



دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

اعمال پوشش کبالت – فسفر بر روی منیزیم آلیاژی با روش آبکاری الکترولس

استاد راهنما:

دکتر داود سیف زاده

استاد مشاور:

دکتر یاشار عزیزیان کلاندرق

پژوهشگر:

لیلا فرهودی

زمستان 1393

نام خانوادگی دانشجو: فرهودی	نام: لیلا
عنوان پایان نامه: اعمال پوشش کبالت- فسفر بر روی منیزیم آلیاژی با روش آبکاری الکترولس	
استاد راهنما: دکتر داود سیف زاده استاد مشاور: دکتر یاشار عزیزیان کلاندرق	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی فیزیک	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: علوم-گروه شیمی کاربردی	تاریخ دفاع: 1393/11/28
تعداد صفحات: 108	
<p>چکیده:</p> <p>آلیاژهای منیزیم به دلیل سبکی و در عین حال استحکام، دارای کاربردهای بالقوه زیادی به ویژه در حوزه صنایع حمل و نقل و هوا-فضا می باشند. مهمترین چالش در راه استفاده از آلیاژهای مذکور، مقاومت خوردگی بسیار پایین آنها می باشد. لذا قبل از هرگونه استفاده خاص، کنترل خوردگی آلیاژهای منیزیم ضروری می باشد. در این کار پژوهشی، پوشش های کبالت- فسفر بر روی آلیاژ AZ31 منیزیم اعمال شد. جهت انجام آبکاری الکترولس کبالت، کنترل فعالیت شیمیایی سطح آلیاژ و همچنین هموژن کردن سطح آن به لحاظ الکتروشیمیایی ضرورت دارد. در این مطالعه برای برآورده کردن این اهداف اولیه، پوشش های تبدیلی سریم- لاتانیوم-پرمنگنات بر روی آلیاژ اعمال گردید. در ادامه نقش پوشش تبدیلی مذکور بر روی فعالسازی فرایند آبکاری الکترولس کبالت- فسفر مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه پوشش کبالت- فسفر از حمام حاوی سولفات کبالت بر روی نمونه های آلیاژی اعمال و خواص مورفولوژیک، ریز ساختار، ترکیب شیمیایی و سرعت آبکاری آن به ترتیب با روش های SEM، XRD، EDX و روش وزنی مورد مطالعه قرار گرفت. سپس اثر pH حمام آبکاری بر روی خواص مذکور پوشش کبالت- فسفر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده آن بود که تغییر pH تأثیر زیادی بر روی مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و سرعت آبکاری نمونه ها دارد. در پایان خواص ضد خوردگی پوشش های آبکاری شده در pH های مختلف با روش های اندازه گیری پتانسیل مدار باز (OCP) و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی در محیط 3/5 درصد وزنی سدیم کلرید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کلی حاکی از آن بود که نمونه آبکاری شده در $pH = 9/2$ خواص مطلوب ضد خوردگی از خود نشان می دهد که مرتبط به ضخامت زیاد این پوشش می باشد. همچنین، اثر زمان غوطه وری بر روی مقاومت خوردگی نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت.</p>	
کلید واژه ها: آلیاژ منیزیم؛ پوشش کبالت- فسفر؛ آبکاری الکترولس؛ خوردگی	

فصل اول: مقدمه

2	1-1- خوردگی و اهمیت آن
2	1-1-1- تعریف خوردگی
3	1-1-2- اهمیت مطالعه خوردگی و روش‌های مقابله با آن
4	1-1-2-1- انتخاب مواد و طراحی مناسب دستگاه‌ها
4	1-1-2-2- حفاظت کاتدی
5	1-1-2-3- حفاظت آندی
6	1-1-2-4- بازدارنده‌ها
6	1-1-2-5- پوشش‌ها
	Error! Bookmark not defined. 1-2- آبکاری و انواع آن
	Error! Bookmark not defined. 1-2-1- آبکاری با جریان برق
	Error! Bookmark not defined. 1-2-2- آبکاری بدون جریان برق
	Error! Bookmark not defined. 1-3- آبکاری الکترولس کبالت
	Error! Bookmark not defined. 1-3-1- خواص مکانیکی پوشش‌های الکترولس کبالت
	Error! Bookmark not defined. 1-3-2- ساختار پوشش‌های الکترولس کبالت
	Error! Bookmark not defined. 1-3-3- خواص ضد خوردگی پوشش‌های الکترولس کبالت- فسفر
	Error! Bookmark not defined. 1-3-4- ترکیبات حمام الکترولس کبالت
	Error! Bookmark not defined. 1-4- منیزیم و آلیاژهای آن
	Error! Bookmark not defined. 1-4-1- خواص منیزیم
	Error! Bookmark not defined. 1-4-2- آلیاژهای منیزیم
	Error! Bookmark not defined. 1-4-3- کاربرد منیزیم و آلیاژهای آن
	Error! Bookmark not defined. 1-4-4- معایب منیزیم و آلیاژهای آن
	Error! Bookmark not defined. 1-4-5- آبکاری الکترولس بر روی منیزیم
	Error! Bookmark not defined. 1-5- هدف از کار پژوهشی اخیر

