



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

สัญญาเลขที่ TRG5380017

โครงการ การพัฒนากระบวนการชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุเชิงประกอบ
สังกะสี-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์

Development of Co-Electrodeposition of Zinc-Nickel-Tungsten Carbide Composites

โดย

อาจารย์ ดร.ยุทธนันท์ บุญยมณีรัตน์

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

30 พฤษภาคม 2555

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยนักวิจัยรุ่นใหม่ เพื่อการดำเนินงานวิจัยโครงการนี้ (สัญญาเลขที่ TRG5380017) ขอขอบพระคุณที่ปรึกษาโครงการ ดร.สุพิณ แสงสุข ที่ให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ และขอขอบคุณ บุคลากรของสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งคุณกนกวรรณ แสงเกียรติยุทธ และคุณสวลี เสนาพิทักษ์ ที่มีส่วนช่วยให้การดำเนินงานของโครงการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: TRG5380017

ชื่อโครงการ: โครงการ การพัฒนากระบวนการชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมีของวัสดุเชิงประกอบสังกะสี-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์

ชื่อนักวิจัย: อาจารย์ ดร.ยุทธนันท์ บุญยงมณีรัตน์
สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : yuttanant.b@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 24 เดือน

งานวิจัยทำการศึกษาแนวทางการผลิตวัสดุเคลือบเชิงประกอบสังกะสี-นิกเกิล-ทังสเตนคาร์ไบด์ (Zn-Ni-WC) ด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี โดยเริ่มจากการศึกษาวิธีการผลิตและสมบัติการกัดกร่อนของ Zn-Ni และต่อยอดด้วยการศึกษาวัสดุ Zn-Ni-WC งานวิจัยได้ชี้ว่ารูปแบบของการจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงกลับมีผลโดยตรงต่อการทำให้ผลึกเกรนมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และการเพิ่มขึ้นของปริมาณนิกเกิลที่ผสมในเนื้อวัสดุ ในที่สุดส่งผลให้วัสดุมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดี จากการศึกษากการผลิต Zn-Ni-WC พบว่า Zn-Ni-WC สามารถผลิตขึ้นได้ด้วยกระบวนการ Co-electrodeposition โดยมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงกลับ โดย WC ได้ผสมร่วมกับอัลลอยโลหะบนพื้นผิวรองรับอย่างค่อนข้างสม่ำเสมอ ทั้งนี้ตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการนี้ ได้แก่ อัตราเร็วในการกวนสารละลาย หากมีการผสมผง WC ในปริมาณที่มากเกินไป จะทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนลดลงเมื่อเทียบกับ Zn-Ni อัลลอย ดังนั้น การผลิต Zn-Ni-WC ด้วยกระบวนการ Co-electrodeposition เพื่อให้ได้ประโยชน์ในแง่สมบัติเชิงกล เช่น ความแข็ง และความต้านทานการสึกหรอ จำเป็นต้องควบคุมปริมาณของ WC เพื่อให้ได้มาซึ่งสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่ดีด้วยเช่นกัน

คำหลัก : การชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมี; โลหะผสมสังกะสีนิกเกิล; ชั้นเคลือบเชิงประกอบ; การกัดกร่อน

Abstract

Project Code : TRG5380017

Project Title : Development of Co-Electrodeposition of Zinc-Nickel-Tungsten Carbide Composites

Investigator : Dr. Yuttanant Boonyongmaneerat
Metallurgy and Materials Science Research Institute,
Chulalongkorn University

E-mail Address : yuttanant.b@chula.ac.th

Project Period : 24 months

The research investigates the approach to fabricate zinc-nickel-tungsten carbide (Zn-Ni-WC) composites through the electrochemistry route. The research starts with the study of the processing and corrosion properties of Zn-Ni, followed by investigation of Zn-Ni-WC. It is found that the pattern of applied current directly influences the formation of nanocrystalline grain and the enhancement of nickel alloyed in the structure. Ultimately, this contributes to the improvement of corrosion behavior of the materials. The study also shows that Zn-Ni-WC can be produced with the co-electrodeposition process using reverse pulse waveform. The important parameter that requires close control during processing is the stirring rate of the electrolyte. The obtained deposits exhibit fairly uniform distribution of incorporated WC powders. By introducing relatively large amount of WC, corrosion properties of the material is however found to degrade. Therefore, the introduction of WC with an optimum content is crucial for improvement of both mechanical properties, such as hardness and wear resistance, and corrosion properties of Zn-Ni deposits.

Keywords : Electrodeposition; Zinc-nickel alloys; Composite coatings; Corrosion.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อ	iii
สารบัญ	v
สารบัญรูป	vi
สารบัญตาราง	vii
1 บทนำ	1
2 วิธีการทดลอง	3
3 ผลและบทวิจารณ์	5
4 สรุปผล	13
5 เอกสารอ้างอิง	14
6 Output	17
7 รายงานการเงิน	18

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1 Surface morphology ของ ชี้นงาน Zn-Ni ในกลุ่ม (a) A, (b) B, (c) C, (d) D และ (e) E	5
รูปที่ 2 กราฟ polarization ของชี้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ	6
รูปที่ 3 Bode plots ของชี้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ	8
รูปที่ 4 Nyquist plots ของชี้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ	9
รูปที่ 5 ชี้นงาน Zn-Ni-(1g/l)WC และ Zn-Ni-(2g/l)WC หลังการชุบเคลือบ	11
รูปที่ 6 กราฟ polarization ของชี้นงาน Zn-Ni-(1g/l)WC และ Zn-Ni-(2g/l)WC	12

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 กลุ่มชิ้นงาน Zn-Ni ที่ผลิตด้วยเทคนิคชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมีแบบช่วงกลับ โดยใช้กระแสไฟ anodic ค่าต่างๆ	4
ตารางที่ 2 สมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ	7
ตารางที่ 3 Equivalent circuit elements ของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ	9
ตารางที่ 4 สมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงาน Zn-Ni-WC	12

