

بررسی برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل ایجاد شده در حمامهای اسیدی

حمید مدرس

دانشیار

دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمد مهرجوئی

دانشجوی کارشناسی ارشد

گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

علی اصغر سرابی

استادیار

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

با توجه به اهمیت روزافرون پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل در صنایع خودروسازی، تحقیقات گسترده‌ای برای دستیابی به شرایط بهینه ایجاد این پوششها در حمامهای مختلف و همچنین بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی آنها انجام گرفته است. در این مقاله، تأثیر تغییرات عوامل گوناگونی از قبیل دانسیتۀ جریان، pH و دمای حمام آبکاری و غلظت یونهای فلزی در ترکیب حمام بر روی توکیب درصد پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل، مورد ارزیابی قرار گرفته و همچنین برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی این پوششها مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

کلمات کلیدی

آلیاژ روی - نیکل، حمام اسیدی، پوشش آلیاژی دانسیتۀ جریان، حمام آبکاری

An Investigation on Some Physico-Chemical Properties of Zinc-Nickel Alloy Coatings in Acidic Bath

M. Mehrjouie

M.S Student

Chemistry Department, Amirkabir University of Technology

H. Modarress

Associate Professor

Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology

Ali Asghar Sarabi

Assistant Professor

Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology

Abstract

Considering the increasing importance of Zinc-Nickel alloy coatings in car industries, extensive research has been done to obtain an optimum conditions for these coatings in various kinds of electrolyte baths, as well as studying their physico-chemical properties. In this paper the effect of different factors such as current density, pH and temperature of electroplating bath and the presence of metal ions in bath composition on the chemical composition Zinc-Nickel alloy coatings have been investigated. Also some physico-chemical properties of these coatings have been studied.

Keywords

Zinc-Nickel alloy, acidic bath, alloy coating, current density, electroplating bath

مقدمه

هم رسوی آلیاژی روی با فلزات گروه آهن (نیکل، کبالت و آهن) به خاطر مقاومت بهتر این پوشش‌های آلیاژی نسبت به پوشش‌های تک فلزی روی دربرابر خوردگی، به تازگی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. به ویژه پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل که آلدگی و سمیت کمتری نسبت به رقیب خود پوشش‌های کادمیمی دارند، برتری قابل توجهی نسبت به پوشش‌های دیگر دارند [۱]. بدین ترتیب، این پوششها در میان آلیاژهای مختلف، بیشترین استفاده را برای محافظت از سطوح فولادی دارند. این آلیاژها از طریق محافظت آندی (قربانی شدن آند) از فولاد محافظت می‌کنند [۲]. پوشش‌های روی - نیکل، آلیاژهای اورانیم را نیز محافظت می‌کنند [۳].

تحقیقات نشان می‌دهند که بیشترین خاصیت مقاومت در برابر خوردگی را پوشش‌های آلیاژی روی - نیکلی دارند که درصد نیکل در آنها ما بین ۱۰-۱۵٪ باشد [۲, ۴].

یکی دیگر از ویژگیهای پوشش‌های آلیاژی روی با فلزات گروه آهن، پذیرا بودن این پوششها برای مراحل بعدی کروماته کردن می‌باشد. عملیات کروماته کردن، مقاومت در برابر خوردگی این پوششها را باز هم افزایش می‌دهد [۵]. سیستم هم رسوی این آلیاژها به طور کلی از نوع غیرمتعارف می‌باشد [۶]، زیرا فلز فعالتر روی نسبت به فلز غیرفعالتر نیکل ارجحیت رسوی دارد. هر چند که در مورد آلیاژ روی - نیکل، هم رسوی نرمال نیز در شرایط دانسیتۀ جریان بسیار پایین مشاهده می‌شود، بطوريکه آبکاری در این شرایط به پوشش‌های منجر می‌شود که درصد فلز نیکل در آنها بیشتر از درصد آن در الکتروولیت باشد [۷].

تلاشهای زیادی برای توضیح غیرمتعارض بودن سیستم هم رسوی این آلیاژ انجام شده است. تنها نظریه‌ای که تا امروز در مورد غیرمتعارض بودن این سیستم هم رسوی مورد پذیرش واقع شده این است که در پلاریزاسیونهای کاتدی پایین (هم رسوی نرمال) ایجاد پوشش‌های آلیاژی غنی از نیکل به وجود حد واسط ترکیبی ($Zn^{+}_{ad} Ni^{2+}$) نسبت داده می‌شود بطوريکه این حد واسط، احیای یونهای Ni^{2+} را کاتالیز می‌کند. در پلاریزاسیونهای کاتدی بالاتر (هم رسوی غیرمتعارض)، وجود حد واسط Zn^{+}_{ad} احیای روی را کاتالیز می‌کند و سبب ایجاد پوشش‌های غنی از روی می‌شود. این نظریه با استفاده از منحنیهای پلاریزاسیون و دستگاههای اندازه‌گیری اسپکتروسکوپی امپدانس، تأیید می‌شود [۱].