فصل دوم: بخش تجربی

	Error! Bookmark not defined. 2-1- مواد مورد استفاده
	Error! Bookmark not defined. 2-1-1- مواد شیمیایی
	Error! Bookmark not defined. 2-1-2- نمونه‌های فلزی
	Error! Bookmark not defined. 2-2- ابزارهای مورد استفاده
	Error! Bookmark not defined. 2-3- روش کار
	Error! Bookmark not defined. 2-3-1- فرایند آبکاری الکترولس

- 1-1-3-2- آماده سازی نمونه و عملیات پیش تیمار سطحی **Error! Bookmark not defined.**
- 2-1-3-2- اعمال پوشش های الکترولس Co – P **Error! Bookmark not defined.**
- 2-2-3-2- روشهای شناسایی و مطالعه سطح **Error! Bookmark not defined.**
- 1-2-3-2- تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) **Error! Bookmark not defined.**
- 2-2-3-2- تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX) **Error! Bookmark not defined.**
- 3-2-3-2- دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) **Error! Bookmark not defined.**
- 3-3-3-2- روش های مطالعه خوردگی **Error! Bookmark not defined.**
- 1-3-3-2- روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- 2-3-3-2- روش پتانسیل مدار باز (OCP) **Error! Bookmark not defined.**

فصل سوم: داده‌ها، بحث و نتیجه‌گیری

- 1-3- اعمال پوشش تبدیلی سریم- لاتانیوم- پرمنگنات **Error! Bookmark not defined.**
 - 2-3- اعمال پوشش الکترولس کبالت- فسفر **Error! Bookmark not defined.**
 - 1-3-2-1- اثر pH در حمام الکترولس کبالت- فسفر **Error! Bookmark not defined.**
 - 2-3-2-2- بررسی خواص ضدخوردگی پوششهای کبالت- فسفر **Error! Bookmark not defined.**
 - 1-3-2-2-1- اندازه گیری پتانسیل مدار باز (OCP) **Error! Bookmark not defined.**
 - 2-3-2-2-2- مطالعات اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
 - 3-3-2-2-3- رفتار خوردگی پوششهای الکترولس در زمانهای مختلف غوطه وری **Error! Bookmark not defined.**
 - 3-3- نتیجه گیری کلی **Error! Bookmark not defined.**
 - 4-3- پیشنهادات **Error! Bookmark not defined.**
- Error! Bookmark not defined.** فهرست منابع و مراجع

فهرست جداول

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول 1-1- تاثیر توان امواج التراسونیک بر روی خواص ضد خوردگی پوشش‌های کبات- فسفر	Error! Bookmark not defined.
جدول 1-2- ترکیب شیمیایی حمام الکترولس Co- P	Error! Bookmark not defined.
جدول 1-3- ضخامت پوشش کبات- فسفر در زمانهای مختلف آبکاری	Error! Bookmark not defined.
جدول 2-3- سرعت آبکاری پوشش کبات- فسفر در pH های مختلف	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-3- ضخامت و سرعت آبکاری نمونه های کبات-فسفر در pH های مختلف	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-4- ترکیب شیمیایی پوشش کبات- فسفر	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-5- پارامترهای حاصل از آنالیز منحنی نایکوئیست آلیاژ AZ31 منیزیم	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-6- پارامترهای حاصل از آنالیز منحنی نایکوئیست نمونه های آبکاری شده در $pH = 8/5$	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-7- پارامترهای حاصل از آنالیز منحنی نایکوئیست نمونه‌های آبکاری شده در $pH = 9$	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-8- پارامترهای حاصل از آنالیز منحنی نایکوئیست نمونه‌های آبکاری شده در $pH = 9/2$	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-9- پارامترهای حاصل از آنالیز منحنی نایکوئیست نمونه‌های آبکاری شده در $pH = 9/6$	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-10- پارامترهای حاصل از آنالیز امپدانس پوشش Co- P بعد از زمانهای 30 و 60 دقیقه غوطه وری در محیط خورنده	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-11- پارامترهای حاصل از آنالیز امپدانس پوشش Co- P در زمانهای 120 و 240 دقیقه غوطه وری در محیط خورنده	Error! Bookmark not defined.

