستند. در این پتانسیل راسب شدن روی واقع نمی‌شود و فقط آزاد شدن هیدروژن به عنوان واکنش کاتدی امکانپذیر است که باعث افزایش pH الکتروولیت مجاور خود می‌شوند. حبابهای هیدروژن بر روی سطح فولاد جوانه زده و رشد می‌کنند. آثار این حبابهای هیدروژن در شکل (۴-الف) به صورت حفره‌های به قطر متوسط ۲۰ میکرون مشاهده می‌شود که یک حباب هیدروژن به آن متصل بوده و یک ماده سفیدرنگ از آن به جا مانده است. این ماده احتمالاً هیدرو اکسید روی است که با رسیدن pH الکتروولیت به ۵/۵ بایستی تشکیل شود [۱۷]. با تشکیل حبابهای هیدروژن، سطحی که بر روی آن واکنش احیای هیدروژن انجام می‌شود کاهش می‌یابد و با آزاد شدن حبابهای هیدروژن دوباره این سطح افزایش می‌یابد و این تغییرات منجر به نوسانات پتانسیل در این مرحله می‌شود. با گذشت زمان مناطق بیشتری از سطح فولاد با هیدروژن و هیدروکسید پوشیده می‌شود و در نتیجه پس از گذشت زمان معینی سطح باقیمانده برای آزاد شدن هیدروژن آن قدر کاهش می‌یابد که دیگر واکنش هیدروژن به تنهایی نمی‌تواند چگالی جریان 10 mA/cm<sup>2</sup> را فراهم کند و در نتیجه پتانسیل به مقدار 1020mV- سقوط می‌کند تا از واکنش کاتدی احیای روی بهره‌مند شود. با رسیدن پتانسیل به 1020mV- لایه هیدروکسید روی می‌تواند با احیا به روی به کمک واکنش کاتدی احیای هیدروژن مجموعاً چگالی جریان به 10mA/cm<sup>2</sup> را تأمین کنند. با مصرف شدن لایه هیدرو اکسیدروی، دوباره هیدروژن فرصت احیا بر روی سطح می‌یابد و باعث افزایش pH الکتروولیت مجاور خود می‌شود و فرایند تشکیل هیدروکسید

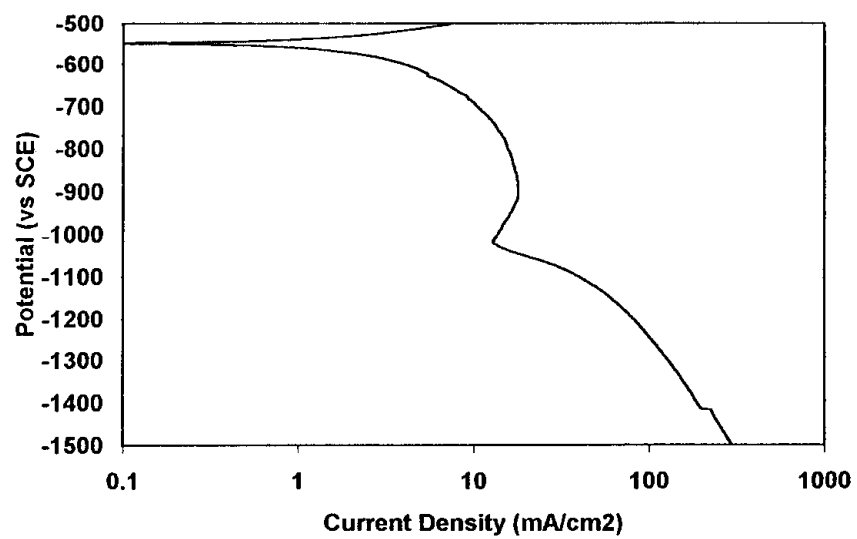


(الف)



(ب)

شکل ۱- تصویر SEM سطح ورق فولاد



شکل ۲- منحنی پولاریزاسیون ورق فولاد در محلول آبکاری در 54°C و نرخ جارو کردن 20 mV/min

بسیار کم در حدود نانومتر در هاله‌ای از احتمالاً اکسید روی در قسمتهای ناصاف سطح نمونه دیده می‌شوند. این تصویر نشان‌دهندهٔ مراحل اولیهٔ جوانه‌زنی بلورهای روی در این سیستم است.