باتوجه به نیازهای روزافزون برای این آلیاژها، هر دو نوع حمامهای اسیدی و قلیائی در آبکاری آنها به کار می‌روند. متداولترین حمامهای اسیدی برای آبکاری این آلیاژها، حمامهای کلریدی [۱] و سولفاتی [۸] می‌باشند. هر دو نوع حمام سیانیدی و غیرسیانیدی نیز در آبکاری این آلیاژها به کار می‌روند.

کارهای آزمایشگاهی

حمام به کار رفته در این کار پژوهشی، یک حمام اسیدی سولفاتی است. ترکیب حمام آبکاری به صورت زیر است: سولفات نیکل هفت‌آبه، $112,3\text{g/L}$ ، سولفات روی هفت‌آبه، $115,0\text{g/L}$ ، اسید بوریک، $0,3\text{M}$ (۰,۴g/۲۴,۴L). در پوشش‌گیری برای بررسی تأثیر تغییرات غلظت یونهای حمام، با ثابت نگه داشتن غلظت یونهای روی (4M) و تغییر دادن غلظت یونهای نیکل به ترتیب با غلظتهاي 2M ، 4M ، $0,0\text{M}$ ، $0,6\text{M}$ و $0,8\text{M}$ ، نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} دستخوش تغییر قرار گرفته و تأثیر تغییر این نسبت بر روی درصد فلزات در ساختار پوشش آلیاژی، مورد بررسی قرار می‌گیرد. پوشش‌گیری به طور کلی در دو سری آزمایش انجام گرفت. در سری اول، برای بررسی تأثیر تغییرات فاکتورهای مؤثری همچون دانسیتۀ جریان اعمالی، pH و دمای حمام آبکاری و غلظت یونهای فلزی در حمام بر روی و ترکیب درصد فلزات در پوشش‌های آلیاژی و راندمان جریان احیای یونهای فلزی، پوشش‌های آلیاژی بر روی پلیت‌های مسی رسوب داده می‌شوند. دلیل این کار، راحتی حل شدن پوشش‌های آلیاژی از روی پلیت‌های مسی و بدون حل شدن خود مس جهت آنالیز محلولهای حاصل و پی‌بردن به ترکیب درصد فلزات در این پوششها می‌باشد. در سری دیگر برای بررسی تأثیر تغییرات فاکتورهای بالا بر روی سختی، تخلخل، چسبندگی و مقاومت خوردگی پوشش‌های آلیاژی روی نیکل و همچنین سرعت نشست کردن این پوششها، پوشش‌گیری بر روی پلیت‌های فولادی انجام گرفت. جنس فولاد مصرفی در این آزمایشها از نوع فولاد با درصد کربن کم می‌باشد.

هر کدام از پلیت‌های فولادی و مسی، قبل از استفاده، در محلول ۱۰٪ سود در دمای $30-40^{\circ}\text{C}$ و محلول ۵٪ اسید سولفوریک در دمای محیط به مدت ۲-۳ دقیقه شستشو داده می‌شوند. پس از شستشو، نمونه‌ها با سشوار خشک می‌شوند و آماده توزین می‌گردند.

حمام آبکاری، یک بشر 40°C می‌باشد که به سرپوش مجهر است. سه میله مسی به عنوان نگهدارنده الکترودها از میان سرپوش به گونه‌ای عبور داده می‌شوند که دو آند روی نیکل در دو طرف کاتد فولادی یا مسی به صورت موازی هم قرار می‌گیرند. مساحت سطح کاتدهای فولادی و مسی، $5\text{cm} \times 3\text{cm}^2$ و به ضخامت 0.5mm می‌باشد. مساحت آبکاری شده از سطح کاتد نیز در تمام آزمایشها تقریباً 12cm^2 می‌باشد.

اثر بهم زدن حمام جهت یکنواخت‌سازی غلظت یونهای فلزی در تمام حجم محلول و در همه آزمایشها منظور شده است. یک سل کولومتری مس نیز برای کاهش درصد خطای محاسبه راندمان جریان کاتدی در آزمایش‌های مربوطه، به صورت سری با حمام آبکاری بسته می‌شود. ترکیب سل کولومتری به صورت زیراست: سولفات مس پنج آبه، 150g/L + 50g/L اسید سولفوریک غلیظ ($d=1.834$) + 50g/L آتانول ($d=0.789$).

ترکیب درصد فلزات در پوشش آلیاژی با حل کردن پوشش‌های ایجاد شده بر روی پلیت‌های مسی در اسید سولفوریک $\text{N}1\text{A}$ و تیتراسیون محلول حاصل، به دست می‌آید. روش تیتراسیون در مرجع [۹] آورده شده است.