1. บทนำ

เหล็กกล้าเป็นวัสดุสำคัญที่ถูกใช้ในปริมาณมากสำหรับการพัฒนาอุตสาหกรรมและสาธารณูปโภคของประเทศ [1] เนื่องด้วยการมีความแข็งแรงสูง อย่างไรก็ตามเหล็กมีจุดอ่อน คือพื้นผิวของวัสดุได้รับความเสียหายจากการกัดกร่อนได้โดยง่าย ส่งผลให้เกิดการแตกหักจากพื้นผิวเข้าสู่แกนกลางของวัสดุ ข้อด้อยของเหล็กในลักษณะนี้สามารถปรับปรุงโดยการเคลือบผิวเหล็กเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้กับวัสดุ ทั้งนี้สังกะสีเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมใช้มากที่สุดในการเป็นตัวเคลือบเหล็กและโลหะเพื่อป้องกันวัสดุจากการผุกร่อน เนื่องจากสังกะสีมีสมบัติเป็น Barrier Protection และ Cathodic Protection ที่ดีและสามารถได้รับการผลิตโดยกรรมวิธีที่ไม่ยุ่งยากนัก เช่น วิธีจุ่มร้อน (Hot Dipping) หรือวิธีเคลือบด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electrodeposition) อย่างไรก็ตาม สังกะสีที่ใช้โดยทั่วไปในปัจจุบันมีความแข็งแรงทนทานไม่สูงมาก และถูกกัดกร่อนระหว่างการทำหน้าที่เป็นตัวเคลือบ หากสังกะสีผุกร่อนออกไปจนถึงผิวเหล็กแล้ว วัสดุเหล็กจะเกิดความเสียหายได้โดยง่าย ด้วยเหตุนี้การพัฒนาสังกะสีให้สามารถเป็นตัวเคลือบที่ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาวัสดุให้มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนมีความแข็งแรงที่ดีขึ้น จึงเป็นประโยชน์และมีความสำคัญส่งผลให้สังกะสีสามารถนำไปใช้พัฒนาผิวเหล็กได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ทั้งนี้ สมบัติของสังกะสีสามารถปรับปรุงได้ด้วยการเจือสังกะสีด้วยวัสดุโลหะต่างชนิด อาทิ เช่น นิกเกิล โคบอลต์ หรือเหล็ก ในปริมาณที่เหมาะสมเกิดเป็นโลหะผสม โดยวัสดุที่นำมาผสมกับสังกะสีอาจปรับโครงสร้างทางจุลภาคของสังกะสีให้มีขนาดเกรน (Grain) ในระดับนาโนเมตร (Nanocrystalline) [2] ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงและความต้านทานต่อการกัดกร่อนของวัสดุเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การปรับปรุงสมบัติของสังกะสีสามารถทำได้โดยการผสมสังกะสีด้วยอนุภาคเซรามิกขนาดเล็กระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตร ซึ่งมีความต้านทานต่อการสึกกร่อนที่ดี เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบ [3-7] การเพิ่มประสิทธิภาพของสังกะสีทั้งสองวิธีดังกล่าวนี้ สามารถทำได้ด้วยกระบวนการชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมี ซึ่งมีกระบวนการไม่ซับซ้อน สามารถควบคุมความหนาและลักษณะผิววัสดุได้ดี เหมาะกับการใช้ในงานชุบเคลือบวัสดุ

โครงการวิจัยนี้ เป็นการศึกษากระบวนการปรับปรุงสมบัติของสังกะสี โดยการใช้เทคนิคทั้งสองวิธีดังที่กล่าวในข้างต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะเป็นการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตวัสดุสังกะสี-นิกเกิล (Zn-Ni) ที่มีการกระจายด้วยอนุภาคทังสเตนคาร์ไบด์ (WC) ด้วยกระบวนการ Co-Electrodeposition ตลอดจนศึกษาสมบัติของวัสดุเชิงประกอบที่ผลิตได้และหาสภาวะและตัวแปรที่เหมาะสมในการผลิตวัสดุ องค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับเทคโนโลยีการผลิตและสมบัติของวัสดุ Zn-Ni-WC จะเป็นประโยชน์ต่อความก้าวหน้าในเชิงวิชาการ โดยเป็นการต่อยอดงานวิจัยทางด้านโลหะชุบเคลือบเชิงประกอบและการเคลือบสังกะสี อีกทั้งคาดว่าจะองค์ความรู้ที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาปรับปรุงคุณภาพผิวของเหล็กกล้าคาร์บอนต่ำเพื่อการพัฒนาวัสดุให้สามารถนำมาใช้ทดแทนเหล็กเกรดสูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเป็นประโยชน์แก่อุตสาหกรรมเหล็กและอุตสาหกรรมต่อเนื่องของประเทศ

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (literature review)

นักวิจัยได้ทำการศึกษาและพัฒนาการผลิตวัสดุเคลือบโลหะด้วยกระบวนการ Electrodeposition มาอย่างต่อเนื่อง โดยในช่วงประมาณ 10 ปีที่ผ่านมา งานวิจัยได้มุ่งศึกษาวัสดุเคลือบโลหะผสมและผลกระทบของโลหะเจือที่มีต่อการลดลงของขนาดผลึกเกรน ยกตัวอย่างเช่น วัสดุ Ni-W [8-10], Y-Fe [11], Fe-P [12] และ Zn-Ni [13-15] เป็นต้น วัสดุเคลือบโลหะผสมเหล่านี้มีสมบัติโดดเด่นต่างไปจากวัสดุเคลือบโลหะทั่วไป เช่น การมีความแข็งแกร่ง ความต้านทานต่อการกัดกร่อน และสมบัติทางความร้อนที่ดี ดังเช่น ในกรณีของ Ni-W ได้มีการค้นพบว่าเมื่อเจือทั้งสแตนในนิกเกิล ขนาดผลึกเกรนนิกเกิลเล็กลงอยู่ในช่วงประมาณ 10 นาโนเมตร ส่งผลให้วัสดุมีความแข็งเพิ่มขึ้นกว่า 7 เท่า [16, 17] นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการใช้เทคนิค Electrodeposition โดยมีการผสมผงเซรามิกขนาดเล็กในน้ำยาชุบ (Electrolyte) เพื่อการผลิตสารประกอบที่มีอนุภาคเซรามิกกระจายอยู่ในเนื้อโลหะ (เรียกกระบวนการนี้ว่า Co-electrodeposition) ตัวอย่างของวัสดุที่ได้รับการผลิตในลักษณะนี้คือสารประกอบ Cu-Al₂O₃ [18, 19], Zn-SiO₂ [20], Au-C [21] และ Ni-WC [22] สมบัติของวัสดุที่สามารถได้รับการปรับปรุงเมื่อมีอนุภาคเซรามิกกระจายอยู่ ได้แก่ ความแข็ง [23] สมบัติทางแม่เหล็ก [24, 25] และความต้านทานต่อการสึกกร่อน [22, 26] เป็นต้น