در شکل (۳) منحنیهای پتانسیل - زمان موقع آبکاری با چگالی جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  و  $100 \text{ mA/cm}^2$  نیز نشان داده شده است. در این دو حالت پتانسیل کاتد همواره به پتانسیل راسب شدن روی رسیده (به ترتیب  $-1060 \text{ mV}$  و  $-1240 \text{ mV}$ ) و توافق خوبی بین این پتانسیل و پتانسیل به دست آمده از منحنی پولاریزاسیون شکل (۲) وجود دارد. در این شکل همچنین ملاحظه می‌شود که منحنی پتانسیل - زمان برای آبکاری در چگالی جریان  $100 \text{ mA/cm}^2$  با منحنیهای مربوطه در چگالی جریانهای  $10$  و  $20 \text{ mA/cm}^2$  متفاوت است. در چگالی جریانهای پایین، نرخ جوانه‌زنی و رشد پایین است و در نتیجه در مرحله جوانه‌زنی طیف وسیعی از ذرات با اندازه‌های مختلف به وجود می‌آید. این نوع جوانه‌زنی را "پیش‌رونده"<sup>۲</sup> می‌نامند و منحنی پتانسیل - زمان این نوع جوانه‌زنی با منحنی پتانسیل - زمان جوانه‌زنی "ناگهانی"<sup>۳</sup> که در چگالی جریان بالای  $100 \text{ mA/cm}^2$  به وجود می‌آید متفاوت است. در چگالی جریانهای بالا در مرحلهٔ آغازین الزاماً تعداد بسیار زیادی جوانه، سطح را تقریباً به طور آنی می‌پوشانند و برای این کار سیستم به منظور غلبه بر موانع جوانه‌زنی نیازمند ولتاژ اضافی بالایی است. پس از ایجاد ناگهانی این جوانه‌ها، مرحلهٔ رشد جوانه‌ها نیاز به ولتاژ اضافی کمتری دارد و در نتیجه پتانسیل پس از عبور از یک حداقل به تدریج افزایش می‌یابد و به سمت مقدار پیش بینی شده توسط منحنی پولاریزاسیون حرکت می‌کند.

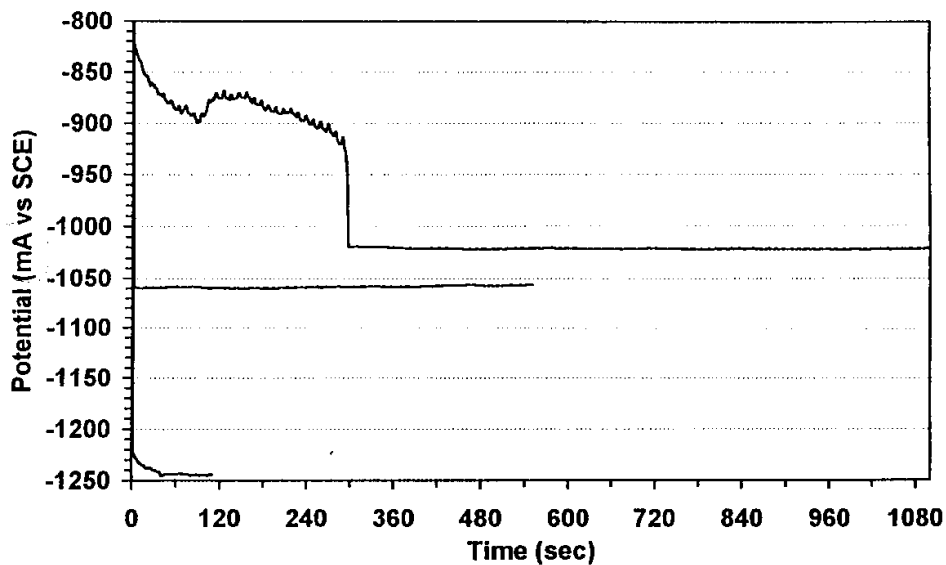
### ۳-۴- مورفولوژی و بافت رسوبات

در شکل (۶) مورفولوژی و بافت پوشش روی ایجاد شده در چگالی جریانهای مختلف و با ضخامت یکسان نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش چگالی جریان از  $10$  تا  $100 \text{ mA/cm}^2$  اندازهٔ ورقه‌ها و دانه‌های رسوب کاهش می‌یابد.