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل 1-1- پوشش فلزی کاتدی	8
شکل 1-2- پوشش فلزی آندی.....	9
شکل 1-3- نحوه تغییرات میانگین تنش داخلی پوشش کبالت- فسفر با ضخامت پوشش در محلولهای آبکاری غلیظ (a) و رقیق (b).....	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-4- مکانیسم رشد آبکاری الکترولس	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-5- مورفولوژی سطح پوشش های کبالت در توان های مختلف اولتراسونیک.	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-6- منحنی پلاریزاسیون پوشش های کبالت- فسفر	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-7- منحنی تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه پوشش کاری شده با زمان.	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-8- مورفولوژی سطح نمونه آبکاری شده (الف) برش عرضی، (ب).....	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-9- منحنی پلاریزاسیون فلز بستر (b) و نمونه آبکاری شده (b).....	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-10- مورفولوژی پوشش نیکل بر پایه پوشش تبدیلی	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-11- نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه شاهد، پوشش تبدیلی و پوشش Ni-P در محلول سدیم کلرید 3/5 درصد وزنی بعد از 30 دقیقه غوطه وری در محیط	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-2- نمودار نایکوئیست برای سیستم ساده فلز در محلول خورنده به همراه مدار معادل متناسب آن روش.	Error! Bookmark not defined.
شکل 2-2- مهم ترین مدارهای الکتریکی مورد استفاده در مطالعات خوردگی.	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-3- تصاویر مورفولوژیک نمونه‌ی آلیاژی بعد از غوطه وری در حمام تبدیلی: الف (1000 برابر) و ب (15000 برابر).	Error! Bookmark not defined.
شکل 2-3- طیف EDX پوشش تبدیلی تشکیل شده بعد از 30 دقیقه غوطه وری در حمام تبدیلی.	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-3- تصاویر مورفولوژیک پوشش تبدیلی بعد از 10 دقیقه (الف) و 30 دقیقه (ب) آبکاری الکترولس در بزرگنمایی 15000	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-4- طیف EDX پوشش کبالت - فسفر	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-5- تصویر مورفولوژی پوشش کبالت- فسفر در دو بزرگنمایی (الف و ب) و آنالیز عنصری EDX پوشش (ج).	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-6 الگوی XRD پوششهای کبالت- فسفر تهیه شده	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-7- تصاویر قطاع عرضی پوششهای تهیه شده در زمانهای الف (1، ب 2، ج 3 د 4 و و) 5 ساعت آبکاری.	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-8- تصاویر قطاع عرضی پوشش کبالت- فسفر بدست آمده در pH های مختلف.	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-9- تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کبالت فسفر تهیه شده در حمام با pH = 8 در بزرگنمایی 1000 (الف) و 5000 (ب) برابر	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-10- تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کبالت فسفر تهیه شده در حمام با pH = 8/5 در بزرگنمایی 1000 (الف) و 5000 (ب) برابر	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-11- تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کبالت فسفر تهیه شده در حمام با pH = 9 در بزرگنمایی 1000 (الف) و 5000 (ب) برابر	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-12- تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کبالت فسفر تهیه شده در حمام با pH = 9/2 در بزرگنمایی 1000 (الف) و 5000 (ب) و 15000 (ج) برابر	Error! Bookmark not defined.

شکل 3-13- تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کبات فسفر تهیه شده در حمام با $pH = 9/6$ در بزرگنمایی 1000 (الف)

، 5000 (ب) و 15000 (ج) برابر **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-14- تصاویر مورفولوژی سطح پوشش کبات فسفر تهیه شده در حمام با $pH = 10$ در بزرگنمایی 1000 (الف) و

5000 (ب) برابر **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-15- آنالیز عنصری پوشش کبات - فسفر در مقادیر مختلف pH **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-16- الگوی پراش اشعه ایکس پوششهای تهیه شده در pH های مختلف **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-17- نمودار پتانسیل مدار باز نمونه آلیاژی AZ31 **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-18- تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش کبات - فسفر در $pH = 8/5$ **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-19- تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش کبات - فسفر در $pH = 9$ **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-20- تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش کبات - فسفر در $pH = 9/2$ **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-21- تغییرات پتانسیل مدار باز پوشش کبات - فسفر در $pH = 9/6$ **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-22- نمودار الف) نایکوئیست ب) مدول بد ج) بد فازی منیزیم آلیاژی AZ31 **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-23- مدار معادل نمونه آلیاژی در محلول $3/5$ درصد وزنی کلرید سدیم **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-24- منحنیهای نایکوئیست الف)، مدول بد ب) و بد فازی ج) پوشش آبکاری شده در $pH = 8/5$ **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-25- مدار معادل مناسب برای نمونه های آبکاری شده در $pH = 8/5$ بعد از یک ساعت غوطه وری در محلول