งานวิจัยตีพิมพ์ในส่วนของวัสดุเคลือบสังกะสีที่ได้รับการผลิตด้วยวิธี Electrodeposition ยังมีอยู่โดยจำกัด โดยนักวิจัยได้ทำการศึกษาถึงกระบวนการผลิตสังกะสีที่มีนิกเกิลเป็นโลหะเจือ และได้พบว่านิกเกิลในระดับประมาณ 15 wt.% สามารถช่วยพัฒนาความแข็งแรงและความต้านทานการกัดกร่อนของสังกะสีได้เป็นอย่างดี ทั้งนี้การผลิตโลหะผสมผลึกนาโน Zn-Ni ด้วยวิธี Electrodeposition สามารถทำได้ด้วยสารเคมีตั้งต้นหลายประเภท ยกตัวอย่างเช่น Ammonium chloride baths [27], Chloride-based electrolyte [28] และ Alkaline baths [15] และใช้การจ่ายไฟฟ้าแบบกระแสตรงหรือแบบช่วงในกระบวนการชุบเคลือบ [13, 14, 28] โดยตัวแปรการผลิตต่างๆ นั้นมีอิทธิพลสำคัญต่อปริมาณของนิกเกิลในสังกะสีและโครงสร้างของวัสดุ ยกตัวอย่างเช่น Alfantazi *et al.* [13-14] ได้พบว่า ขนาดผลึกเกรนของสังกะสีจะลดลงเมื่อปริมาณนิกเกิลมีมากขึ้น โดยปริมาณนิกเกิลสามารถถูกควบคุมด้วยระดับของกระแสไฟฟ้าและอุณหภูมิของสารละลาย นอกจากนี้ Pagotto *et al.* [29] และ Ashassi *et al.* [30] ได้พบว่า การจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงที่ค่ากระแสไฟฟ้าต่างกัน มีผลให้นิกเกิลเจือในสังกะสีในปริมาณที่ต่างกันด้วย

ในช่วงเพียงไม่กี่ปีที่ผ่านมาได้มีความพยายามที่จะศึกษาถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติของวัสดุ Zn-Ni ที่ผลิตด้วย Electrodeposition ให้ดียิ่งขึ้น โดยการผสมอนุภาคเซรามิกเข้าไปในเนื้อวัสดุโลหะ ยกตัวอย่างเช่น Tulio *et al.* [31] ได้ศึกษาการผสม SiC ในน้ำยาชุบเพื่อให้อนุภาคเกาะติดอยู่ในโลหะ Zn-Ni คณะวิจัยดังกล่าวสามารถควบคุมให้อนุภาค SiC กระจายอยู่ในโลหะในปริมาณ 1-12 wt% โดยการปรับระดับกระแสไฟฟ้าและปริมาณตั้งต้นของผงเซรามิก Zheng และ An [32] ได้ศึกษากระบวนการการผลิต Zn-Ni ที่ผสมด้วยผงนาโน Al₂O₃ และพบว่าอนุภาคเซรามิกสามารถ

กระจายตัวได้ดีในเนื้อโลหะ และมีปริมาณที่ควบคุมได้ในช่วงประมาณ 4-11 wt% โดยการใช้เทคนิค Ultrasonic Vibration

ทั้งนี้โครงการวิจัยนี้เป็นการต่อยอดงานวิจัยต่างๆ ที่ได้กล่าวถึงในข้างต้น โดยเป็นการศึกษาพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตวัสดุเชิงประกอบ Zn-Ni-WC ด้วยกระบวนการ Co-Electrodeposition โดย WC เป็นวัสดุที่มีความแข็งสูงและมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนที่ดี จึงมีความเป็นไปได้ ที่ WC จะช่วยพัฒนาสมบัติเชิงกลและกัดกร่อนของสังกะสีได้เป็นอย่างมาก โดยงานวิจัยทำการศึกษาถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรการผลิตต่างๆ ที่มีต่อโครงสร้างทางจุลภาคและทางเคมีและสมบัติของวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติการต้านทานการกัดกร่อน ทั้งนี้เพื่อนำไปสู่การหาสภาวะที่ดีในการผลิตวัสดุ Zn-Ni-WC ซึ่งมีผง WC กระจายตัวอยู่ในโลหะผสมสังกะสีนิกเกิลในปริมาณและลักษณะที่เหมาะสม

2. วิธีการทดลอง

งานวิจัยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน โดยเริ่มจากการศึกษาการผลิตและสมบัติของ Zn-Ni ตามด้วยการศึกษา วัสดุ Zn-Ni-WC ดังนี้:

2.1 Zn-Ni

1) เตรียมชิ้นงาน Zn-Ni โดยกระบวนการชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมีแบบช่วงกลับ (reverse pulse electrodeposition) โดยสารละลาย electrolyte ที่ใช้ประกอบด้วย 100 g/l ZnCl₂, 200 g/l NiCl₂.6H₂O, 40 g/l H₃BO₃ อุณหภูมิถูกควบคุมที่ 35°C ค่า pH ของน้ำยา electrolyte อยู่ที่ 3.5 ชั้บสเตรทรองรับเป็นทองแดง (1.0 เซนติเมตร x 2.4 เซนติเมตร) ซึ่งถูกขัดให้เรียบเงาและกระตุ้นผิวด้วย 10% H₂SO₄ แพลทตินัมใช้เป็นขั้วแอโนด กระแสไฟฟ้าแบบช่วงกลับซึ่งควบคุมด้วยเครื่องจ่ายกระแสไฟ (Dynatronix, DUPR 10-3-6) ประกอบด้วย forward peak current density (I_f) = 0.08 A/cm² และ reverse peak current density (I_r) ค่าต่างๆ ที่ใช้กับกลุ่มชิ้นงานทดลอง ได้แก่ 0, 0.04, 0.06, 0.08, และ 0.1 A/cm² Forward pulse duration และ reverse pulse duration ควบคุมอยู่ที่ 20 ms และ 3 ms ตามลำดับ ให้ชื่อกลุ่มตัวอย่างเป็น A, B, C, D และ E ดังแสดงในตารางที่ 1

