

# تأثیر دانسیته جریان و آماده سازی سطح فولاد بر مورفولوژی و بافت رسوب الکتریکی روی

کیوان رئیسی\*، احمد ساعتچی\*\* و محمدعلی گلغذار\*\*

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۱/۱۸/۳ - دریافت نسخه نهایی: ۸۲/۱۰/۲)

**چکیده** - مورفولوژی و بافت پوشش رسوب الکتریکی 'روی' بر سطوح الکتروپولیش شده فولاد در دانسیته جریانهای کم مورد بررسی قرار گرفت. پوشش 'روی' متشکل از کریستالیت‌های هگزاگونال است که بر روی همدیگر چیده شده و یک بسته را ایجاد کرده‌اند. این بسته‌ها در اندازه‌های مختلف و در جهات مختلف در کنار همدیگر پراکنده شده و پوشش نسبتاً همگونی را بر روی سطح فولاد ایجاد کرده‌اند. این پوشش فاقد بافت قوی است. با افزایش دانسیته جریان، مورفولوژی پوشش تغییرات عمده‌ای یافت به طوری که هر دانه دارای یک جهت گیری خاص شد. پوشش در این حالت دارای بافت قوی قاعده (۰۰۰۲) همراه با صفحات با زاویه کم (۱۰۱۳ و ۱۰۱۴) است. پوشش حاصل بر روی سطوح فولاد پولیش مکانیکی شده شامل بسته‌های منفردی از کریستالیت‌های 'روی' است که در جهات مختلف در کنار هم واقع شده‌اند. بافت مشاهده شده در این نوع پوشش شامل دانسیته بیشتری از صفحات با زاویه کم (۱۰۱۳ و ۱۰۱۴) همراه با دانسیته کمتری از صفحات قاعده (۰۰۰۲) نسبت به سطوح الکتروپولیش است. علت این تغییرات مورفولوژی و بافت در پوشش‌های رسوب الکتریکی 'روی' با افزایش مقدار پلاریزاسیون کاتدی و آماده‌سازی سطح فولاد، وابسته به تأثیرات آنها بر جوانه زنی و رشد است.

واژگان کلیدی: مورفولوژی، بافت، پوشش روی، رسوب الکتریکی، پلاریزاسیون، الکتروپولیش، پولیش مکانیکی

## Effect of Current Density and Surface Preparation of Steel on Morphology and Texture of Zinc Electrodeposits

K. Raeissi, A. Saatchi and M. A. Golozar

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

**Abstract:** On electropolished steel at low current densities, morphology and texture of electrodeposited zinc were investigated. Zinc coating is consisted of hexagonal crystallites laid on each other to produce packets. These packets are of different sizes and are stacked in different orientations to construct a homogeneous coating on steel substrate. This coating does not have texture, i.e., it has a random texture. With increasing current density, the morphology changes completely as each grain attains a special orientation. In this case, coating has a strong basal plane (0002) along with low angle planes (1013 and 1014). Coating obtained on mechanically polished surfaces consists of individual packets of zinc crystals, which are near each other with different

\*\* - استادا

\* - دانشجوی دکترا

orientations. These coatings have a higher density of basal plane (0002) in comparison to electropolished surfaces. The morphology and texture variations with cathodic polarization and surface preparation of steel are due to their effect on nucleation and growth.

**Keywords:** Morphology, Texture, Zinc Coating, Electrodeposition, Polarization, Electropolished, Mechanically polished

## ۱- مقدمه

پوشش‌های رسوب الکتریکی روی به علت تنوع در خصوصیات دارای موقعیت خوبی در صنعت به خصوص صنعت خودرو هستند. خصوصیات پوشش روی همانند مقاومت به خوردگی، رنگ پذیری و فرم پذیری وابسته به مورفولوژی و بافت پوشش است [۱-۷]. اگر چه تحقیقاتی بر روی وابستگی الکتروشیمیایی مورفولوژی و بافت پوشش‌های رسوب الکتریکی روی انجام شده است [۷-۱۰]، اما تکامل بافت و مورفولوژی و دلیل تغییرات آنها با پارامترهای الکتروشیمیایی و آماده سازی سطح فولاد هنوز به طور کامل واضح نیست.

پارک [۳ و ۹] بدون هیچ گونه توضیحی افزایش دانسیته صفحات قاعده در رسوب الکتریکی 'روی' بر سطح الکتروپولیش شده فولاد را با افزایش دانسیته جریان تا حدود ۳۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع در یک حمام اسیدی- سولفاتی در ۵۰°C گزارش کرده است. در این شرایط نتایج وی حاکی از دانسیته بالایی از صفحات قاعده در پوشش‌هاست. بیم [۸] کاهش دانسیته صفحات قاعده را با افزایش دانسیته جریان بر روی سطوح تازه<sup>۱</sup> فولاد در یک حمام اسیدی- سولفاتی گزارش داده است. از نتایج وی چنین برمی آید که دانسیته صفحات قاعده در پوشش‌های حاصل بسیار کمتر از نتایج پارک بر روی سطوح الکتروپولیش فولاد است. از مقایسه نتایج این دو محقق نتیجه می‌شود که آماده سازی سطح تأثیر مهمی بر مورفولوژی و بافت پوشش‌های روی دارد.

رسوب روی با تشکیل لایه هیدروکسید روی نزدیک سطح فلز شروع می‌شود [۹]. لایه هیدروکسید روی در ابتدای تشکیل رسوب بر اثر بالا رفتن موضعی pH در نزدیک سطح فولاد به خاطر آزاد شدن سریع هیدروژن ایجاد می‌شود. این لایه همانند

یک سد نفوذی عمل می‌کند و لذا از آزاد شدن بیشتر هیدروژن روی سطح کاتد جلوگیری می‌کند. تشکیل لایه هیدروکسید روی، رسوب روی با بازده بالا را توجیه می‌کند [۱۱-۱۳]. در این حالت تشکیل روی فقط با احیای این لایه هیدروکسید در نزدیک سطح کاتد امکانپذیر می‌شود [۱۱]. توموف [۱۰] عقیده دارد که بافت در پوشش‌های رسوب الکتریکی روی توسط این لایه هیدروکسید روی تکامل می‌یابد.

این مقاله تغییرات مورفولوژی و بافت پوشش رسوب الکتریکی 'روی' را بر سطح فولاد بررسی می‌کند و نحوه تغییرات آنها را با افزایش دانسیته جریان و نحوه آماده سازی سطح نشان می‌دهد. با استناد بر نظریه‌های ارائه شده توسط محققان مختلف و به کارگیری صحیحتر آنها در مورد نتایج حاصل از این تحقیق، سعی شده است علل چنین رفتاری توضیح داده شود.