عمل کروماته‌کردن پوشش‌های آلیاژی با استفاده از محلول زیر انجام می‌شود:

100g/L اسید کرومیک (CrO_3), 15g/L اسید سولفوریک و 100g/L اسید نیتریک.

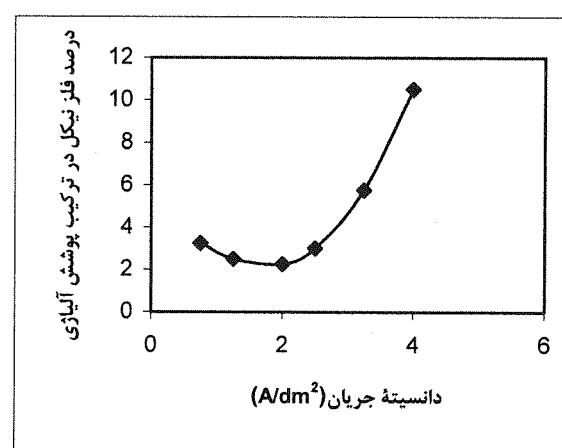
عمل الکترولیز در این کار تحقیقاتی به صورت اعمال شدت جریان ثابت، انجام می‌پذیرد. منبع تغذیه مورد استفاده، یک ریکتیفایر دوکاناله است که هر کدام از آندها به یک کانال متصل می‌شوند. جریان طوری تنظیم می‌شود که همواره آند نیکل 12.5% جریان و آند روی 87.5% آنرا می‌کشد.

چسبندگی پوشش‌های آلیاژی با استفاده از تست Quench و تست حکاکی مورد ارزیابی قرار گرفت. ضمن آنکه تخلخل این پوششها نیز بررسی شد. سختی پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل با استفاده از دستگاه میکروسختی سنج (Type-M) Shimadzu نیز بررسی شد. اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

الف - تأثیر تغییرات دانسیته جریان اعمالی بر روی ترکیب پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل و راندمان جریان احیای یونهای فلزی

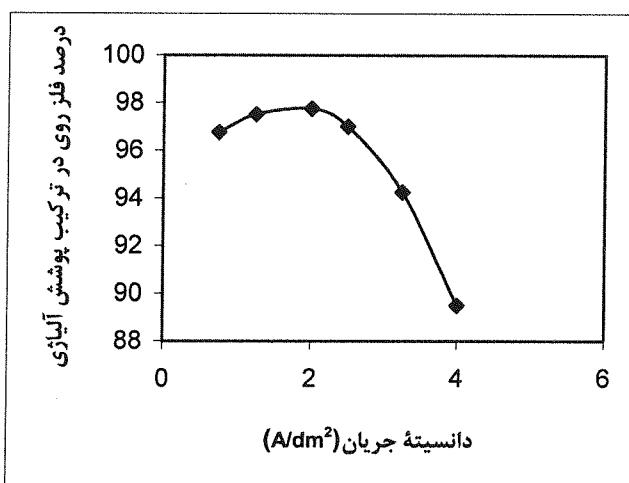
شکل‌های ۱ و ۲، روند تغییرات ترکیب درصد فلزات در پوشش آلیاژی روی - نیکل را با افزایش دانسیته جریان اعمالی نشان می‌دهد.



شکل (۱) تغییرات درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر دانسیته جریان.
 $\text{C}_{\text{Zn}2+}=0.4\text{M}$ ، $\text{C}_{\text{Ni}2+}=0.4\text{M}$ ، $\text{pH}=4$ ، $T=22^{\circ}\text{C}$

براساس شکل ۱، با افزایش دانسیتۀ جریان، درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی ابتدا کاهش مختصری نشان می‌دهد سپس افزایش می‌یابد. بر عکس این شکل، در شکل ۲، ابتدا افزایشی در درصد فلز روی پوشش آلیاژی دیده می‌شود سپس این مقدار کاهش می‌یابد.

به طور کلی، هر افزایشی در دانسیتۀ جریان به علت منفی ترکردن پتانسیل کاتدی و فراهم کردن شرایط مناسب برای رسوب بیشتر فلز فعالتر روی، باعث افزایش درصد این فلز در ترکیب پوشش آلیاژی می‌شود [۶]. این روند در ابتدای شکل ۲ دیده می‌شود و اگر شرایطی فراهم شود که دانسیته‌های جریان کمتر از 75 A/dm^2 ، به سطح کاتد اعمال شود، به احتمال زیاد افزایشی در مقدار فلز نیکل و کاهشی در مقدار فلز روی در ترکیب پوشش مشاهده می‌شود و در یک دانسیتۀ جریان معین که به «دانسیتۀ جریان انتقال» موسوم است، سیستم هم رسوبی غیرمعمولی به نرمال تبدیل می‌شد.