خورنده **Error! Bookmark not defined.**

شکل 3-26- منحنی نایکوئیست الف)، مدول بد ب) و بد فازی ج) چهار پوشش متفاوت آبکاری شده در $pH = 9$ **Bookmark not defined.**

شکل 3-27- مدار معادل مناسب برای نمونه های آبکاری شده در $pH = 9$ بعد از یک ساعت غوطه وری در محلول خورنده **Bookmark not defined.**

شکل 3-28- منحنی نایکوئیست الف)، مدول بد ب) و بد فازی ج) پوشش آبکاری دو نمونه متفاوت در $pH = 9/2$ **Bookmark not defined.**

شکل 3-29- منحنی نایکوئیست الف)، مدول بد ب) و بد فازی ج) پوشش آبکاری دو نمونه متفاوت در $pH = 9/6$ **Bookmark not defined.**

شکل 3-30- منحنی نایکوئیست الف)، مدول بد ب) و بد فازی ج) پوشش کبات - فسفر در زمان های مختلف غوطه وری **Bookmark not defined.**

فصل اول

مقدمه

1-1- خوردگی و اهمیت آن

1-1-1- تعریف خوردگی

خوردگی را تخریب یا فساد فلز در اثر واکنش با محیطی که در آن قرار دارد، تعریف می‌کنند. هنگامی که از خوردگی فلزات صحبت به میان می‌آید، منظور انحلال فلز در اثر واکنش با محیط می‌باشد. خوردگی تخریب تدریجی مواد (معمولاً فلزات) توسط واکنش شیمیایی با محیط اطراف است. به صورت متداول این واژه به معنی اکسیداسیون الکتروشیمیایی فلزات در واکنش با اکسید کننده‌هایی مثل اکسیژن می‌باشد. زنگ زدن (تشکیل اکسیدهای آهن) یک نمونه شناخته شده از خوردگی است. این نوع از آسیب به طور معمول تولید اکسیدها یا نمک‌هایی از فلز اصلی می‌کند. خوردگی می‌تواند در مواد دیگر مانند سرامیک یا پلیمرها نیز رخ دهد اگرچه در مورد چنین موادی، اصطلاح تخریب شایع‌تر است. عملاً کلیه محیط‌ها خورنده هستند اما قدرت خوردگی آن‌ها متفاوت می‌باشد. فرایند خوردگی با توجه به محیط خورنده به دو دسته‌ی خوردگی شیمیایی و الکتروشیمیایی تقسیم می‌شود. در خوردگی شیمیایی، فلز با غیر الکترولیت (یک مایع یا گاز) واکنش داده و خورده می‌شود مثل اکسیداسیون در هوا تحت شرایط دمایی بالا. خوردگی الکتروشیمیایی فرایندی است که در آن فلز در الکترولیت اکسید شده، کاتیون‌های فلزی و محصولات ثانویه خوردگی را در محیط تشکیل می‌دهد. در طی تشکیل کاتیون‌های فلزی الکترون نیز تولید می‌گردد که این الکترون‌ها در طی واکنش‌های احیاء همچون احیاء آب یا احیاء اکسیژن در حضور آب مصرف می‌شوند (معادلات 1-1، 1-1، 1-2، 3) (Fontana, 1987).





2-1-1- اهمیت مطالعه خوردگی و روش‌های مقابله با آن

فرایند خوردگی به سبب تغییر در شرایط اولیه طراحی، آثار نامطلوبی را در صنعت ایجاد می‌کند. به طوری که منجر به ضعف فیزیکی، کاهش کارایی مدنظر و یا دیگر آثار نامطلوب می‌شود. لذا می‌توان عنوان کرد که خوردگی پدیده‌ای است که می‌تواند زیان‌های فراوانی را به دنبال داشته باشد به طوری که جلوگیری از آن از اهمیت زیادی برخوردار است. پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، پل‌ها، راه آهن و ... مهمترین مواردی هستند که اغلب با مشکلات خوردگی مواجه هستند. در این راستا، سالانه هزینه‌های قابل توجهی برای جبران این پدیده مخرب پرداخت می‌شود. چندین کشور مطالعاتی را در سال‌های دهه 1970 و 1980 در زمینه تخمین خسارات اقتصادی ناشی از خوردگی انجام داده‌اند. به عنوان مثال، مطالعه به عمل آمده در ایالت متحده هزینه‌های مستقیم خوردگی را به میزان 4/9 درصد درآمد ناخالص ملی یک کشور صنعتی تخمین زده است. بخشی از هزینه مذکور (که به ازای یک سال بیشتر از 300 میلیارد دلار می‌باشد) با اعمال روش‌های مناسب کنترل خوردگی قابل جبران می‌باشد ولی باید توجه داشته باشیم که بخشی از خسارات ناشی از پدیده خوردگی قابل اجتناب می‌باشد چرا که اعمال روش‌های کنترل خوردگی در مورد برخی از سیستم‌ها هزینه‌های بیشتری از خود خوردگی اعمال می‌نماید. خسارات ناشی از پدیده خوردگی در جوامع مختلف معمولاً بیشتر از خسارات مربوط به تمامی پدیده‌هایی از قبیل آتش سوزی‌ها، سیل‌ها، گردبادها و زلزله‌ها می‌باشد. علی‌رغم تلاش‌های صورت گرفته برای کنترل این پدیده مخرب، روش فراگیری برای کنترل کامل آن ارائه نشده است. تحقیق و بررسی در این زمینه، امید دستیابی به دستاوردهای بهتر و جامع‌تر را فراهم می‌آورد (Bradford, 1993).