## ۲- روش تحقیق

نمونه‌های فولاد استفاده شده در این تحقیق به صورت دیسکهایی با سطح کل ۰/۸۵ سانتی متر مربع از یک ورق فولاد کم کربن تجاری تهیه شدند. سطح نمونه‌ها تا سنباده ۶۰۰ آماده‌سازی شد. عملیات الکتروپولیش در محلولی شامل ۹۵٪ اسید استیک و ۵٪ اسید پر کلریک در دمای ۵۵°C برای مدت زمان ۲/۵ تا ۳ دقیقه صورت گرفت. نمونه‌ها پس از عملیات الکتروپولیش با آب مقطر شسته و به مدت ۲۰ ثانیه در اسید سولفوریک ۱۰٪ اچ شدند. پس از شستشوی مجدد با آب مقطر، این نمونه‌ها سریعاً وارد حمام شدند و عملیات رسوب الکتریکی بر روی آنها انجام گرفت. عملیات پولیش مکانیکی به صورت سنباده زنی تا سنباده ۴۰۰۰ و سپس پولیش با آلومینا صورت پذیرفت. این نمونه‌ها سپس به صورت اولتراسونیک در الکل متانول به مدت ۲۰ دقیقه تمیز و پس از آن در محلول

هر دو جهت موازی و عمود بر جهت نورد ورق فولادی تقریباً یکسان بودند. پارامتر بافت با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$P = \frac{(I_{hkl})_T / (I_{hkl})_R}{1/n \sum (I_{hkl})_T / (I_{hkl})_R}$$

جایی که: P پارامتر بافت، n تعداد صفحات کریستالی،  $(I_{hkl})_T$  شدت تفرق از صفحه hkl نمونه بافت دار،  $(I_{hkl})_R$  شدت تفرق از صفحه hkl نمونه راندم است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر دانسیته جریان بر مورفولوژی و بافت

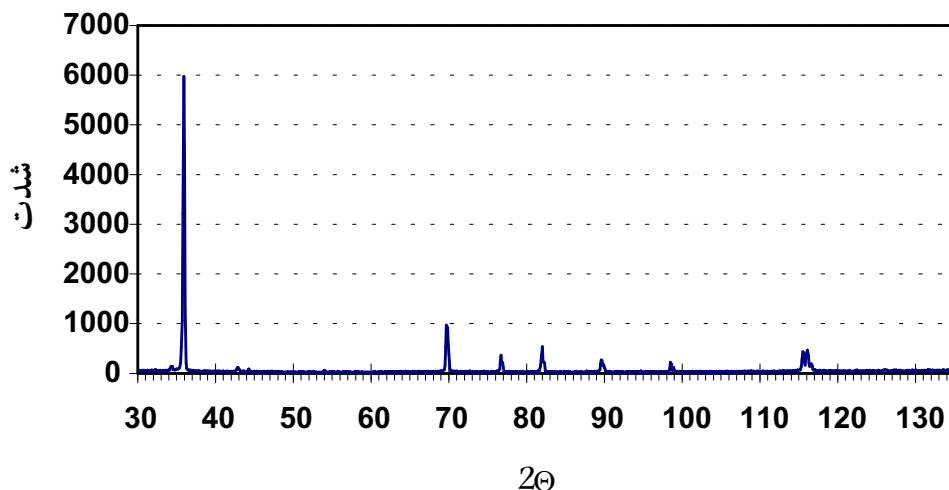
شکل (۲-الف) مورفولوژی پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد الکتروپولیش تحت دانسیته جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع را نشان می‌دهد. این مورفولوژی متشکل از کریستالیت‌های هگزاگونال روی است که بر روی همدیگر چیده شده‌اند و یک بسته را ایجاد کرده‌اند. این بسته‌ها در اندازه‌های مختلف و در جهات مختلف در کنار همدیگر پراکنده شده‌اند و پوشش نسبتاً همگنی را بر روی سطح فولاد ایجاد کرده‌اند. شکل (۲-ب) دانسیته صفحات کریستالوگرافی روی را در پوشش مذکور نشان می‌دهد. دانسیته اکثر صفحات در حد حالت راندم است و چنین توزیع صفحاتی بیانگر عدم وجود بافت در پوشش است.

شکل (۳) مورفولوژی و بافت پوشش روی بر سطح فولاد الکتروپولیش را در دانسیته جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع نشان می‌دهد. افزایش دانسیته جریان به وضوح مورفولوژی پوشش را تغییر داده است. این پوشش اکثراً شامل کریستالیت‌های نازک روی است که بر روی هر دانه در چند ردیف و در یک جهت بر روی هم چیده شده و امتداد یافته‌اند. بر روی هر دانه جهات مختلفی از این نوع چیده شدن کریستالیت‌های روی را می‌توان به طور مجزا مشاهده کرد. چنین مورفولوژی خاصی قبلاً توسط اوتسوبو [۵] در حمام کلریدی روی مشاهده شده است و چون به نظر می‌رسد که

تری کلرواتیلن خالص به مدت ۳۰ دقیقه چربی زدایی شدند. نمونه‌ها پس از چربی زدایی بلافاصله در اسید سولفوریک ۱۰٪ به مدت ۲۰ ثانیه اچ شدند و پس از شستشو با آب مقطر سریعاً به داخل حمام وارد شدند. حمام مورد استفاده متشکل از ۶۲۰ گرم بر لیتر  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  و ۷۵ گرم بر لیتر  $Na_2SO_4$  بود. حمام توسط اسید سولفوریک و سود رقیق در دمای  $50^\circ C$  در pH برابر با ۲ تنظیم شد.

پوشش دهی توسط دستگاه پتانسیو استات EG&G مدل 263A در یک سل استاندارد خوردگی با الکترودهای گرافیتی انجام شد. دمای حمام توسط حمام آب گرم در  $50 \pm 2^\circ C$  ثابت شد. متناسب با دانسیته جریان، زمان رسوب چنان انتخاب شد که ضخامت پوششی برابر با  $5 \mu m$  حاصل شود. بنابراین به ترتیب برای دانسیته جریانهای ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع، زمانهای ۱۱۰، ۲۲۰، ۱۱۰۰ و ۱۱۰ ثانیه انتخاب شدند. منحنی پلاریزاسیون کاتدی با نرخ اسکن ۲۰ میلی ولت بر دقیقه بلافاصله پس از فرو بردن نمونه در حمام مذکور برای نمونه پولیش مکانیکی شده ترسیم شد.