تکرار می‌شود. این مدل را مدل نوسانات هیدروکسید می‌نامند که برای توجیه راسب شدن غیرعادی<sup>۱</sup> آلیاژهای روی پیشنهاد شده است [۱۷-۱۹]. برای نشان دادن اثرات مربوط به دورهٔ نوسان پتانسیل در  $-820 \text{ mV}$  و وقایعی که پس از سقوط پتانسیل به پتانسیل  $-1020 \text{ mV}$  (راسب شدن روی) اتفاق افتاده است دو نمونه در هر یک از این دو مرحله مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آنها در شکلهای (۴) و (۵) نشان داده شده است.

شکل (۴) نشان‌دهنده تصاویر SEM نمونه‌ای است که مدت  $200$  ثانیه در مرحله نوسانات پتانسیل در  $-820 \text{ mV}$  قرار داشته و سپس از محلول آبکاری خارج شده است. ملاحظه می‌شود که رسوبات سفیدرنگ روی سطح فولاد تشکیل شده است. در شکل (۴-الف)، آثار حلقه‌های دایره‌ای از این رسوبات که می‌تواند در اطراف حبابهای هیدروژن تشکیل شده باشند به قطرهای مختلف مشاهده می‌شود. در بزرگنماییهای بالاتر، شکل (۴-ب)، رسوب سفیدرنگ به صورت دایره‌ای متشکل از ذرات سفیدرنگ نشان داده شده است. به این شکل در رابطه با تشکیل هیدروژن قبلاً ارجاع شده است. شکل (۴-ج) نشان می‌دهد که تجمع این رسوبات در نقاط مختلف یکسان نیست. در بزرگنماییهای بالاتر، این رسوبات سفیدرنگ، شکل (۴-د)، دارای ساختمانی متشکل از ذرات ریز است که در قسمتهای مختلف زمینه مشاهده می‌شوند. میزان تجمع این رسوبات و ضخامت این لایه بسیار کم است به طوری که امکان تعیین ترکیب شیمیایی آن توسط سیستم تحلیل EDAX وجود نداشت.

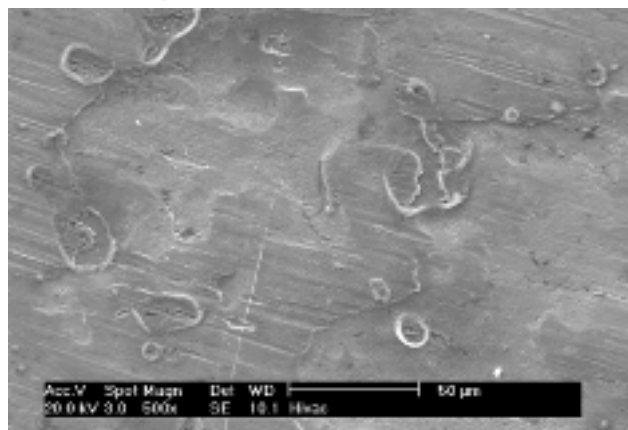
در شکل (۵) تصاویر SEM نمونهٔ دیگری که  $150$  ثانیه با چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  در  $-1020 \text{ mV}$  آبکاری شده بود نشان داده شده است. در شکل (۵-الف) بلورهای تکامل یافته روی با قطرهای مختلف تا حداکثر  $5$  میکرون مشاهده می‌شود. در هر دو شکل شواهدی دال بر ذرات سفیدرنگ هیدروکسید روی در مجاور بلورهای روی وجود دارد. در شکل (۵-ب) جوانه‌های کوچک روی به قطر تقریبی  $100 \text{ nm}$  و ضخامت