2) ทำการวิเคราะห์ Phase composition, alloy contents และ surface morphology ด้วย X-ray Diffractometry (XRD), Energy-Dispersive Spectroscopy (EDS) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) วัดขนาดผลึกเกรนขนาดระดับนาโนเมตรด้วย X-Ray Integral Breadth Method และทำการวัดขนาดผลึกเกรนขนาดระดับไมโครเมตรด้วย Linear Intercept Method

3) ทำการทดสอบสมบัติการกัดกร่อนด้วย μ Autolab/FRA2 potentiostat ในสารละลาย aerated 3.5 wt.% NaCl ใช้ saturated calomel electrode (SCE) เป็น reference electrode และ platinum เป็น counter electrode ทำการทดสอบ potentiodynamic polarization ที่ค่า -0.250 ถึง 1.500 V (vs. SCE) รอบ open circuit potential ในอัตรา 1 mV/s โดยชิ้นงานถูกแช่ในสารละลายเกลือเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนการทดสอบ หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ผลหาค่า corrosion potential (E_{corr}) และ the corrosion current density (i_{corr}) จาก Tafel plot ซึ่งสร้างขึ้นที่ ± 50 mV จากส่วนปลายของกราฟ polarization นอกจากนี้ทำการวัด Alternating current impedance measurements ในชิ้นงานที่ผ่านการแช่ในน้ำเกลือเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง ในช่วงความถี่ 0.01 Hz ถึง 100 KHz with 10 mV peak amplitude รอบ corrosion potentials ใช้โปรแกรม NOVA 1.7 สำหรับวิเคราะห์ EIS equivalent circuit

2.2 Zn-Ni-WC

ผลิตชิ้นงานขึ้นในลักษณะคล้ายคลึงกับที่ใช้ในการผลิตชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่ม B หากแต่มีการผสมผง WC ขนาด $0.5 \mu\text{m}$ ในปริมาณ 1 g/L และ 2 g/L และทำการทดสอบสมบัติการกัดกร่อนโดยการวัด potentiodynamic polarization ในแนวทางเดียวกับที่ได้กล่าวถึงในขั้นต้น

ตารางที่ 1 กลุ่มชิ้นงาน Zn-Ni ที่ผลิตด้วยเทคนิคชุบเคลือบทางไฟฟ้าเคมีแบบช่วงกลับ โดยใช้กระแสไฟ anodic ค่าต่างๆ

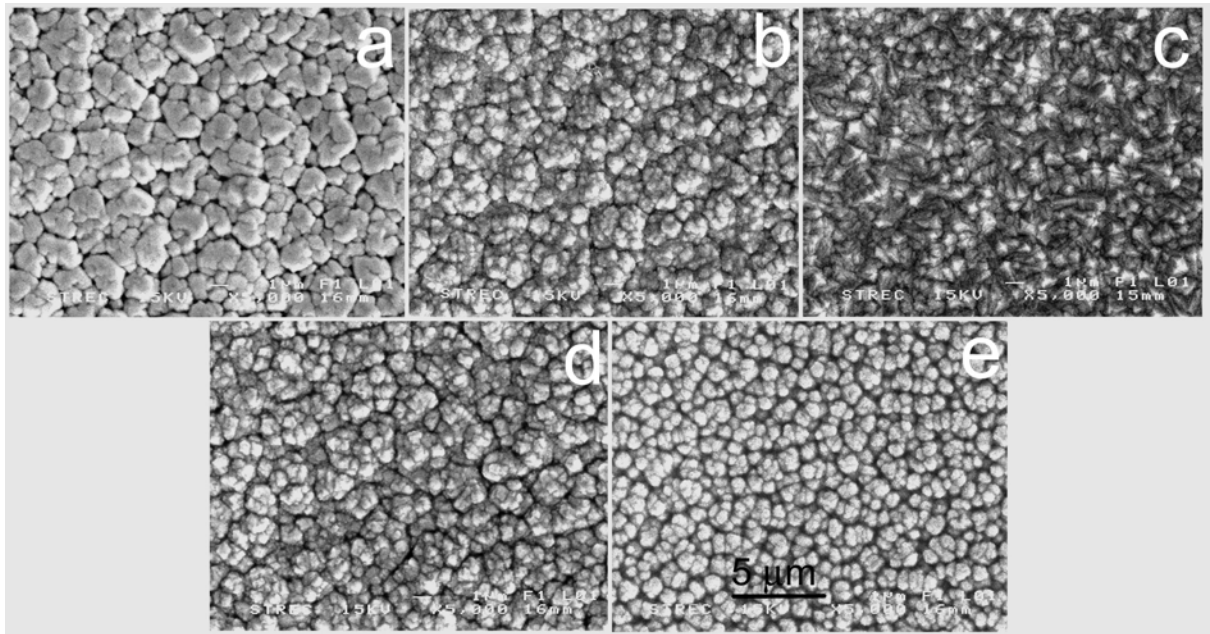
Set	I_r (A/cm^2)	Ni (wt.%)	Phase	Grain size
A	0	11	γ (330)	13 μm
B	0.04	14	γ (330)	25 nm
C	0.06	17	γ (222) (330) (600)	23 nm
D	0.08	14	γ (330)	26 nm
E	0.1	13	γ (330) (600)	22 nm