مورفولوژی پوششها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL 30 مطالعه شد. الگوهای پراش توسط دیفرکتومتر اشعه ایکس مدل Philips X'pert با تابش  $CuK\alpha$  با اندازه پله ۰/۰۲ درجه و زمان شمارش ۱ ثانیه به دست آمدند. بافت پوشش با استفاده از روش In-Sheet-Plane در دو جهت نورد و عمود بر نورد نمونه فولادی ارزیابی شد. روش ارزیابی بافت مذکور با انتخاب ده پیک مناسب از الگوی پراش و مقایسه آنها با شدتهای پیکهای معادل در نمونه راندم (پودر روی) و نرماله کردن آنها صورت می‌گیرد [۱۴]. عدد ۱ به معنای شدت حالت عاری از بافت یا راندم است. لذا چنانچه شدت صفحه‌ای بیشتر از شدت حالت راندم شود آن صفحه در بافت مرجع پوشش شرکت کرده است. جزئیات بیشتری راجع به این روش در مرجع [۱۴] آمده است. نمونه‌ای از شدتهای پراش حاصل از پوشش روی دارای بافت به همراه محاسبه فاکتور بافت<sup>۲</sup> در شکل (۱) و جدول (۱) ارائه شده است. نتایج پراش حاصل از



شکل ۱- الگوی پراش حاصل از پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد الکتروپولیش شده در دانسیته جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$

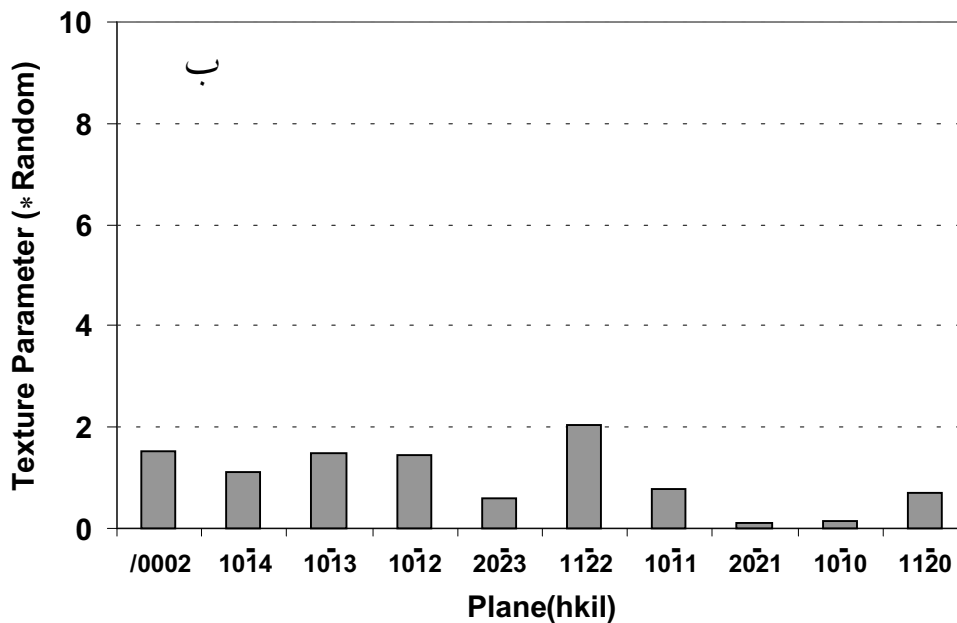
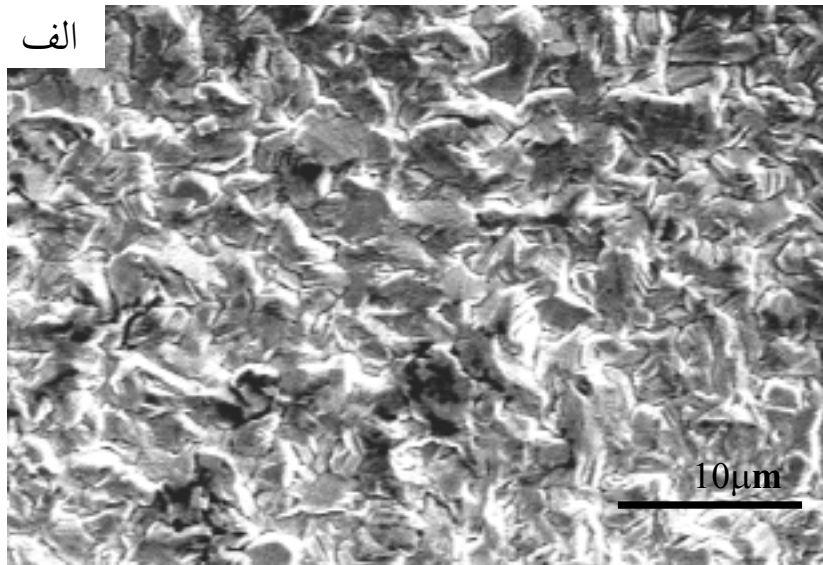
جدول ۱- نحوه محاسبه فاکتور بافت

$2\theta$	زاویه	نام	hkl	$I_{0hkl}$	$I_{hkl}$	$I_{nhkl}$	برابر شدت راندم
۳۶/۳۲۵	۰	قاعده	۰۰۰۲	۵۳	۱۰۰	۱/۸۹	۴/۷۷
۳۹/۰۲۶	۹۰	منشور	۱۰ $\bar{1}$ ۰	۴۰	۰/۴	۰/۰۱	۰/۰۲۵
۴۳/۲۶۹	۶۵	زاویه دار	۱۰ $\bar{1}$ ۱	۱۰۰	۴/۹	۰/۰۴۵	۰/۱۲۴
۵۴/۳۸۴	۴۷	کم زاویه	۱۰ $\bar{1}$ ۲	۲۸	۸/۵	۰/۳	۰/۷۵۸
۷۰/۱۲۳	۳۵/۵	کم زاویه	۱۰ $\bar{1}$ ۳	۲۵	۱۶/۲	۰/۶۵	۱/۶۴۲
۷۰/۷۲۸	۹۰	منشور	۱۱ $\bar{2}$ ۰	۲۱	۱/۸	۰/۰۸	۰/۲۰۲
۸۲/۱۸۵	۶۱/۷	زاویه دار	۱۱ $\bar{2}$ ۲	۲۳	۵/۲	۰/۲۳	۰/۵۸۱
۸۶/۶۴۷	۷۶/۹	زاویه دار	۲۰ $\bar{2}$ ۱	۱۷	۰	۰	۰
۹۰/۰۱۵	۲۸/۲	کم زاویه	۱۰ $\bar{1}$ ۴	۳	۲/۱	۰/۷	۰/۷۶۸
۱۰۹/۲۶۲	۵۵	زاویه دار	۲۰ $\bar{2}$ ۳	۸	۰/۴	۰/۰۵	۰/۱۲۶
$\sum I_{nhkl} = ۳/۹۵۹$							

زمینه قرار گرفته‌اند.