با توجه به اهمیت خوردگی و استفاده فلزات در زمینه‌های مختلف، مسئله جلوگیری از خوردگی فلزات اهمیت می‌یابد. به طور کلی چندین روش برای کنترل و جلوگیری از خوردگی وجود دارد که عبارتند از: انتخاب مواد و طراحی مناسب دستگاه‌ها، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی، بازدارنده‌ها و پوشش‌ها (Bardal, 2004).

1-1-2-1- انتخاب مواد و طراحی مناسب دستگاه‌ها

هر فلزی خواص مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی خاص خود را دارد و میزان سرعت و رفتار خوردگی آن در محیط‌ها و شرایط معین با دیگری متفاوت است. در نتیجه در انتخاب مواد بایستی خواص و مشخصات آن و عملکرد آن در برابر عوامل محیطی در نظر گرفته شود. به عنوان مثال فولاد زنگ نزن در اغلب محیط‌های خوردنده مقاومت خوردگی بالایی دارد در صورتی که مقاومت آن در محیط حاوی کلرید کمتر از فولاد معمولی است. از دیگر فاکتورهای مهم در انتخاب مواد، قیمت مناسب و قابلیت دسترسی آن است. بعد از انتخاب مناسب مواد، طراحی مناسب تجهیزات هم می‌تواند باعث کاهش خوردگی شود (Fontana, 2008; Sastri&Ghali, 2007).

1-1-2-2- حفاظت کاتدی

حفاظت کاتدی به عنوان مؤثرترین روش حفاظتی به منظور جلوگیری از خوردگی سازه‌های مدفون در خاک شناخته شده است که به طور گسترده در حفاظت از خوردگی لوله‌های توزیع و انتقال گاز، مواد نفتی و آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. حفاظت کاتدی عبارت از جلوگیری یا کاهش سرعت خوردگی فلزات در اثر اعمال جریان برق مستقیم کاتدی روی فلز مد نظر (به کمک یک آند کمکی و منبع تغذیه جریان مستقیم) و یا تماس گالوانیک فلز مد نظر با یک فلز به شدت آندی‌تر موسوم به آند قربانی شونده. حفاظت کاتدی از مهمترین و مؤثرترین روش‌های کنترل خوردگی می‌باشد به طوریکه با اجرای این

روش می‌توان فلزات را بدون اینکه خورده شوند، به مدت طولانی در محیط‌های خورنده نگهداری نمود. در روش حفاظت کاتدی به روش اعمال جریان خارجی، پتانسیل فلز در حال خورده شده بر روی مقدار به مراتب منفی‌تری (نسبت به پتانسیل خوردگی) تنظیم می‌گردد که نتیجه آن کاهش شدید جریان اکسایش فلز می‌باشد چرا که اعمال پلاریزاسیون در راستای کاتدی باعث افت شدید جریان مربوط به فرایند اکسایش می‌گردد. ولی باید توجه داشت که اعمال حفاظت کاتدی، اگر چه باعث کاهش محسوس سرعت اکسایش فلز (و به تبع آن سرعت خوردگی الکتروشیمیایی فلز) می‌گردد، ولی در عین حال سرعت فرایند کاتدی به دلیل انجام پلاریزاسیون کاتدی افزایش می‌یابد و این افزایش سرعت فرایند کاتدی معمولاً منجر به آزاد سازی شدید گازهایی از قبیل هیدروژن در روی فلز مورد حفاظت می‌گردد که ممکن است مشکلاتی از قبیل تردی هیدروژن و یا تاول زنی هیدروژن ایجاد نماید. لذا در حین اعمال پتانسیل کاتدی باید توجه داشته باشیم که یک پتانسیل کاتدی بهینه توسط منبع تغذیه به فلز مورد حفاظت اعمال گردد تا از یک طرف باعث کاهش محسوس سرعت اکسایش گردد و در عین حال سرعت فرایند کاتدی و آزاد سازی گازها را به مقدار خیلی زیادی افزایش ندهد.