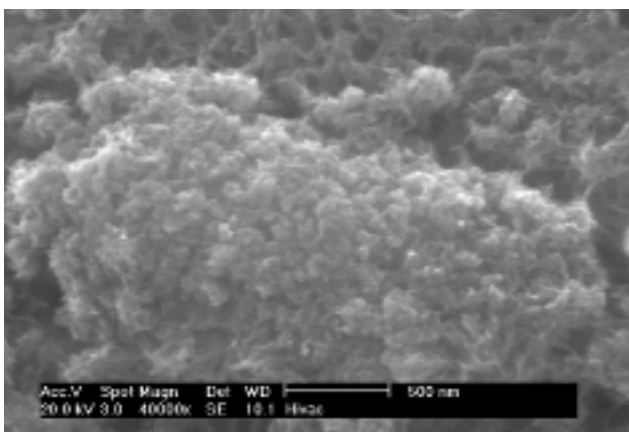
شکل ۳- منحنی پتانسیل - زمان موقع آبرکاری گالوانواستاتیکی در جگالی جریانهای 10، 20، و  $100 \text{ mA/cm}^2$



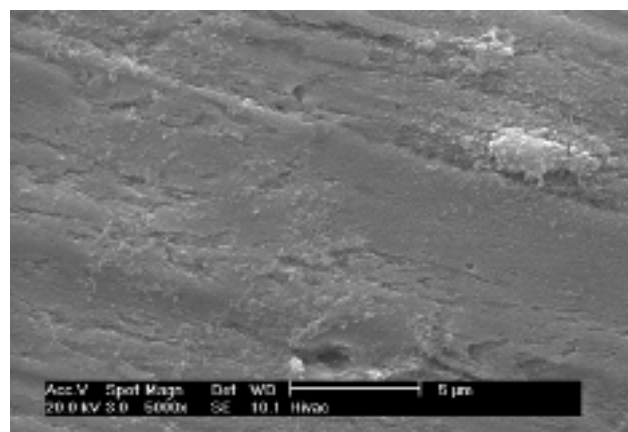
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴- تصویر SEM نمونه‌ای که در دوره نوسان پتانسیل در  $-820 \text{ mV}$  از محلول آبرکاری بیرون آورده شد، (الف) و (ب) حلقه‌هایی از هیدروکسید روی که پس از آزاد شدن حبابهای هیدروژن به جای مانده‌اند، (ج) و (د) رسوبات سفیدرنگ هیدروکسید روی در بزرگنمایی مختلف





(ب)



(الف)

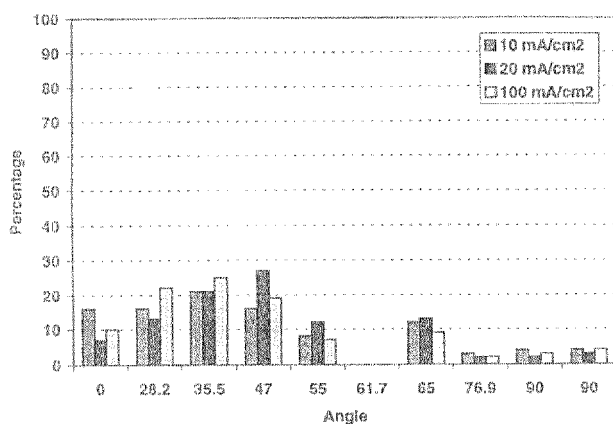
شکل ۵- تصویر SEM نمونه‌ای که به مدت ۱۵۰ ثانیه با چگالی جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$  در  $-1020 \text{ mV}$  آبکاری شده است. (الف) بلورهای تکامل یافته روی به همراه الیافی از ماده سفیدرنگ هیدروکسید روی، (ب) جوانه‌های شش گوش روی در حاله‌ای از هیدروکسید روی



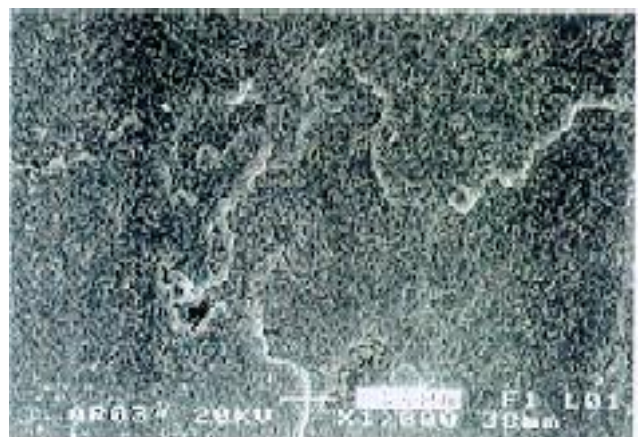
(ب)



(الف)