شکل (۲) تغییرات درصد فلز روی در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر دانسیتۀ جریان.

$$C_{Zn2+} = 0.4 \text{ M}, C_{Ni2+} = 0.4 \text{ M}, pH = 4, T = 22^\circ\text{C}$$

کاهش درصد فلز نیکل و افزایش درصد فلز روی با افزایش دانسیتۀ جریان تا نقطه معینی ادامه می‌یابد. از این نقطه به بعد با افزایش دانسیتۀ جریان و با توجه به ارجحیت رسوب کردن روی، رفتار فلز کاهش تدریجی روی در لایه انتشار کاتدی و فقیرترشدن این لایه از فلز روی باعث کاهش سرعت احیای یونهای این فلز در سطح کاتد شده و درصد فلز روی در پوشش آلیاژی کاهش می‌یابد. بر همین اساس، یک افزایش نسبی درصد فلز نیکل نیز در ترکیب پوشش مشاهده می‌شود. به عبارتی دیگر از یک نقطه معینی به بعد، حمام تحت کنترل انتشار خواهد بود.

داده‌های جداول ۱ و ۲ نشان می‌دهند که با افزایش دانسیتۀ جریان، راندمان جریان احیای یونهای روی کاهش و راندمان جریان احیای یونهای نیکل افزایش می‌یابد. دلیل این روند، کاهش غلظت یونهای روی در لایه انتشار کاتدی با افزایش دانسیتۀ جریان به علت سرعت احیای یونهای روی در دانسیتۀ جریانهای بالاتر و ارجحیت احیای این یونها می‌باشد. با کاهش غلظت یونهای فلز روی، یونهای فلز نیکل، این فرست را بیشتر از قبل پیدا می‌کنند تا در سطح کاتد احیا شوند. بدین ترتیب، راندمان جریان احیای آنها در دانسیتۀ جریانهای بالاتر افزایش می‌یابد.

جدول (۱) تغییرات راندمان جریان احیای یونهای نیکل با تغییر دانسیتۀ جریان.

$$C_{Zn2+} = 0.4 \text{ M}, C_{Ni2+} = 0.4 \text{ M}, pH = 4, T = 22^\circ\text{C}$$

راندمان جریان احیای یونهای نیکل	دانسیتۀ جریان (A/dm ²)
۲.۵	۲
۳.۵	۲.۵
۶.۲۵	۳.۲۵
۱۱.۲۵	۴

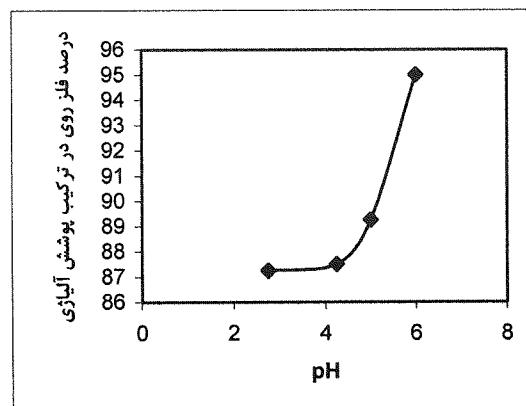
جدول (۲) تغییرات راندمان جریان احیای یونهای روی با تغییر دانسیتۀ جریان.

$$C_{Zn2+} = 0.4 \text{ M}, C_{Ni2+} = 0.4 \text{ M}, pH = 4.4, T = 22^\circ\text{C}$$

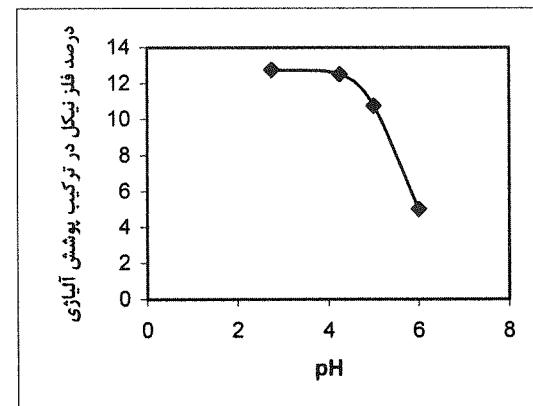
راندمان جریان احیای یونهای روی	دانسیتۀ جریان (A/dm ²)
۹۷.۵	۲
۹۷.۵	۲.۵
۹۳	۳.۲۵
۸۷.۵	۴

ب - تأثیر تغییرات pH حمام آبکاری بر روی ترکیب پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل و راندمان جریان احیای یونهای فلزی