3-2-1-1- حفاظت آندی

بر عکس حفاظت کاتدی، حفاظت آندی روش نسبتاً جدیدی است. حفاظت آندی بر اساس تشکیل یک لایه سطحی محافظ روی فلزات با اعمال جریان های آندی می‌باشد. با اعمال جریان های آندی به یک فلز نرمال، قاعدتاً سرعت انحلال فلز بایستی افزایش و سرعت واکنش احیاء کاهش یابد. ولی در مورد فلزات رویین شونده مثل آهن، کروم و تیتانیم مورد استفاده، اعمال جریان آندی مناسب باعث تشکیل لایه محافظ اکسیدی و رویینگی فلز می‌گردد به نحوی که فلز غیر فعال شده و سرعت انحلال آن به شدت کاهش می‌یابد (Fontana, 2008).

4-2-1-1- بازدارنده² ها

بازدارنده‌ها مواد شیمیایی هستند که با افزودن مقدار کم آن‌ها به محیط‌های خورنده، خوردگی به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد (یا در مواردی متوقف می‌گردد). در واقع افزودن بازدارنده باعث کاهش سرعت واکنش‌های آندی، کاتدی و یا هر دو شده و افزایش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک فلز/الکترولیت می‌گردد. به طور کلی بازدارنده‌ها را می‌توان بر حسب مکانیزم عمل و ماهیت شیمیایی به چند دسته طبقه بندی نمود: بازدارنده‌های جذبی، سموم تصعید هیدروژن، مواد حذف کننده عوامل خورنده، مواد اکسید کننده و بازدارنده‌های فاز بخار (Fontana, 2008).

5-2-1-1- پوشش‌ها

پوشش دهی به سطح با هدف ایجاد مانع بین محیط‌های خورنده و جسم مورد نظر بکار برده می‌شود. در طی این فرایند یک لایه پلیمر، اکسید، فلز مرغوب‌تر، پوشش‌های معدنی و سایر پوشش‌ها بر روی سطح فلزات اعمال می‌گردد. از کاربرد گسترده‌ی پوشش‌ها در زندگی در زمینه‌های مختلف می‌توان به کاربرد در مسائل تزئینی، بهداشتی و مکانیکی و ... اشاره کرد و با استفاده از آن‌ها می‌توان خواص مختلف فلزات و حتی غیر فلزات را بهبود داده و هزینه تولید را با توجه به افزایش عمر نهایی قطعات کاهش داد. بخش عظیمی از اشیای فلزی مثل اکثر قطعات ساختاری، وسایل نقلیه موتوری، وسایل آشپزخانه، قوطی‌های کنسرو، پنجره‌های فلزی، قطعات وسایل الکترونی نظیر مدارهای چاپی، خازن‌ها و غیره یک نوع فرآیند پوشش دهی را متحمل شده اند (Schweitzer, 2007).

پوشش‌ها از لحاظ جنس به سه دسته‌ی پوشش‌های آلی، معدنی و فلزی تقسیم می‌شوند که به طور خلاصه به شرح هر مورد می‌پردازیم.

الف) پوشش های آلی

پوشش های آلی به منظور حفاظت از بستر فلزی در مقابل خوردگی به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند. تأثیرگذاری چنین پوشش هایی علاوه بر اینکه به خواص پوشش بستگی دارد (که این خواص با شبکه پلیمری و نقص شبکه نیز مرتبط است) به خصوصیات بستر فلزی، آماده سازی سطح و روش های مورد استفاده برای اعمال پوشش نیز بستگی دارد. برای اعمال پوشش آلی باید تمام ویژگی - های سیستم در نظر گرفته شود. در حالت کلی این پوشش ها به سه دسته کلی جلا³ ها، لاک⁴ ها و رنگ⁵ ها تقسیم می شوند. پوشش های آلی با روش های مختلفی بر روی بستر اعمال می شوند که از جمله می - توان به پاشش رنگ، رنگ کردن با قلم مو، پوشش دهی پودری، پوشش دهی چند لایه و ترسیب الکترونیکی اشاره کرد (Schweitzer, 2007).

ب) پوشش های معدنی

اصطلاح پوشش های معدنی یا پوشش های تبدیلی شیمیایی برای توصیف پوشش هایی به کار می رود که بستر فلزی یون هایی تولید می کند که این یون ها بخشی از پوشش های محافظتی هستند. این پوشش ها از لحاظ شیمیایی خنثی هستند. ترکیبات خنثی در روی سطح هر دو مناطق کاتدی و آندی را کاهش می - دهد و انتقال اجزای واکنش پذیر به بستر فلزی را به تأخیر می اندازد و با کاهش شیب آندی و کاتدی منحنی پلاریزاسیون، در نتیجه سرعت خوردگی بستر فلزی کاهش می دهد. این پوشش ها علاوه بر افزایش مقاومت خوردگی، باعث چسبندگی بیشتر پوشش های دیگر بر روی سطح می شوند. پوشش های تبدیلی معمولاً شامل پوشش های فسفات، کرومات، اکسیدی و آندایزینگ هستند (Schweitzer, 2007).