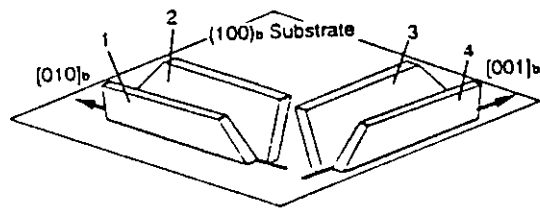
(د)



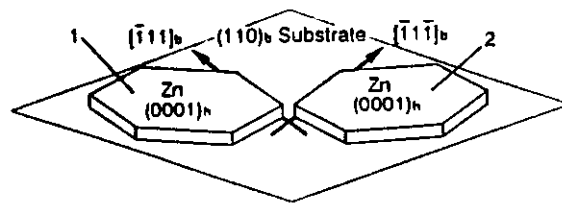
(ج)

شکل ۶- مورفولوژی پوشش روی ایجاد شده در چگالی جریانهای (الف)  $10 \text{ mA/cm}^2$ ، (ب)  $20 \text{ mA/cm}^2$  و (ج)  $100 \text{ mA/cm}^2$  با ضخامت یکسان ۵ میکرون، (د) نحوه توزیع درصد دانه‌هایی که دارای ضخامت معینی به موازات سطح ورق هستند.

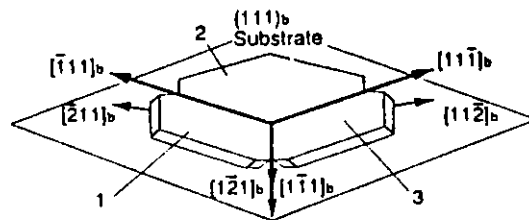




(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۷- طرز قرار گرفتن صفحات قاعده شبکه هگزاگونال Zn بر روی صفحات (الف) ۱۰۰، (ب) ۱۱۰ و (ج) ۱۱۱ فولاد [۲۱]

همینطور صفحات زاویه کم نسبت به صفحه قاعده یعنی صفحات (۱۰۱۲) و (۱۰۱۳) و (۱۰۱۴) که به ترتیب دارای زوایای ۲۸/۲ و ۳۵/۵ و ۴۷ درصد هستند، بالاتر از حالت عاری از بافت (۱۰) هستند، توجیه این مطلب به شرح زیر است: مطالعات مختلف وجود اپیتکسی بین بلورهای روی و زیر لایه فولاد را نشان داده‌اند [۲۱ و ۲۲]. معلوم شده است که بلورهای hcp روی و bcc آهن دارای ارتباط به مورفولوژیهای مختلفی بر روی صفحات مختلف زیر لایه می‌شود که در شکل (۷) نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که بستگی به نوع صفحه بلوری زیر لایه، نحوه قرار گرفتن بلورهای هگزاگونال روی متفاوت است، شکل‌های (الف) تا (ج) بر روی صفحه بلورین  $(111)_b$ ، برای حفظ ارتباط فوق‌الذکر، الزاماً صفحات قاعده بلورهای هگزاگونال روی دارای زاویه

بر طبق نتایج شکل‌های (۲) و (۳) با افزایش چگالی جریان، ولتاژ اضافی فرایند افزایش می‌یابد. ولتاژ اضافی در حقیقت نیروی رانش ترمودینامیکی فرایند  $(\Delta G^\circ)$  است و بر طبق نظریه‌های کلاسیک جوانه‌زنی با افزایش  $(\Delta G^\circ)$ ، اندازه جوانه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین در شکل (۶) ملاحظه می‌شود که در چگالی جریان  $10\text{mA/cm}^2$  مناطقی وجود دارند که کاملاً با روی پوشیده نشده‌اند، شکل (۶-الف) در این مناطق وجود ذراتی با اندازه‌های مختلف نشان دهنده مکانیزم جوانه‌زنی "پیشرونده" است. در چگالی جریان  $100\text{mA/cm}^2$ ، وجود رسوبی همگن با ذراتی هم‌اندازه، شکل (۶-ج) نشان دهنده مکانیزم جوانه‌زنی "ناگهانی" است.