با افزایش دانسیته جریان پوشش دهی به ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع مورفولوژی پوشش مجدداً تغییر عمده‌ای می‌یابد (شکل ۴- الف). پوشش در این شرایط به صورت کریستالینهای نازک روی است که بر روی هر دانه در یک جهت در کنار همدیگر امتداد یافته و در جهت عمود بر آن بر روی هم چیده شده‌اند تا یک ترتیب چیده شدن یکسانی را روی هر دانه حاصل کنند. هر دانه دارای جهت گیری<sup>۳</sup> خاصی است که

کریستالینهای هگزاگونال روی در ردیفهایی بر روی همدیگر سر خورده و امتداد یافته‌اند به مورفولوژی دومینوها<sup>۳</sup> نامگذاری شده‌اند. شکل (۳- ب) نشان می‌دهد که دانسیته صفحات (۰۰۰۲)، (۱۰۱۳) و (۱۰۱۴) بیشتر از شدت حد حالت راندم است. بقیه صفحات دارای دانسیته‌ای کمتر از حالت راندم‌اند لذا این پوشش دارای بافتی قوی از صفحات قاعده (۰۰۰۲) همراه با صفحات با زاویه کم (۱۰۱۳ و ۱۰۱۴) است که در آن صفحات مذکور موازی یا تقریباً موازی با سطح فولاد

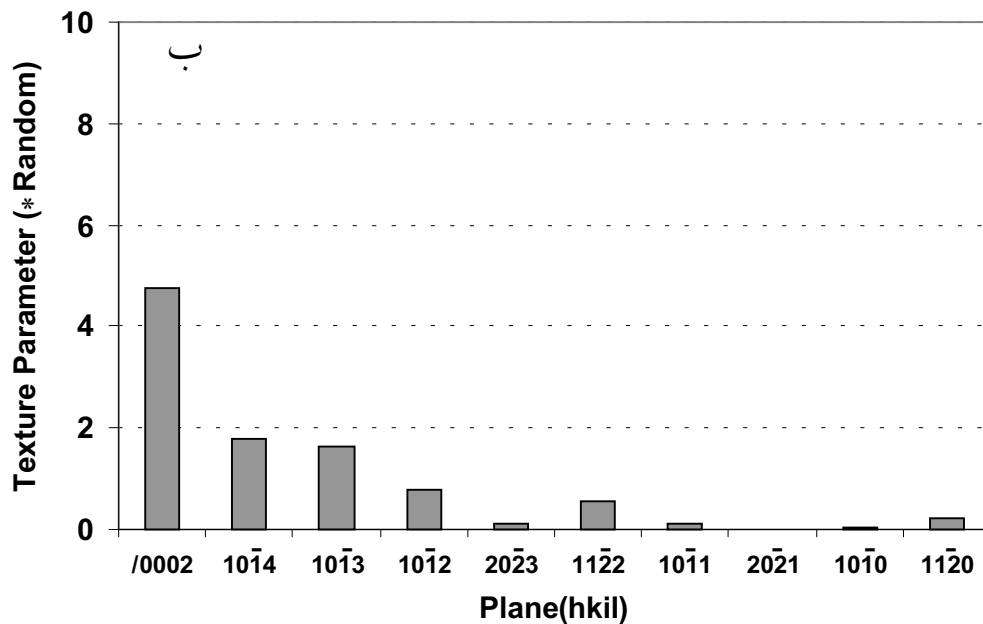
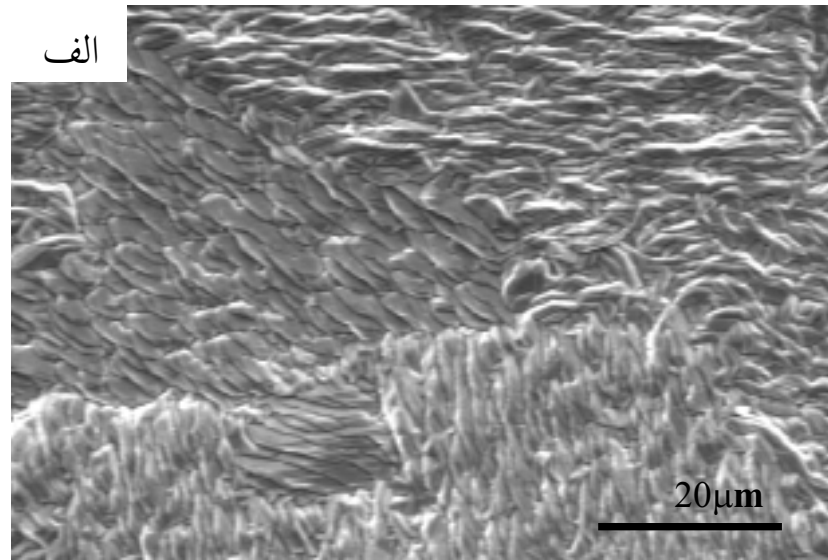


شکل ۲- الف) مورفولوژی پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد الکتروپولیش شده، ب) دانسیته صفحات کریستالوگرافی روی. دانسیته جریان  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

شدت صفحات (۰۰۰۲) در ازای کم شدن صفحات با زاویه زیاد و منشور افزایش یافته است.

مطابق با تئوری پانگارو [۴] عوامل مؤثر بر تشکیل بافت در پوششهای حاصل از رسوب الکتریکی یا رسوب از فاز بخار، تأثیر فوق اشباع (یا پلاریزاسیون کاتدی) و تأثیر بافت زمینه‌اند که این دو عامل در رقابت با همدیگر تأثیر می‌گذارند. مقادیر