3. ผลและบทวิจารณ์

3.1 Zn-Ni

1) ลักษณะของผิวหุบโลหะ

ชิ้นงาน Zn-Ni ทั้งห้ากลุ่ม (A, B, C, D และ E) ถูกเตรียมขึ้นโดยมีผิวเรียบ สม่ำเสมอ และมีองค์ประกอบเคมีสม่ำเสมอ โดยแต่ละกลุ่มชิ้นงานมี nickel content, phase structure และ grain size ที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1 รูปที่ 1(a)-(e) แสดง surface morphology ของชิ้นงาน



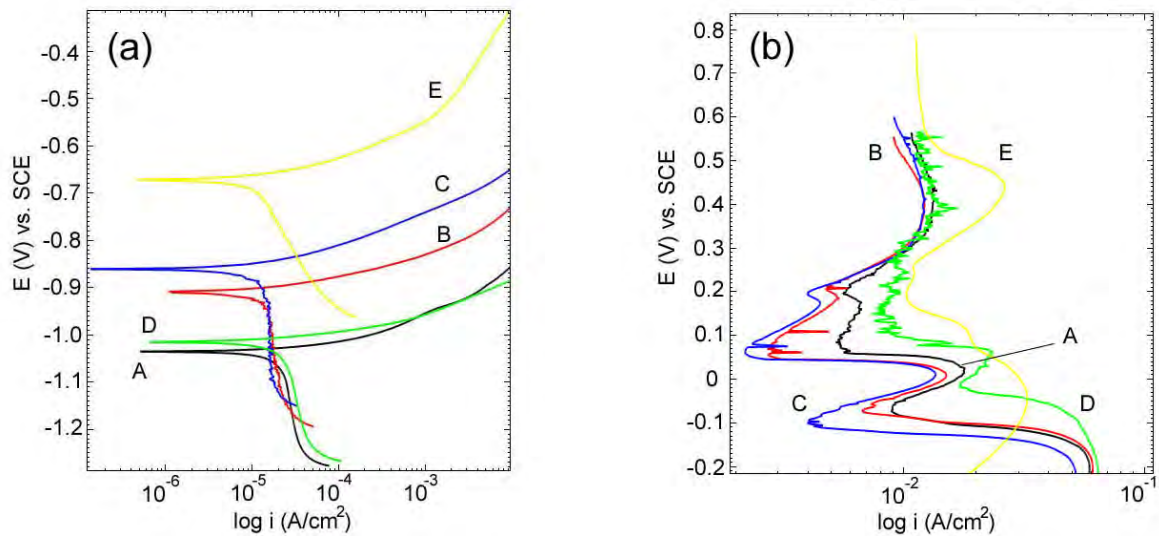
รูปที่ 1 Surface morphology ของ ชิ้นงาน Zn-Ni ในกลุ่ม (a) A, (b) B, (c) C, (d) D และ (e) E

ชิ้นงาน Zn-Ni ในกลุ่ม A ซึ่งเตรียมด้วย non-reversing pulsation ประกอบด้วย γ phase มีผลึกเกรนระดับไมโครเมตร และมี Ni 11 wt.% จากการจ่ายไฟแบบช่วงกลับได้ทำให้ ชิ้นงาน Zn-Ni ในกลุ่ม B, C, D และ E มีผลึกเกรนระดับนาโนเมตร และมี Ni ในช่วง 13-17 wt.% การที่วัสดุมีผลึกเกรนขนาดเล็กเกิดจาก re-nucleation ของอะตอมบนผิวเคลือบ ซึ่งถูกกระตุ้น โดย reverse pulse electrodeposition mode [33] ทั้งนี้ชิ้นงานกลุ่ม B, C, D และ E ประกอบด้วย γ phase เช่นกัน อย่างไรก็ตาม ในกรณีที่มี Ni ปริมาณมาก เช่น 17% ในกลุ่ม C พบว่า วัสดุ มี pyramidal texture preference ส่วนในชิ้นงานกลุ่มอื่นๆ มี nodular surface morphology และมี preferential (330) crystallographic orientation ในส่วนของชิ้นงานกลุ่ม E พบว่า วัสดุ

มีความพรุน ทั้งนี้โครงสร้างทางกายภาพและองค์ประกอบเคมีที่กล่าวถึงถูกควบคุมโดยการละลายของสังกะสี (dezincification) และนิกเกิล (nickel dissolution) ขณะทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าช่วงกลับ

2) การทดสอบ Potentiodynamic Polarization

รูปที่ 2(a) แสดงกราฟ polarization ของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ โดยทั่วไปพบว่า ชิ้นงานกลุ่มต่างๆ มีกราฟ polarization ลักษณะที่คล้ายคลึงกัน และไม่แสดงถึงการเกิด polarization



รูปที่ 2 กราฟ polarization ของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ

ตารางที่ 2 ทำการสรุป corrosion potential, corrosion current density และ corrosion rate ที่วิเคราะห์จากกราฟ polarization เห็นได้ว่า โดยทั่วไปแล้ว the corrosion potentials มีค่าสูงขึ้นไปกับค่า Ni content อย่างไรก็ตามชิ้นงานกลุ่ม E มี corrosion potential ที่สูง ถึงแม้มี Ni content ต่ำ ซึ่งอาจบ่งถึงการที่ชิ้นงานมีความพรุนและสารละลายเกลือได้ซึมผ่านถึงผิวชั้นสเตรททองแดง ดังแสดงในตารางที่ 2 corrosion rate ของชิ้นงานต่างๆอยู่ที่ค่าประมาณ 0.1 mm/yr โดยชิ้นงานกลุ่ม B มีค่า corrosion rate ต่ำที่สุด