شکل (۶-د) نشان دهنده نحوه توزیع بلورهای روی در پوشش ایجاد شده بر روی سطح فولاد است. ملاحظه می‌شود که درصد دانه‌هایی که دارای صفحات قاعده  $(0001)_h$  و

## نتیجه گیری

- ۱- در این تحقیق شواهدی دال بر تشکیل هیدروکسید روی در اثر فرایند آزاد شدن هیدروژن در پتانسیل  $-820\text{mV}$  بر روی سطح فولاد مشاهده شد.
- ۲- در این تحقیق همچنین جوانه‌هایی به قطر  $100\text{nm}$  و ضخامت چند نانومتر در مناطق ناصاف سطح در هاله‌ای از هیدرو اکسیدروی مشاهده شد.
- ۳- بافت بلورهای روی تحت تأثیر بافت زیرلایه فولاد قرار می‌گیرد. در تحقیق حاضر به علت وجود بافت کریستالی (۱۱۱) زیرلایه فولاد، درصد صفحات با زاویه کم نسبت به صفحه قاعده هگزگونال روی بالاتری به دست آمد.
- ۴- افزایش چگالی جریان، باعث افزایش درصد ولتاژ آبکاری و در نتیجه کاهش اندازه بلورهای روی می‌شود.
- ۵- افزایش چگالی جریان همچنین باعث تغییر مکانیزم جوانه‌زنی از پیشرونده به آنی می‌شود.
- ۶- افزایش چگالی جریان باعث تغییر در بافت و در نتیجه مورفولوژی بلورهای روی می‌شود.

## قدردانی

نویسنده اول مقاله بر خود لازم می‌داند که از دانشگاه صنعتی اصفهان که امکان فرصت مطالعاتی را فراهم ساخت و همچنین کلیه همکارانی که در دانشکده مهندسی و طراحی مواد دانشگاه نانتینگهام با وی همکاری داشته‌اند تشکر و قدردانی کند.

خواهند بود. به عبارتی دیگر صفحات با زاویه کم نسبت به صفحه قاعده hcp، یعنی صفحات (۱۰۱۴)، (۱۰۱۳) و (۱۰۱۲) به وجود خواهند آمد. در زیر لایه مورد استفاده به دلیل وجود درصد بالایی از صفحات (۱۱۱) به موازات سطح نمونه، جدول (۲)، نتیجتاً درصد صفحات با زاویه پایین نسبت به صفحه قاعده هگزگونال بالاست.

شکل (۶-د) همچنین نشان می‌دهد که درصد بلورهایی که صفحات قاعده آنها به موازات سطح ورق فولاد هستند در چگالی جریان  $10\text{mA/cm}^2$ ، بالاترین مقدار را دارند (۱۶ درصد). افزایش چگالی جریان به  $20$  و  $100\text{mA/cm}^2$  درصد این صفحات را کاهش داده و باعث افزایش درصد صفحاتی که دارای زوایای  $28/2$ ،  $35/5$  و  $47$  درجه نسبت به صفحه قاعده روی هستند، می‌شود. توجه این مطلب به قرار زیر است. در سیستم مورد استفاده در این تحقیق به لحاظ شرایط هیدرودینامیکی حمام آبکاری (حالت سکون)، تمایل سیستم، راسب کردن صفحات قاعده هگزگونال بر روی زیرلایه است. ایجاد جوانه‌هایی که صفحات قاعده آنها بر روی سطح زیرلایه قرار داشته باشند باعث تشکیل حداکثر پیوند بین اتمها و در نتیجه حالت پایدار کم انرژیتری است. این مسئله در مورد زیرلایه‌های خشی مثل کربن شیشه‌ای در سیستم حاضر مشاهده شده است [۲۳]. وجود ساختار کریستالی زیرلایه و لزوم تشکیل فصل مشترک اپیتکسی، نیروی دیگری است که در سیستم فعلی که زیرلایه آن دارای درصد بالایی از صفحات (۱۱۱) به موازات سطح است، خلاف تمایل طبیعی سیستم عمل می‌کند. لذا با افزایش شدت جریان آبکاری و افزایش نیروی رانش الکتریکی، درصد صفحات قاعده کاهش یافته و صفحات با زاویه کم افزایش می‌یابند.