شكلهای ۳، ۴، روند تغییرات ترکیب درصد فلزات در پوشش آلیاژی روی - نیکل را با افزایش pH حمام آبکاری نشان می‌دهند. براساس این شکلها با افزایش pH حمام، درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی، کاهش و درصد فلز روی در آن افزایش می‌یابد. دلیل این روند، تأثیر غیرمستقیم افزایش یونهای OH⁻ با افزایش pH حمام بر روی یونهای Ni²⁺ می‌باشد بطوریکه یونهای OH⁻ با یونهای Ni²⁺ کمپلکس‌های پایدارتری ایجاد می‌کنند تا یونهای Zn²⁺ بدین ترتیب، هرچه pH حمام بالاتر باشد، غلظت یونهای OH⁻ نیز بالاتر بوده و یونهای Ni²⁺ آزادی عمل کمتری خواهند داشت. در نتیجه، سرعت احیای این یونها تنزل پیدا کرده و درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی کاهش می‌یابد.



شكل (۴) تغییرات درصد فلز روی در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر pH حمام آبکاری. C.d=4 A/dm², T=22°C, C_{Zn2+}=0.4 M, C_{Ni2+}=0.4 M



شكل (۳) تغییرات درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر pH حمام آبکاری. C.d=4 A/dm², T=22°C, C_{Zn2+}=0.4 M, C_{Ni2+}=0.4 M

برهمیمن اساس نیز طبق داده‌های جداول ۳ و ۴ با افزایش pH حمام آبکاری، راندمان جریان احیای یونهای نیکل کاهش و راندمان جریان احیای یونهای روی افزایش می‌یابد

جدول (۳) تغییرات راندمان جریان احیای یونهای نیکل با تغییر pH حمام آبکاری.

$$C_{Zn2+} = 0.4 \text{ M}, C_{Ni2+} = 0.4 \text{ M}, C.d = 4 \text{ A/dm}^2, T = 22^\circ\text{C}$$

راندمان جریان احیای یونهای نیکل	pH حمام آبکاری
۱۳.۵۰	۲.۷۵
۱۳.۵	۴.۰۵
۱۱.۷۵	۵
۵.۵	۶

جدول (۴) تغییرات راندمان جریان احیای یونهای روی با تغییر pH حمام آبکاری.

$$C_{Zn2+} = 0.4 M \quad C_{Ni2+} = 0.4 M \quad C.d = 4 A/dm^2 \quad T = 22^\circ C$$

راندمان جریان احیای یونهای روی	PH حمام آبکاری
۸۳.۵	۲.۷۵
۸۴	۴.۲۵
۸۷.۲۵	۵
۹۴.۲۵	۶

جدول (۵) روند تغییرات راندمان جریان احیای کل یونهای فلزی با تغییر pH حمام را نشان می‌دهد. براساس داده‌های این جدول، با کاهش pH حمام به علت افزایش غلظت یون H^+ و افزایش احیای این یون در سطح کاتد، راندمان جریان احیای یونهای فلزی کاهش می‌یابد.

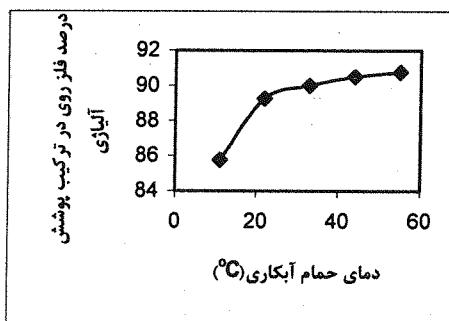
جدول (۵) تغییرات راندمان جریان احیای کل یونهای فلزی با تغییر pH حمام آبکاری.

$$C_{Zn2+} = 0.4 M \quad C_{Ni2+} = 0.4 M \quad C.d = 4 A/dm^2 \quad T = 22^\circ C$$

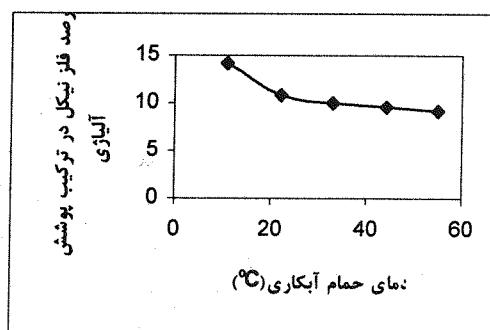
راندمان جریان احیای کل یونهای فلزی	PH حمام آبکاری
۹۷	۲.۷۵
۹۷.۵	۴.۲۵
۹۹	۵
۹۹.۵	۶

پ - تأثیر تغییرات دمای حمام آبکاری بر روی ترکیب پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل و راندمان جریان احیای یونهای فلزی

شكلهای ۵ و ۶ نشان می‌دهند که با افزایش دمای حمام آبکاری، درصد نیکل در پوشش آلیاژی روی - نیکل کاهش و درصد روی در آن افزایش می‌یابد. هر افزایشی در دمای حمام آبکاری باعث افزایش پدیده انتشار یونهای فلزی به درون لایه انتشار کاتدی می‌شود و با توجه به اینکه فلز روی در این سیستم هم‌رسوبی، با ارجحیت رسوب می‌کند، افزایش دما باعث افزایش سرعت احیای یونهای فلزی Zn^{2+} در سطح کاتد شده و درصد این فلز را در ترکیب پوشش آلیاژی افزایش می‌دهد و به طور نسبی باعث کاهش درصد فلز نیکل در آن می‌شود.