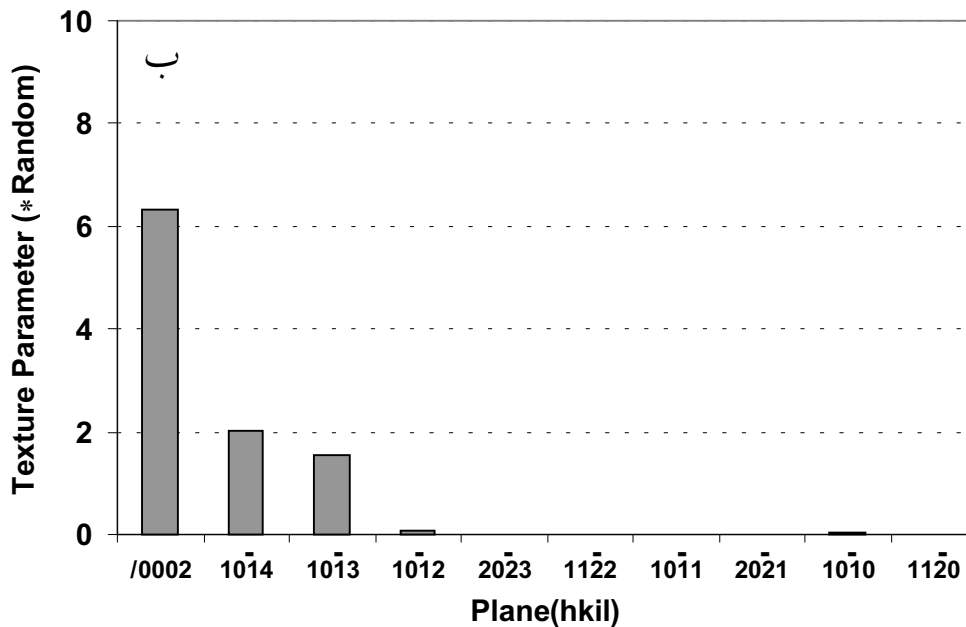
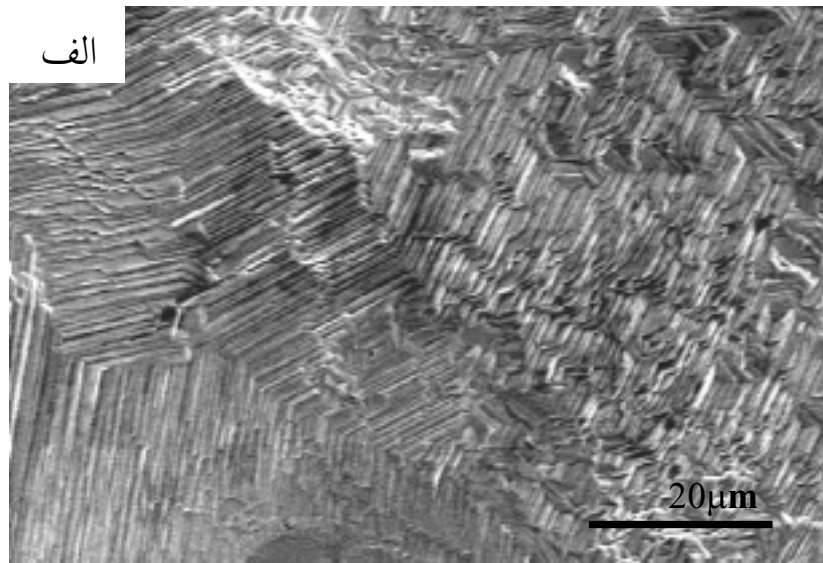
می‌تواند متفاوت با دیگر دانه‌ها باشد. بسته به زاویه قرارگیری کریستالیت‌های روی با زمینه فولاد الکتروپولیش، نمای پوشش بر روی هر دانه نیز متفاوت به نظر می‌رسد. بافت این پوشش نیز شامل دانسیته بالایی از صفحات قاعده (۰۰۰۲) همراه با صفحات با زاویه کم (۱۰۱۳ و ۱۰۱۴) است (شکل ۴- ب)، که در مقایسه با دانسیته جریان ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع



شکل ۳- الف) مورفولوژی پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد الکتروپولیش شده، ب) دانسیته صفحات کریستالوگرافی روی دانسیته جریان  $5.0 \text{ mA/cm}^2$ .

خواهیم داشت [۱۶]. بافت قوی  $\alpha(111)$  زمینه فولاد (شکل ۵) مطابق با نتایج برخی از محققان [۱۷-۱۸]، ترویج کننده صفحه  $(1013)$  در پوشش روی است به طوری که با افزایش شدت صفحات  $\alpha(111)$  به موازات سطح زمینه فولاد، افزایش دانسیته صفحه  $(1013)$  گزارش شده است [۱۷]. بافت صفحات قاعده  $(0002)$  و زاویه کم  $(1013)$  و  $(1014)$  حاصل تأثیر رقابتی اثر پلاریزاسیون کاتدی و بافت زمینه است،

پلاریزاسیون کاتدی کم (شرایط تحقیق حاضر)، رشد جانبی<sup>۵</sup> را ترویج می‌کنند که علت آن کوچکتر بودن کار یا انرژی لازم برای تشکیل<sup>۶</sup> جوانه صفحات پر دانسیته (صفحه  $(0002)$ ) برای پوشش روی) به موازات سطح فولاد، به علت قویتر بودن انرژی پیوند بین اتمهای صفحات پر دانسیته پوشش روی با زمینه فولاد است [۱۵]. در پلاریزاسیون کاتدی زیاد رشد به بیرون<sup>۷</sup> صفحات روی و ایجاد بافت صفحات با زاویه زیاد و منشور را

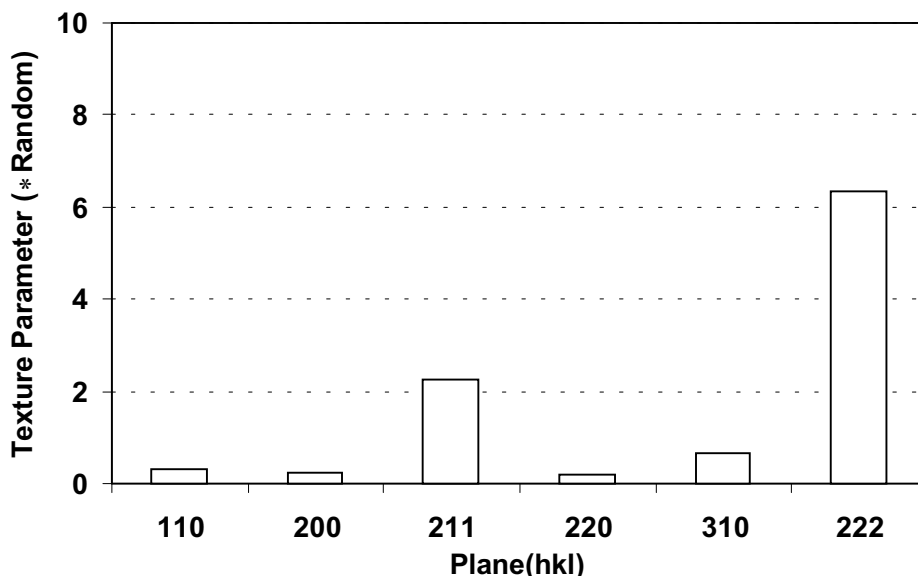


شکل ۴- الف) مورفولوژی پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد الکتروپولیش شده، ب) دانسیته صفحات کریستالوگرافی روی. دانسیته جریان  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