## واژه نامه

1. anomalous deposition
2. progressive
3. instantaneous

1. Yan, H., Downes, J., Boden, P., and Harris, S. J. "Use of zinc alloy coatings on steel cord reinforcement in vehicle tyres", *Trans IMF*, vol. 77, pp. 71-74, 1999.
2. Mottate, T., "Present trend of surface treated sheets", Proceedings of the 'Galvantec, 1989, ISIJ', Tokyo, 1989.
3. Miyoshi, Y., et al., "Cosmetic corrosion mechanism of zinc and zinc alloy coated steel sheet for automobiles", SAE Technical Paper Series 850007.
4. Miyoshi, Y., "Fundamental research on corrosion resistance of precoated steel sheet for automobiles", *Trans. ISIJ*, vol. 23, pp. 974-983, 1983.
5. Trejo, G., Ortega, R., Meas, B. Y., Ozil, V. O., Chainet, E., and Nguyen, B., "Nucleation and growth of zinc from chloride concentrated solutions", *J. of Electrochem. Soc.*, vol. 145, pp. 4090-4095, 1998.
6. Ramanauska, R., Juskenas, R., and Gladkovas, M., *Plating and Surface Finishing*, vol. 7, pp. 54-60, 1996.
7. Rajendran, S., Loganathan, V. N., Bharathi, S., Krishna, C., and Anandakumaran, K. R., "Structure and morphology of three types of zinc deposits from cyanide, zincate and chloride baths", *Surface Finish 96*, AESF annual Conference, Ohio, pp. 107-117, 1996.
8. Rangarjan V., et. al., "The effect of texture and microstructure on deformation of zinc coatings", *J. Mater. Shaping Technol.*, vol. 6, pp. 217-221, 1989.
9. Shaffer, S. J., Nojima, W. E., Skarpelos, P. E., and Morris Jr. J. M., "Research on the metallurgical determination of formabilities on electrogalvanized sheets", *Zinc-based coating Systems: Metallurgy and Performance*, TMS Conference, Michigan, pp. 251-259, 1990.
10. Weil, R., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 19, pp. 165-179, 1989.
11. Sagaiyama, M., Kawabe, M., and Watarabe, T., *ISIJ*, vol. 10, pp. 99-108, 1990.
12. Nakano, H., Araga, K., Iwai, M., and Kawafuku, L., *ISIJ*, vol. 5, pp. 19-25, 1998.
13. Despic, A. R. and Palovic, M. G., *Electrochimica Acta*, vol. 27, pp. 1539-1546, 1982.
14. Kamei, K., and Ohmori, Y., *J. Appl. Electrochem.*, vol 17, pp. 821-829, 1987.
15. Cachet, C., Wiart, R., Ivanov, I., Stefanov, Y. and Rashkov, S., *J. of Appl. Electrochem.* Vol. 24, pp. 713- 719, 1994.
16. Ichino, R., Cachet, C., and Wiart, R., *J of Appl. Electrochem.*, vol 25, pp.556-564, 1995.
17. Yan, H., Downes, J., Boden, P. J., and Harris, S. J., "Morphology and fine structure of zinc electrodeposits", *Phil. Mag.*, vol. 70, pp.391-404, 1994.
18. Yan, H., Downes, J., Boden, P. J., and Harris, S. J., "Zn-Co electrodeposits: heterogenous structure and anomalous deposition", *Phi. Mag.*, vol. 70, pp.373-389, 1994.
19. Yan, H., Downes, J., Boden, P. J., and Harris, S. J. "A model for nanolaminated growth patterns in zinc and zinc alloy electrodeposits on steel", *J Electrochem Soc.*, vol.143, pp.1577-1583,1996.
20. Shaffer, S. J., Morris, J. W., Wenk, H. R., "Texture characterization and its application on zinc electrogalvanized sheets", *Zinc based coating systems: Metallurgy and Performance*, TMS Conference, Michigan, pp. 129-138, 1990.
21. Furuahara, I. T., Sugita, N., and Maki, T., "Morphology and crystallography of hcp zinc crystals electrodeposited on bcc Fe-3% Si single crystal substrates", *Transaction ISIJ*, vol. 36, pp. 584-591, 1996.
22. Saatchi, A., Yan, H., and Harris, S. J., "The effect of substrate preparation and current density on morphology and orientation of zinc electrdposits", under preparation.
23. Saatchi, A., Yan, H., and Harris, S. J., "The effect of substrate and current density on morphology and orientation of zinc electrdposits", under preparation.