شکل (۶) تغییرات درصد فلز روی در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر دمای حمام آبکاری. $pH=0$ ، $C.d=4 A/dm^2$ ، $C_{Zn2+}=0.4 M$ و $C_{Ni2+}=0.4 M$



شکل (۵) تغییرات درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر دمای حمام آبکاری. $pH=5$ ، $C.d=4 A/dm^2$ ، $C_{Zn2+}=0.4 M$ و $C_{Ni2+}=0.4 M$

برهمین اساس نیز و طبق داده‌های جداول ۶ و ۷، افزایش دما باعث افزایش نسبی راندمان جریان احیای یونهای روی و کاهش نسبی راندمان جریان احیای یونهای نیکل می‌شود.

جدول (۱) تغییرات راندمان جریان احیای فلز نیکل با تغییر دمای حمام آبکاری.

$$C_{Zn^{2+}} = 0.4 M, C_{Ni^{2+}} = 0.4 M, pH = 5, C.d = 4 A/dm^2$$

راندمان جریان احیای فلز نیکل	demای حمام آبکاری (°C)
۱۵.۵	۱۱
۱۱.۷۵	۲۲
۱۱	۳۳
۱۰	۴۴
۹.۷۵	۵۵

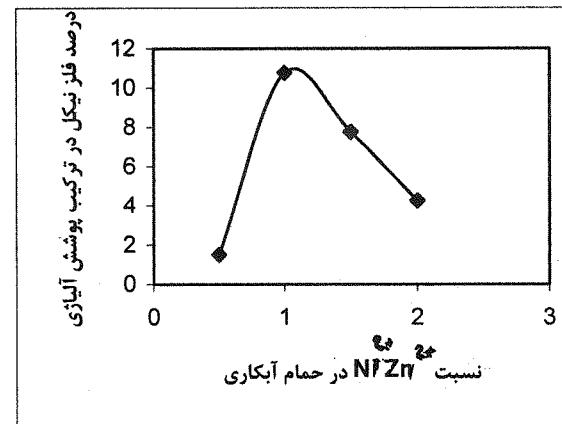
جدول (۲) تغییرات راندمان جریان احیای فلز روی با تغییر دمای حمام آبکاری.

$$C_{Zn^{2+}} = 0.4 M, C_{Ni^{2+}} = 0.4 M, pH = 5, C.d = 4 A/dm^2$$

راندمان جریان احیای فلز روی	demای حمام آبکاری (°C)
۸۴.۷۵	۱۱
۸۶.۲۵	۲۲
۸۶.۵	۳۳
۸۷.۲۵	۴۴
۹۵.۵	۵۵

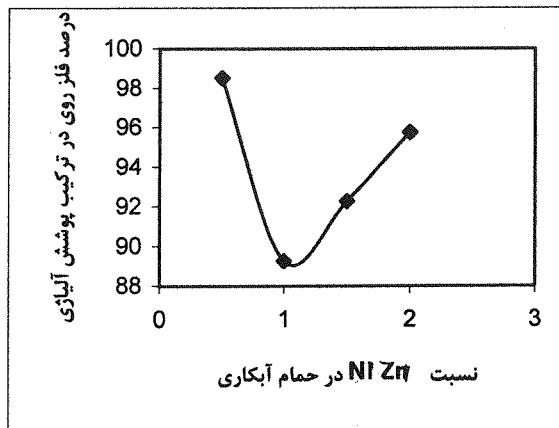
ت- تأثیر تغییرات نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} در ترکیب حمام آبکاری بر روی ترکیب پوشش‌های آلیاژی روی- نیکل و راندمان جریان احیای یونهای فلزی

شکل ۷ که به روند تغییرات درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش با تغییر نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} مربوط است، یک ماقزیم در نسبت معینی از Ni^{2+}/Zn^{2+} نشان می‌دهد.