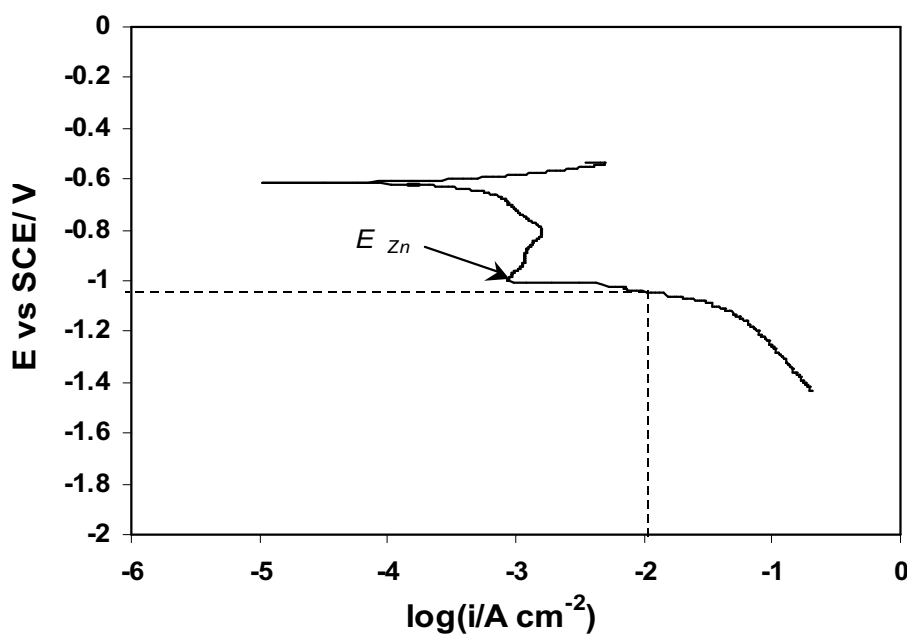
هیدروکسید روی، چنانچه قبلاً در مقدمه ذکر شد، در ابتدای عملیات رسوب در اثر آزاد شدن هیدروژن بر روی سطح فولاد و بالا رفتن موضعی pH در نزدیک سطح کاتد تشکیل می‌شود [۱۰]. در پلاریزاسیون کاتدی کم (دانسیته جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع) به دلیل نزدیک بودن پتانسیل رسوب به پتانسیل تعادلی احیای روی که در اینجا  $1/05$ - ولت نسبت به

به طوری که ایجاد بافت قوی (۰۰۰۲) تحت اثر پلاریزاسیون کاتدی اعمالی است در حالی که ایجاد بافت با شدت کمتر از صفحات (۱۰۱۳) و (۱۰۱۴) را می‌توان ناشی از اثر بافت فولاد زمینه دانست.

مطابق با توموف [۱۰] بافت در پوششهای رسوب الکتريکی روی توسط لایه هیدروکسید روی ترویج می‌شود. لایه



شکل ۵- دانسیته صفحات کریستالوگرافی فولاد زمینه



شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون کاتدی رسوب 'روی' بر روی زمینه فولاد پولیش مکانیکی شده.

نرخ اسکن =  $20 \text{ mV/min}$

رسوب 'روی' است. افزایش پلاریزاسیون کاتدی رسوب روی منجر به افزایش مراکز فعال جوانه زنی 'روی' بر روی سطح فولاد می‌شود [۱۹].

الکتروپولیش کردن سطح فولاد منجر به ایجاد ساختار پله و تراس بر روی سطح هر دانه از زمینه می‌شود که در آن صفحات

SCE است (شکل ۶)، تشکیل لایه هیدروکسید روی به طور کامل امکانپذیر نخواهد بود و لذا تشکیل بافت مطابق با نتایج توموف قابل انتظار نیست. تفاوت مورفولوژی پوشش در دانسیته جریان  $50 \text{ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع}$  با  $100 \text{ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع}$  احتمالاً مرتبط با افزایش پلاریزاسیون کاتدی



۱۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع منجر به جلوگیری از ردیف شدن کریستالیت‌های نازک روی می‌شود و ساختاری همانند با شکل (۸-الف) را ایجاد می‌کند. بسته به زاویه برخورد این کریستالیت‌های نازک 'روی' با زمینه فولاد، نماهای مختلفی بر روی هر یک از دانه‌های فولاد زمینه آشکار می‌شود.

**۳-۲- تأثیر آماده‌سازی سطح فولاد بر مورفولوژی و بافت پوشش**  
 شکل (۹-الف) مورفولوژی پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد پولیش مکانیکی شده را نشان می‌دهد. این پوشش مورفولوژی متفاوتی را نسبت به فولاد الکتروپولیش شده نشان می‌دهد. در این شرایط پوشش از بسته‌هایی از کریستالیت‌های 'روی' تشکیل شده که در جهات مختلف واقع شده‌اند. این پوشش بافتی شامل صفحات قاعده و با زاویه کم ارائه می‌دهد. دانسیته صفحات قاعده (۰۰۰۲) تقریباً نصف دانسیته آن در پوشش ایجاد شده بر روی سطوح الکتروپولیش (شکل ۴-ب) است در حالی که دانسیته صفحات با زاویه کم (۱۰۱۳ و ۱۰۱۴) تقریباً دو برابر دانسیته این صفحات در پوشش ایجاد شده بر روی سطوح الکتروپولیش شده است. به نظر می‌رسد که حضور خراشها و نایکنواختی‌های حاصل از پولیش منجر به کاهش اثر پلاریزاسیون کاتدی اعمالی در ترویج صفحات قاعده (۰۰۰۲) به موازات سطح فولاد می‌شود. خراشها و نایکنواختی‌های موجود بر روی سطح فولاد پولیش مکانیکی شده باعث می‌شوند که کار تشکیل جوانه برای همه صفحات کریستالوگرافی 'روی' به موازات سطح فولاد، تقریباً برابر باشد [۱۰]، زیرا اثر انرژی پیوند بین اتم‌های پوشش و زمینه بر روی کار یا انرژی لازم برای تشکیل جوانه نسبتاً ضعیف است [۱۰]. لذا عامل رقیب که همان تأثیر بافت زمینه فولاد است، دانسیته بالاتری از صفحات با زاویه کم را به موازات سطح فولاد پولیش مکانیکی شده ترویج می‌کند. بنابراین مقدار پلاریزاسیون کاتدی و آماده سازی سطح نمونه بر جوانه زنی و رشد پوشش رسوب الکتریکی روی تأثیر گذار است و این به نوبه خود منجر به تغییرات مورفولوژی و بافت در پوشش می‌شود.

پر دانسیته<sup>a</sup> (۱۱۰) از دیگر صفحات کریستالوگرافی زمینه به وجود می‌آید، شکل (۷) [۲۰ و ۲۱]. مطابق با اوتسوبو [۱۵] برای چیده شدن صفحات نازک 'روی' بر روی یکدیگر حضور مراکز جوانه زنی بر روی سطح فولاد زمینه به گونه‌ای که در شکل (۸-الف) دیده می‌شود، لازم است. عدم وجود مراکز جوانه زنی به میزان کافی منجر به سر خوردن کریستالیت‌های 'روی' بر روی یکدیگر و رشد ردیفی آنها به صورت شکل (۸-ب) می‌شود. رشد این ردیفها با برخورد با یکدیگر متوقف می‌شود و لذا مورفولوژی خاص دومینوها حاصل می‌شود [۱۵]. اوتسوبو [۱۵] چنین مورفولوژی خاصی را در حمام‌های کلریدی روی در شرایط خاصی پیدا کرده است و آن را به کمبود حفره‌های اچ که به اعتقاد او تنها مراکز جوانه زنی 'روی' بر روی سطح فولادند، نسبت داده است. با توجه به نتایج حاصل از تحقیق حاضر، امکان ایجاد چنین مورفولوژی در حمام‌های سولفاتی نیز اثبات می‌شود. لذا می‌توان علت تشکیل این بافت را همانند استدلال بیان شده توسط اوتسوبو فرض کرد اما با این تفاوت که مراکز جوانه زنی را صرفاً اچ پیت‌های ایجاد شده بر روی سطح فولاد فرض نکرد. از دیدگاه الکتروشیمی، مراکز فعال برای جوانه زنی می‌توانند توسط واکنشهای زیر بر روی سطح فولاد تولید و مصرف شوند [۱۹]:



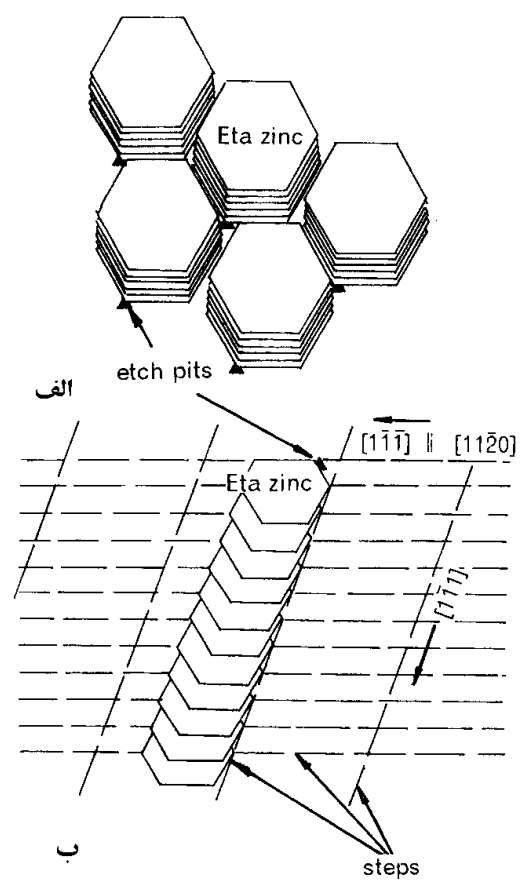
یون هیدروژن در حین احیا می‌تواند با واکنش زیر مراکز فعال برای جوانه زنی را مسدود نماید [۱۹]:



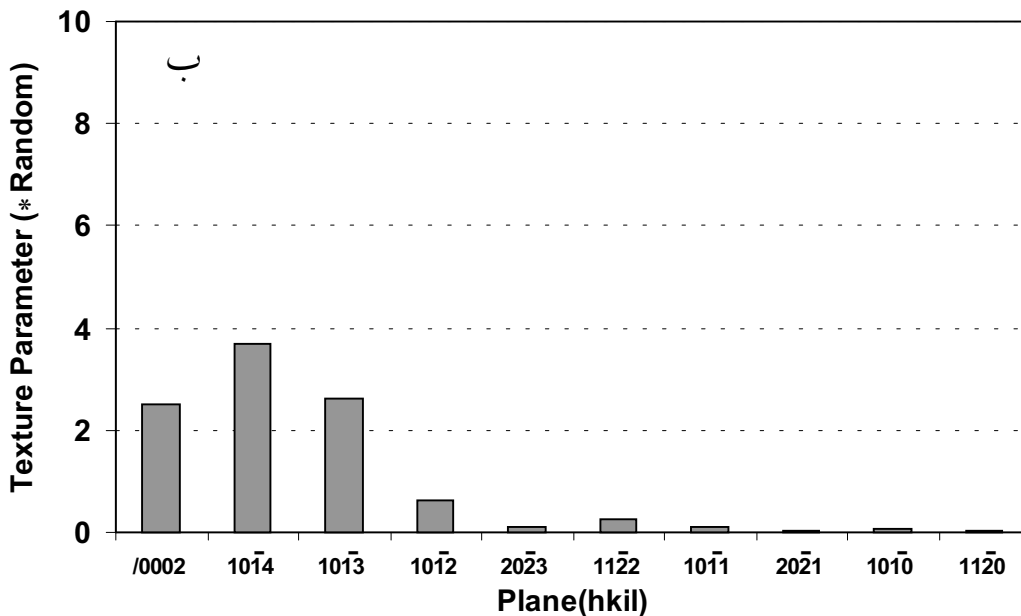
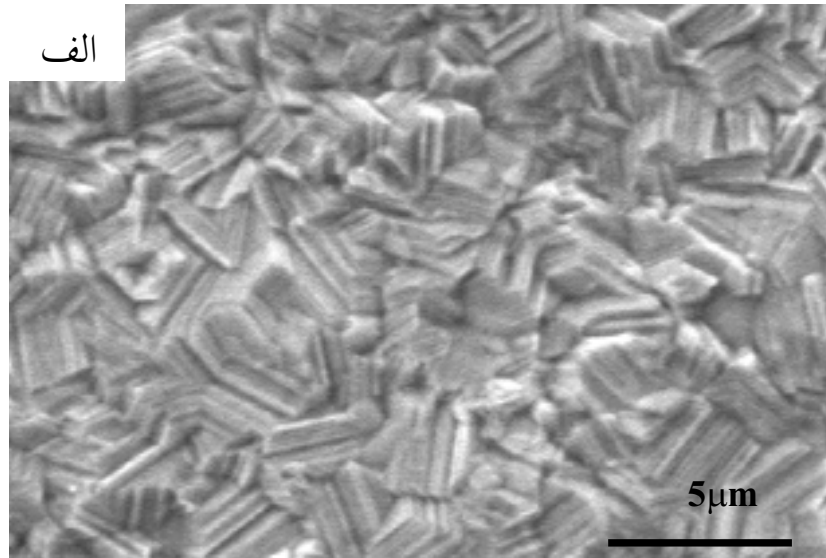
با افزایش پلاریزاسیون کاتدی، واکنش (۴) کند می‌شود و واکنش (۱) نیز به خاطر اینکه قویاً فعال شده توسط پتانسیل<sup>^</sup> است، تسریع می‌شود [۱۹]. این امر منجر به افزایش مراکز جوانه زنی با افزایش مقدار پلاریزاسیون کاتدی می‌شود. افزایش مراکز فعال برای جوانه زنی با افزایش مقدار پلاریزاسیون کاتدی در



شکل ۷- ساختار پله - تراس سطوح الکتروپولیش زمینه فولاد و جوانه زنی صفحات روی بر روی تراسهای (۱۱۰) (الف) سطح فولاد، (ب) جوانه روی بر روی تراس [۲۰].



شکل ۸- نحوه چیده شدن کریستالیت‌های روی بر روی همدیگر. (الف) فراوان بودن مراکز فعال برای جوانه زنی روی، (ب) کمبود مراکز فعال برای جوانه زنی روی [۱۵].



شکل ۹- الف) مورفولوژی پوشش 'روی' بر روی سطح فولاد پولیش مکانیکی شده، ب) دانسیته صفحات کریستالوگرافی روی. دانسیته جریان  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

#### ۴- نتیجه گیری

۱- افزایش پلاریزاسیون کاتدی رسوب روی منجر به تغییرات مورفولوژی و بافت در پوشش‌های حاصل می‌شود. این تأثیر به خاطر ایجاد شرایط مناسب برای تشکیل کامل لایه هیدروکسید روی نزدیک سطح کاتد (در ۵۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع) و یا افزایش دانسیته مراکز فعال برای جوانه زنی روی (در ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع) است.