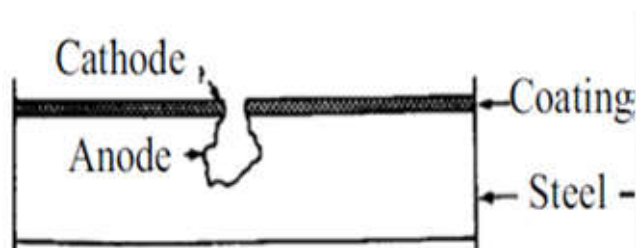
3 -Lacquer
4 -Varnish
5- Paint

ج) پوشش‌های فلزی

پوشش فلزی، اعمال لایه ای از فلز محافظ به فلز بستر به منظور محافظت از سطح فلز در برابر خوردگی می‌باشد. پوشش‌های فلزی علاوه بر افزایش مقاومت خوردگی، از جنبه‌های دیگر از جمله افزایش سختی و جنبه تزئینی هم اهمیت زیادی دارد. بعلاوه این پوشش‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی فلز از جمله خواص عایق‌سازی گرمایی، خواص الکتریکی، مقاومت فرسایشی و غیره را هم تحت تأثیر قرار می‌دهد. این پوشش‌ها از لحاظ جنس، خواص و مسائل خوردگی به دو دسته پوشش‌های فلزی نجیب یا کاتدی و پوشش‌های از بین رونده یا آندی تقسیم می‌شوند (Bardal, 2004).

- پوشش فلزی کاتدی

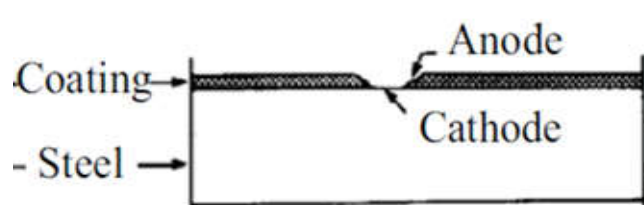
در پوشش کاری کاتدی، سطح فلز بستر با فلزاتی پوشش داده می‌شود که نسبت به فلز بستر نجیب‌تر هستند (در جدول پتانسیل احیاء استاندارد، پتانسیل مثبت‌تری دارند). یک پوشش نازک از فلزاتی مثل قلع، مس و نیکل روی بستر فولاد مثالی از این روش می‌باشد. این پوشش‌ها در صورتی بدون نقص و پیوسته باشد می‌تواند از فلز بستر در برابر خوردگی محافظت کند. در صورت وجود نقص در پوشش، آسیب خوردگی وارده بر فلز بستر که نقش آند دارد به دلیل اثرات گالوانیک تشدید می‌یابد.



شکل 1-1- پوشش فلزی کاتدی

- پوشش فلزی آندی

در پوشش آندی، سطح فلز بستر با فلزی پوشش داده می‌شود که نسبت به فلز بستر فعال‌تر هستند (در جدول پتانسیل احیاء استاندارد، پتانسیل منفی‌تری دارند). فلزاتی مثل روی، آلومینیوم و قلع روی بستر فولادی مثالی از این روش می‌باشد. این پوشش‌ها نسبت به فلز بستر مقاومت خوردگی کمتری دارند و در صورتی که ترک یا خراشی در پوشش وجود داشته باشد، پیل گالوانیکی که تشکیل می‌شود بستر نقش کاتد را داشته و بیشتر محافظت می‌شود و تا زمانیکه پوشش کامل خورده نشده باشد، خوردگی در فلز بستر رخ نمی‌دهد. بر عکس پوشش‌های فلزی کاتدی، میزان خلل و فرج اهمیت چندانی در خوردگی نخواهد داشت (Palanna, 2009).



شکل 1-2- پوشش فلزی آندی

به منظور اعمال یک پوشش فلزی تکنیک‌های زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد:

الف) پاشش گرمایی⁶

در روش پاشش گرمایی، فلز پوشش دهنده ذوب داده می‌شود و بر روی بستر مورد نظر به صورت ذرات ریز مذاب پاشیده می‌شود. آلومینیوم و روی با این روش پاشیده می‌شود. به این فرایند متالیزه کردن نیز گفته می‌شود (Schweitzer, 2007).