شکل (۷) تغییرات درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی با تغییر نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} در حمام.
 $T = ۲۲^\circ C, pH = 5, C.d = 4 A/dm^2$

برعکس این شکل، شکل ۸ که به تغییرات درصد فلز روی در ترکیب پوشش تعلق دارد، در همان نسبت از Ni^{2+}/Zn^{2+} یک مینیمم نشان می‌دهد. دلیل این روند را می‌توان اینگونه توضیح داد که افزایش غلظت یونهای Ni^{2+} و یا افزایش نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} تا مقدار معینی باعث افزایش سرعت احیای یونهای Ni^{2+} در سطح کاتد شده و درصد فلز نیکل را در ترکیب پوشش آلیاژی افزایش می‌دهد. ولی از این نقطه به بعد، افزایش مجدد یونهای Ni^{2+} در لایه انتشار کاتدی، خود ایجاد مزاحمت‌هایی برای رسوب این یونها می‌کند و درنتیجه، درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی کاهش می‌یابد. برهمین اساس نیز روند تغییرات درصد فلز روی توجیه می‌شود.



شکل (۸) تغییرات درصد فلز روی با تغییر نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ در ترکیب حمام

طبق داده‌های جداول ۸ و ۹ نیز راندمان جریان احیای یونهای نیکل و روی در نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=1$ به ترتیب ماقریم و مینیم است.

در جدول ۱۰، راندمان جریان احیای کل یونهای فلزی (مجموع هردو راندمان جریان) را بر حسب افزایش نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ مشاهده می‌شود. داده‌های این جدول نشان می‌دهند که هرچه نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ افزایش یابد با توجه به اینکه غلظت کل یونهای فلزی در تمام محلول و در لایه انتشار کاتدی نیز افزایش می‌یابد، یونهای فلزی بیشتری به سطح کاتد رسیده و احیا می‌شوند. برهمین اساس، راندمان کل جریان کاتدی افزایش می‌یابد.

جدول (۸) تغییرات راندمان جریان احیای یونهای نیکل با تغییر نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ در ترکیب حمام.
 $T=22^\circ\text{C}$ ، $\text{pH}=5$ ، $\text{C.d}=4 \text{ A/dm}^2$

راندمان جریان احیای یونهای نیکل	نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$
۱.۵۰	۰.۵
۱۱.۷۵	۱
۸.۲۵	۱.۵
۴.۷۵	۲

جدول (۹) تغییرات راندمان جریان احیای یونهای روی با تغییر نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ در ترکیب حمام.
 $T=22^\circ\text{C}$ ، $\text{pH}=5$ ، $\text{C.d}=4 \text{ A/dm}^2$

راندمان جریان احیای یونهای روی	نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$
۹۵	۰.۵
۸۷.۲۵	۱
۸۹	۱.۵
۹۳.۷۵	۲

جدول (۱۰) تغییرات راندمان جریان احیای کل یونهای فلزی با تغییر نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ در ترکیب حمام.
 $T=22^\circ\text{C}$ و $\text{pH}=5$ ، $\text{C.d}=4 \text{ A/dm}^2$

راندمان جریان احیای کل یونهای فلزی	نسبت $\text{Ni}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$
۹۶.۵	۰.۵
۹۷	۱
۹۷.۲۵	۱.۵
۹۸.۵	۲

ث - تأثیر تغییرات دانسیتۀ جریان بر روی سختی پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل

داده‌های جدول ۱۱ نشان می‌دهند که با افزایش دانسیتۀ جریان، سختی پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل افزایش می‌یابد. شکلهای ۱۱ و ۱۲ نیز درستی این مطلب را تأیید می‌کنند، زیرا طبق این شکلهای با افزایش دانسیتۀ جریان در رنج $2\text{--}3.5 \text{ A/dm}^2$ درصد فلز نیکل در ترکیب پوشش آلیاژی افزایش می‌یابد. با توجه به سختی بیشتر فلز نیکل ($450\text{--}600 \text{ HV}$) در مقایسه با فلز روی ($110\text{--}40 \text{ HV}$)، در دانسیتۀ جریان‌های بالاتر، جایگزین شدن اتمهای سخت‌تر فلز نیکل به جای اتمهای روی نرم‌تر باعث سخت‌تر شدن پوشش‌های آلیاژی می‌شود.

جدول (۱۱) تغییرات سختی پوشش‌های آلیاژی با تغییر دانسیتۀ جریان.

دانسیتۀ جریان (A/dm^2)	سختی پوشش‌های آلیاژی
۲	۱۳۷
۲.۷۵	۱۳۹
۳.۵	۱۴۶

ج - تأثیر تغییرات pH حمام آبکاری بر روی سختی پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل

براساس داده‌های جدول ۱۲، هر افزایشی در pH حمام آبکاری، باعث کاهش سختی پوشش‌های آلیاژی می‌شود. دلیل این روند با توجه به شکلهای ۳ و ۴، کاهش درصد فلز نیکل سخت‌تر در ترکیب پوشش آلیاژی در pH‌های بالاتر و افزایش درصد فلز روی نرم‌تر در این pH‌ها می‌باشد.