۲- سطوح الکتروپولیش شده فولاد منجر به ترویج دانسیته بالایی از صفحات (۰۰۰۲) و نیز مقادیری از صفحات (۱۰۱۳) و (۱۰۱۴) به موازات سطح فولاد زمینه می‌شوند. لذا بافتی از صفحات قاعده و زاویه کم به وجود می‌آید. ایجاد بافت قوی (۰۰۰۲) تحت اثر پلاریزاسیون کاتدی اعمالی است در حالی که ایجاد بافت با شدت کمتر از صفحات (۱۰۱۳) و (۱۰۱۴) ناشی از اثر بافت فولاد زمینه است.

فولاد است. در این شرایط اثر بافت زمینه قویتر ظاهر می شود و باعث ترویج دانسیته بالاتری از صفحات (۱۰۱۳) و (۱۰۱۴) به موازات سطح فولاد زمینه می شود.

۳- سطوح پولیش مکانیکی شده فولاد، دانسیته پایبندی از صفحات (۰۰۰۲) را ایجاد می کنند که این به علت وجود خراشها و بی نظمیهای حاصل از پولیش مکانیکی بر روی سطح

## واژه نامه

- |                |                      |                        |
|----------------|----------------------|------------------------|
| 1. as-received | 4. lateral growth    | 7. potential activated |
| 2. dominoes    | 5. work of formation |                        |
| 3. orientation | 6. out growth        |                        |

## مراجع

1. Younman, N. M., *Journal of Appl. Electrochem.*, Vol. 55, pp. 30–36, 2000.
2. Millet, J. P., Gravria, M., Mazille, H., Marchandise, D., and Cuntz, J. M., "Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Coatings, Electrodeposited on Steel," *Surface and Coating Technology*, Vol. 123, No. (2-3), pp. 164-172, 2000
3. Park, H., and Szpunar, J. A., "The Role of Texture and Morphology in Optimizing the Corrosion Resistance of Zinc-based Electrogalvanized Coatings," *Corr. Sci.*, Vol. 40, No. (4-5), pp. 525-545, 1998.
4. Lin, C. S., Lee, H. B., Hsieh, S. H., "Microstructure and Formability of ZnNi Alloy Electrodeposited Sheet Steel," *Metall. Trans. A*, Vol. 31A, No. (2), pp. 475-485A. , 2000.
5. Weil, R., *Annu. Rev. Mater. Sci.* , Vol. 19, pp. 165-170, 1989.
6. Sagaiyama, M., Kawabe, M., Watarabe, T., *ISIJ INTER.*, Vol. 10, pp.99- 103, 1990.
7. De Blauwe, K., Deboeck, A., Bollen, J., and Timmermans, W., "Influence of Processing Parameters on the Texture of Pure Zinc Electrodeposited Coatings on Steel," *Proc. of ICOTOM 12*, Montreal, Quebec, Canada, Vol. 2, pp. 1293-1298, 1999.
8. Yim, Y. B., Hwang, W. S., and Hwang, S. K., "Crystallographic Texture and Microstructure of Electrogalvanized Layer in Acid Sulfate Solution," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 8, pp. 2604-2611, 1995.
9. Park, H., and Szpunar, J. A., "The Influence of Deposition Parameters on Texture in Electrogalvanized Zinc Coating," *Proc. of ICOTOM 12*, Montreal, Quebec, Canada Vol. 2, pp. 1421-1426, 1999.
10. Tomov, I., Cvetkova, CH. R., and Velinov, V., "Factors Influencing the Preferential Orientation in Zinc Coatings Electrodeposited From Chloride Baths," *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 19, No. 3, pp. 377-382, 1989.
11. Higashi, K., Fukushima, H., Urawaka, T., Adaniya, T., and Matsudo, K., *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128, No. 10, pp. 2081-2085, 1981.
12. Baldwin, K. R., Smith, C. J. E., and Robinson, M. J., "A Study into the Electrodeposition Mechanisms of Zinc-nickel Alloys from an Acid-sulphate Bath," *Trans. I.M.F.*, Vol. 72, No. 2, pp. 79-88, 1994.
13. Tsuru, T., Kobayashi, S., Akiyama, T., Fukushima, H., Gogia, S. K., and Kammel, R., "Electrodeposition Behavior of Zinc-iron Group Metal Alloys from a Methanol Bath," *J. Appl. Electrochem.* Vol. 27, No. 2, pp. 209-214, 1997.
14. Shaffer, S. J., Morris Jr., J. W., and Wenk, H. -R., "Textural Characterization and Its Applications on Zinc Electrogalvanized Steels," *Proc. of Zinc Based Coating Systems, Metallurgy and Performance*, TMS Conference, Michigan, pp. 129-140, 1990.
15. Ohtsubo, H., Matsumoto, T., Nakai, K., and Ohmori, Y., "Effects of Electrolyte on the Morphology of Eta-zinc Crystals Electrodeposited on Steel Substrate," *ISIJ INTER.*, Vol. 34, No. 12, pp. 1002-1007, 1994.
16. Pangarov, N. A., "The Crystal Orientation of Electrodeposited Metals," *electrochem. Acta*, Vol. 7, pp. 139-146, 1962.
17. Takechi, H., Matsuo, M., Kawasaki, K., and Tamura, T., "Texture and Properties of Metallic Coatings on Steel Sheet," *Proc. of ICOTOM 6*, Tokyo, Japan, pp. 209-222, 1981.
18. Furuha, T., Sugia, N., and Maki, T., "Morphology and Crystallography of HCP Zinc Crystals Electrodeposited on BCC Fe-3% Si Single Crystal Substrates," *ISIJ INTER.*, Vol. 36, No. 5, pp. 584-591, 1996.
19. Ichino, R., Cachet, C., and Wiart, R., "Mechanism of Zinc Electrodeposition in Acidic Sulfate Electrolytes Containing Pb<sup>+</sup> Ions," *Electrochim. Acta*, Vol. 41, pp. 1031-1996, 1996.
20. Ohmor, Y., Nakai, K., Ohtsubo, H., Yagi, T., and Matsumoto, T., "Crystallographic Analysis of Electrodeposited Zinc Crystals on Iron Substrate," *ISIJ INTER.*, Vol. 33, No.11, pp. 1196-1201, 1993.
21. Allely, C., Drillet, P., Charbonnier, J. C., Gultmann, M., Takahashi, A., Nakazawa, M., and Miyoshi, Y., "Initial Stages of Zinc Electrocrystallization on Iron from Chloride and Sulfate Baths," *Proc. of Galvatech' 95*, pp. 371-375, 1995.