ตารางที่ 2 สมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ

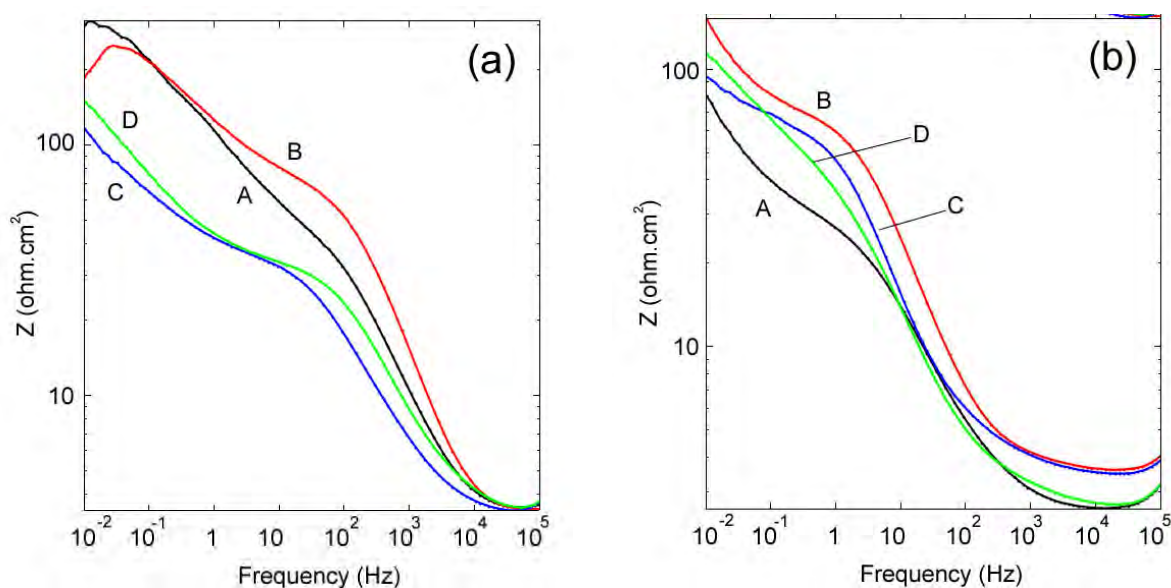
Set	E_{corr} [mV(SCE)]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	CR [mm/yr]
A	-1035	8.0	0.11
B	-908	6.0	0.08
C	-860	8.9	0.12
D	-1014	7.3	0.10
E	-671	7.7	0.11

รูปภาพที่ 2(b) แสดงภาพขยายของกราฟ polarization ในบริเวณ Anodic เหนือ $\text{above } -0.4 \text{ mV vs. SCE}$ สามารถสังเกตเห็นได้ว่า เส้นกราฟปรากฏเป็นยอดหลายยอด ซึ่งเกิดจาก zinc dissolution ที่ส่งผลให้ผิวของชิ้นเคลือบมีความเข้มข้นของนิกเกิลสูง ซึ่งทำให้ผิวเคลือบสามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดีขึ้น [29, 34] นอกจากนี้ได้มีการกล่าวไว้ใน 3.5% NaCl solution, สามารถเกิด zinc hydroxide chloride ขึ้นได้และทำหน้าที่เป็น pseudo-passive layer ซึ่งช่วยเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อน [35-37] จากรูปภาพที่ 2(b) เห็นได้ว่า ความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีขึ้นจาก inhibition effect ดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างเด่นชัดในชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่ม B และ C

เพื่อทำความเข้าใจกลไกของการกัดกร่อนและศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติการกัดกร่อนของวัสดุ จึงได้ทำการทดสอบ EIS measurement ในทุกกลุ่มชิ้นงาน ยกเว้นชิ้นงานกลุ่ม E ที่มีความพรุน

3) การวิเคราะห์ Electrochemical Impedance

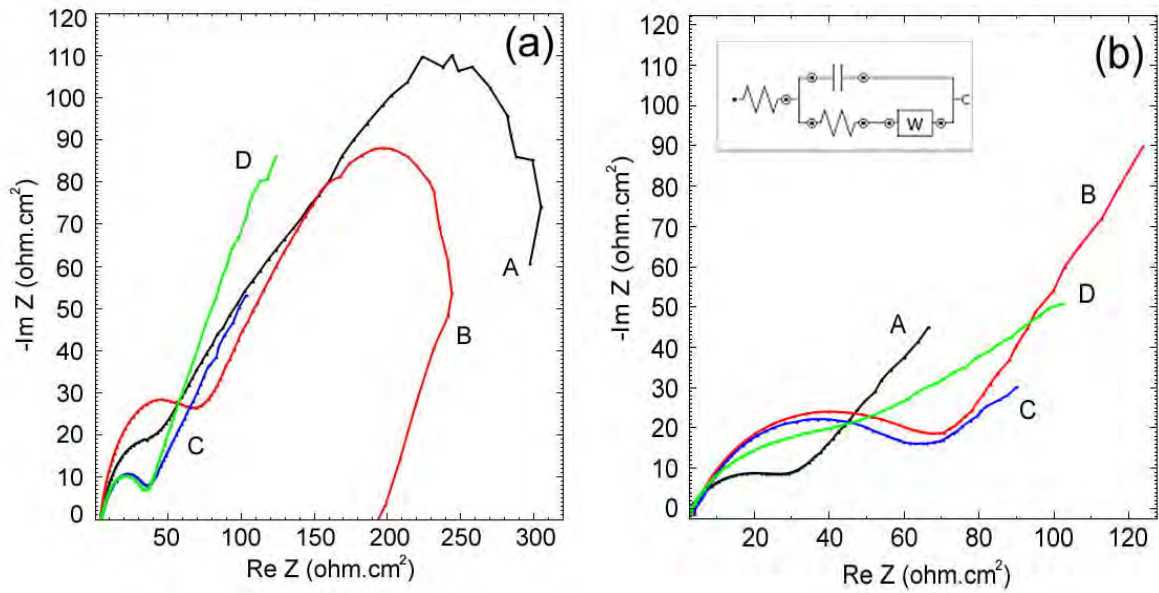
รูปภาพที่ 3(a) และ 3(b) แสดง Bode plots ของชิ้นงานที่ทำการวัดหลังแช่ในสารละลายเกลือ 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง โดยแสดง impedance magnitude vs. frequency พบว่า รูปทรง Bode plots มีความคล้ายคลึงกันในแต่ละกลุ่มตัวอย่าง โดย impedance มีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม frequency