ب) غوطه‌وری گرم⁷

در این روش با فرو بردن فلزات در داخل حمام مذاب فلزاتی از قبیل روی، قلع، سرب و آلومینیوم که باید پوشش داده شوند، انجام می‌شود. این روش ساده‌ترین روش اعمال پوشش حفاظتی به فلز بستر

6- Thermal spraying

7- Hot dipping

می‌باشد. ضخامت پوشش بدست آمده تابع دمای حمام آبکاری، دمای ورودی و خروجی فلز بستر، و سرعت ورود و خروج فلز بستر از حمام آبکاری می‌باشد (Fontana, 1987 & Schweitzer, 2007).

ج) ترسیب بخار و خلا⁸

این روش اغلب برای تشکیل پوشش فلزی روی قطعه غیر هادی مورد استفاده می‌گیرد. این کار در محفظه با خلا نسبتاً بالا انجام می‌شود. فلز پوشش به وسیله جریان الکتریکی حرارت داده می‌شود و بخار حاصل از آن روی سطح قطعه‌ای که بایستی پوشش داده شود، می‌نشیند. اغلب پوشش‌های ترسیب شده با این روش شامل پوشش آلومینیوم روی پلاستیک و پوشش رودیم روی آینه است (Fontana, 1987 & Schweitzer, 2007).

د) روش نفوذی⁹

این روش نیاز به یک مرحله مقدماتی طی عملیات حرارتی و نفوذ پوشش فلزی به بستر مورد نظر می‌باشد. فرایند تجاری و شناخته شده گالوانیزه خشک که در طی آن از طریق عملیات حرارتی پوشش روی بر روی فولاد توسط نفوذ ایجاد می‌گردد، مثالی از این دست می‌باشد (Schweitzer, 2007).

و) نورد کردن¹⁰

در این روش ورقه نازکی از فلز روکش با نورد گرم یا سرد، فشار گرمایی یا اتصال فشاری به فلز بستر متصل می‌شود. فلز روکش معمولاً نازک‌تر از فلز زمینه است. از جمله می‌توان به آلیاژ Al/Al، Ni/Cu، Au/Cu، Sn/Ni، Ag/Cu، Sn/Cu و Au/Ni اشاره کرد (Fontana, 1987).

8 - Vapour and Vacuum deposition

9- Diffusion

10- Cladding

ه) آبکاری¹¹

پوشاندن یک جسم با لایه نازکی از یک فلز با استفاده از یک سلول الکترولیتی، آبکاری نامیده می شود. پوشش دهی راهی به منظور از بین بردن محدودیت‌های کاربرد فلزات به منظور دستیابی به حداکثر توانایی عملکرد آنها فراهم کرده است. بدین طریق که همگام با محافظت از آنها در مقابل فرسایش و خوردگی، خواص مکانیکی فلز پایه نیز حفاظت می‌گردد. نظر به اینکه موضوع پایان‌نامه حاضر با

Surname: Farhoudi	Name: Leila
Title of Thesi: Application of Co-P Coating on magnesium alloy by electroless plating	
Supervisor: Dr. Davood Seifzadeh	
Graduate Degree: Master of Science (M. Sc.)	
Specialty: Physical Chemistry	Major: Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Department of Applied Chemistry
Graduation date:	Number of pages: 108
Abstract: <p>Magnesium alloys have many potential applications especially in transportation and aerospace industries sine there are light but strength materials. The poor corrosion resistance is the main challenge that restricts the magnesium alloys application. Therefore corrosion protection of Mg alloys is necessary prior to any particular application. In this work, Cobalt– phosphorous coating was applied on AZ31 magnesium alloy and its properties were investigated. It’s necessary to control the chemical activity and electrochemical heterogeneity of alloy surface for Cobalt electroless plating. To aim this prior goal, Ce– La– MnO₄ conversion coatings were applied on the Mg alloy. Then the role of conversion coating on the activation of electroless process was investigated. Afterward, electroless Co–P coating was deposited from a sulfate solution on the alloy samples and its morphology, microstructure, chemical composition, and plating rate were investigated by SEM, XRD, EDX, and gravimetric methods. Also, the effect of pH of bath plating on the Mg alloy was studied. The results indicate that the pH significantly affects the morphology, chemical composition and plating rate of the samples. Finally, the anti-corrosion properties of the applied coating in different pH, was studied by Open circuit potential (OCP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements in 3.5 wt. % NaCl corrosive solution. According to the result, excellent anti– corrosion properties of the sample plated in pH= 9.2 is related to its high thickness. Also, the effect of immersion time on the corrosion resistance of the samples was studied.</p>	
Keywords: Magnesium alloy- Cobalt – Phosphore Coating- electroless plating- corrision	



University of Mohaghegh Ardabili
Faculty of Science
Department of Applied Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc. in Physical Chemistry**

Title:

Application of Co-P coating on magnesium alloy by electroless plating

Supervisor:

Dr. Davood. Seifzadeh

Advisor:

Dr. Yashar. Azizian-Kalandaragh

By:

Leila Farhoudi

February–2015