جدول (۱۲) تغییرات سختی پوشش‌های آلیاژی با تغییر pH حمام آبکاری.

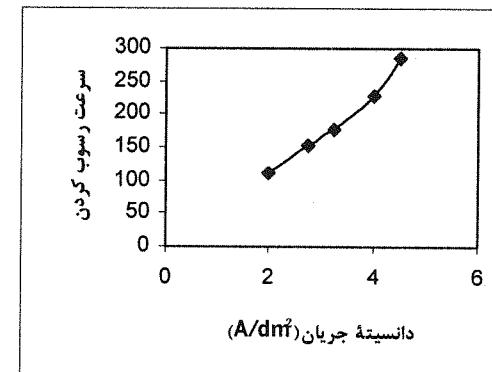
$$C_{Zn2+}=0.4 \text{ M}, C_{Ni2+}=0.4 \text{ M}, C_d=3.25 \text{ A/dm}^2, T=22^\circ\text{C}$$

دانسیتۀ جریان (A/dm^2)	pH حمام آبکاری
۴.۰۵	۱۳۸
۴.۷۵	۱۳۴
۵.۵	۱۲۵

ج - بررسی ضخامت پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل

اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل به دست آمده در شرایط متفاوت pH و دانسیتۀ جریان در نقاط متعددی از سطح پوشش، نشان از عدم یکنواختی ضخامت در سطح پوشش دارد. این نتیجه، دور از انتظار نیست زیرا با توجه به قدرت پرتاب پایین در حمام‌های اسیدی، ایجاد پوشش‌های با ضخامت یکسان در سراسر سطح پوشش داده شده در چنین حمام‌هایی، کار دشواری است.

ح - بررسی تأثیر تغییرات دانسیتۀ جریان بر روی سرعت رسوب کردن پوشش‌های آلیاژی روی - نیکل



شکل (۹) تغییرات سرعت رسوب کردن ($\mu\text{m}/\text{h}$) پوشش‌های آلیاژی با تغییر دانسیتۀ جریان.

$$C_{Zn2+}=0.4 \text{ M}, C_{Ni2+}=0.4 \text{ M}, pH=5, T=22^\circ\text{C}$$

شکل ۹، نشان می‌دهد که با افزایش دانسیتۀ جریان، سرعت رسوب کردن پوششهای آلیاژی روی نیکل، افزایش می‌یابد. دلیل افزایش سرعت رسوب کردن با افزایش دانسیتۀ جریان، رسیدن جریان بیشتری به سطح کاتد و افزایش ظرفیت احیای یونهای فلزی در سطح کاتد در دانسیتۀ جریانهای بالاتر می‌باشد.

بررسی چسبندگی و تخلخل پوششهای آلیاژی روی - نیکل

چسبندگی پوششهای آلیاژی روی - نیکل توسط دو روش Quench و حکاکی مورد ارزیابی قرار گرفت. پوششهای آلیاژی به دست آمده در شرایط مختلف به این دو تست جواب مثبت دادند. همچنین تخلخل این پوششها نیز در حد قابل قبول بود. تنها نکته‌ای که قابل ذکر است اینست که با کاهش pH حمام آبکاری، تخلخل پوششها افزایش می‌یابد. دلیل این روند، افزایش احیای یونهای H^+ و در نتیجه افزایش تتصاعد گاز هیدروژن در سطح کاتد در pHهای پایین می‌باشد، عاملی که باعث جلوگیری از رسوب یکنواخت پوششهای آلیاژی بر روی سطح و ایجاد تخلخل در آن می‌شود.

مراجع

- [1] G.Roventi, R.Frantesi, R.A.Della Guardia & G.Barucca, J. Appl. Electrochem, 30,173 (2000).
- [2] M.Benballa, L.Nils, M.Sarret & C.Muller, Surf. Coating Technol., 123, 55 (2000).
- [3] V.Raman, M.Pushpavanan, S.Jayakrishnan & B.A.Shenoi, Met. Finish., 81(5), 85 (1983).
- [4] C.Bories, J-P.Bonino & A.Roussel, J. Electrochem., 29, 1045 (1999).
- [5] D.Crotty & R.Griffin, Plat. Surf. Finish., 84(4), 57 (1997).
- [6] A.Brenner, Electrodeposition of alloys, Vol.I, Academic Press, New York and London (1963).
- [7] C.Muller, M.Sarret, M.Benballa, Electrochim. Acta, 46, 2811 (2001).
- [8] F.J.Fabri Miranda, O.E.Barcia, O.R.Mattos & R.Wiart, J. Electrochem. Soc., 144(10), 3441 (1997).
- [9] Electroplating Engineering Handbook , Fourth Edition, VNR, 1971.