รูปที่ 3 Bode plots ของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ

ค่า absolute impedance values ของชิ้นงานกลุ่ม A และ B (Z^A and Z^B) มีค่าสูงกว่ากลุ่มอื่น โดยเฉพาะในช่วง frequency กลางและต่ำ หลังการแช่ในสารละลายเกลือ 24 ชั่วโมง พบว่า Bode plots มีลักษณะคล้ายที่พบในกรณีแรกแต่ impedance magnitude มีค่าลดลง บ่งถึงการลดลงของความต้านทานการกักต่อนเมื่อแช่ชิ้นงานทิ้งไว้ในสารละลาย ทั้งนี้ Z^A มีค่าลดลงมากที่สุด ส่วน Z^B และ Z^C ยังคงค่าใกล้เคียงเดิม

รูปภาพที่ 4(a) และ 4(b) แสดงกราฟ Nyquist ซึ่งนำไปใช้ในการหา equivalent circuit ซึ่งพบว่า ประกอบด้วย capacitance (C) ต่อขนานกับ charge transfer resistance (R_c) และ diffusion control Warburg element (W) โดยทั้งหมดนั้นต่ออนุกรมกับ solution resistance (R_s) ดังแสดงไว้ในกรอบรูปที่ 4 ค่าของ parameters ต่างๆ ใน equivalent circuit ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3



รูปที่ 4 Nyquist plots ของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ

ตารางที่ 3 Equivalent circuit elements ของชิ้นงาน Zn-Ni กลุ่มต่างๆ

Set	1 st hour				24 th hour			
	$R_s(\Omega)$	$R_c(\Omega)$	$C(\mu F)$	$Y_o(mMho)$	$R_s(\Omega)$	$R_c(\Omega)$	$C(\mu F)$	$Y_o(mMho)$
A	3.97	39.89	23.30	0.0091	2.91	15.25	0.006	0.055
B	3.83	70.75	13.34	0.0166	4.00	42.17	0.005	0.032
C	3.96	25.11	62.28	0.0359	4.00	42.04	0.011	0.062
D	4.07	23.76	29.07	0.0250	3.10	22.56	0.009	0.033

หลังชั่วโมงแรกของการแช่ในสารละลาย R_s มีค่าต่ำและใกล้เคียงกันในแต่ละกลุ่มชิ้นงาน บ่งถึงการนำไฟฟ้าที่ดีของสารละลาย และการที่ solution resistance ไม่ได้มีผลต่อการกัดกร่อน ในทางกลับกัน charge transfer resistance และ diffusion-control Warburg impedance มีอิทธิพลในช่วงความถี่สูงและต่ำตามลำดับ ในชิ้นงาน C และ D ค่า R_c ที่ต่ำและค่า admittance of the Warburg element (Y_o) ที่สูง ส่งผลให้ค่า impedance นั้นต่ำในทุกช่วงความถี่ ส่วนในชิ้นงาน A และ B นั้น ค่า R_c ที่สูงและค่า Y_o ที่ต่ำ ส่งผลให้ absolute impedance มีค่าสูง ค่า capacitance ซึ่งเกี่ยวข้องกับ electrical double layer มีความคล้ายกันในแต่ละกลุ่มชิ้นงาน ยกเว้นกลุ่ม C ซึ่งมีค่า capacitance สูงกว่ากลุ่มอื่นประมาณสามเท่า ส่งผลให้ impedance มีค่าลดลง

หลังจากผ่านไป 24 ชั่วโมง R_s ยังคงค่าใกล้เคียงกับกรณี 1 ชั่วโมง แสดงถึงการที่สารละลายไม่มีการเปลี่ยนแปลง ค่า double layer capacitance ของทุกกลุ่มชั้นงานได้ลดลงไป ส่งผลให้ circuit element นี้มีผลต่อความต้านทานการกัดกร่อนมากขึ้น ทั้งนี้ขณะแช่ชิ้นงาน double layer อาจเปลี่ยนแปลงไปโดยมีการสร้าง pseudo-passive layer อย่างไรก็ตาม เนื่องจากค่า impedance magnitudes ได้ลดต่ำลง แสดงว่าการเพิ่มขึ้นของ double layer impedance นั้นไม่สำคัญเท่ากับการเปลี่ยนไปของ R_c (ลดลง) and Y_o (เพิ่มขึ้น) ซึ่งส่งผลให้ชิ้นงาน A, B และ D มี corrosion rate สูงขึ้น ในทางกลับกันการลดลงของ capacitance และการเพิ่มขึ้นของ R_c ที่คานกันส่งผลให้ค่า impedance ของชิ้นงาน C ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และเมื่อเทียบกับทุกกลุ่มแล้ว ชิ้นงานกลุ่ม A มีการลดลงของ impedance มากที่สุด ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนมีค่าต่ำที่สุด

4) ผลของลักษณะผิวซุบที่มีต่อการกัดกร่อน

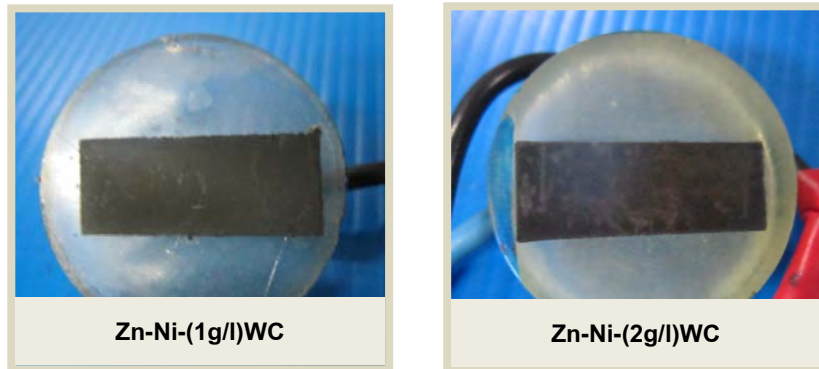
เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงาน A และ B แล้ว สามารถกล่าวได้ว่าความต้านทานการกัดกร่อนมีค่าสูงขึ้นเมื่อ Ni content เพิ่มสูงขึ้น และ/หรือ grain size มีค่าลดลง การพัฒนาของความต้านทานการกัดกร่อนเกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของ charge transfer resistance และการลดลงของการละลายของ corrosion products จากผิววัสดุ อีกทั้งชิ้นงานที่มีผลึกเกรนขนาดเล็กเกิด pseudo-passive films ได้ง่าย ส่งผลให้มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดี

γ phase ที่มี pyramidal texture ที่พบในชิ้นงาน C มีสมบัติต้านการกัดกร่อนที่ต่ำกว่า nodular (330) texture ซึ่งอาจเป็นเพราะ binding energy ของอะตอมมีค่าต่ำใน non-closed pack crystallographic configuration ใน pyramidal texture อย่างไรก็ตามเมื่อแช่ชิ้นงานไว้เป็นเวลานาน การพัฒนาของ charge transfer resistance ได้เกิดขึ้นส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนของ γ phase ที่มี pyramidal texture มีค่าค่อนข้างคงที่ ไม่ลดต่ำลงไปมากนัก ทั้งนี้อาจเกิดจาก surface morphology ที่ขรุขระและมีพื้นผิวที่มากที่เอื้อต่อการเกิด pseudo-passive film

ลักษณะของชิ้นงาน B และ D มีความใกล้เคียงกันไม่ว่าจะทางด้าน nickel content, phase composition หรือ grain size อย่างไรก็ตามก็ได้ชี้ว่า ชิ้นงาน B มีสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่าชิ้นงาน D ซึ่งอาจเกิดจากความแตกต่างของ distributions ของ crystallographic orientations ของผลึกเกรนที่พื้นผิว นอกจากนี้ชิ้นงาน D อาจมีความพรุนหรือตำหนิขนาดเล็กจากการผลิตด้วยกระแสไฟ anodic ความหนาแน่นสูง ส่งผลต่อการเกิดการกัดกร่อนเฉพาะจุด

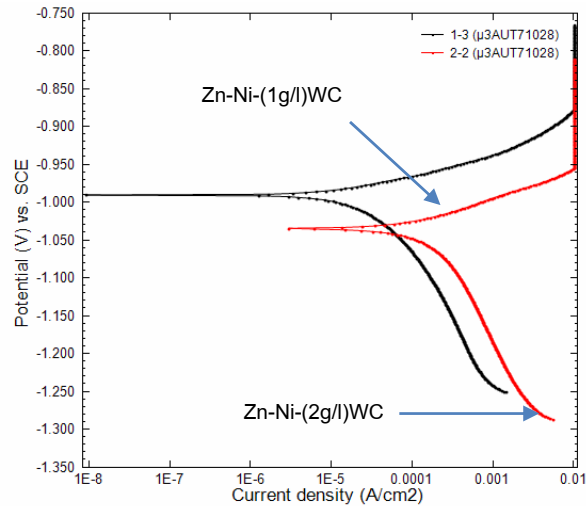
3.2 Zn-Ni-WC

จากการศึกษาแนวทางการผลิตและสมบัติการกัดกร่อนของ Zn-Ni พบว่า Zn-Ni ในกลุ่ม B มีโครงสร้างที่ดีและมีความต้านทานการกัดกร่อนที่โดดเด่นกว่าชิ้นงานในกลุ่มอื่น จึงได้ถูกเลือกใช้ในการศึกษาการผลิตและสมบัติการกัดกร่อนของ Zn-Ni-WC



รูปที่ 5 ชิ้นงาน Zn-Ni-(1g/l)WC และ Zn-Ni-(2g/l)WC หลังการชุบเคลือบ

จากการศึกษาพบว่า Zn-Ni-WC สามารถผลิตขึ้นได้ด้วยกระบวนการ Co-electrodeposition โดยมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงกลับ และไม่จำเป็นต้องใช้ dispersant เพื่อช่วยในการกระจายตัวและลอยตัวของผง WC ในสารละลายแต่อย่างไร ดังตัวอย่างชิ้นงานที่แสดงในรูปที่ 5 ซึ่งแสดงลักษณะของชิ้นงาน Zn-Ni-(1g/l)WC และ Zn-Ni-(2g/l)WC หลังการชุบเคลือบ ซึ่งมีการผสมผง WC ในปริมาณ 1g/l และ 2g/l ในสารละลาย electrolyte ของ Zn-Ni ตามลำดับ เห็นได้ว่า WC ได้ผสมร่วมกับอัลลอยโลหะบนพื้นผิวรองรับอย่างค่อนข้างสม่ำเสมอ ทั้งนี้ตัวแปรในกระบวนการที่พบว่ามีผลสำคัญได้แก่ อัตราเร็วในการกวนสารละลาย ซึ่งได้มีการกำหนดอัตราเร็วในการกวนสารละลายโดยใช้แท่ง magnetic stirrer ไว้ที่ประมาณ 300 rpm



รูปที่ 6 กราฟ polarization ของชิ้นงาน Zn-Ni-(1g/l)WC และ Zn-Ni-(2g/l)WC

ตารางที่ 4 สมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงาน Zn-Ni-WC

Zn-Ni-WC	E_{cor} (V)	I_{cor} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (Ω)	CR (mm/year)
1g/l WC	-0.990	11.9190	711.270	0.2771
2g/l WC	-1.034	120.86	112.910	2.8099

หลังการศึกษาการผลิตชิ้นงาน Zn-Ni-WC ได้ทำการทดสอบสมบัติการกัดกร่อนของชิ้นงาน Zn-Ni-(1g/l)WC และ Zn-Ni-(2g/l)WC ด้วยเทคนิค potentiodynamic polarization จากผลการทดลองซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 6 และ ตารางที่ 4 พบว่า Zn-Ni-(1g/l)WC มีความต้านทานการกัดกร่อนที่คล้ายคลึงกับ Zn-Ni อัลลอย ส่วน Zn-Ni-(2g/l)WC มีความต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำกว่า Zn-Ni อัลลอยค่อนข้างมาก ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่า ในการผลิต Co-electrodeposited Zn-Ni-WC นั้น การควบคุมปริมาณผง WC ให้เหมาะสมมีความสำคัญต่อการมีสมบัติการกัดกร่อนที่ดี หากมีการผสมผง WC ในปริมาณที่มากเกินไปอาจมีผลต่อการทำให้โครงสร้างจุลภาคของ Zn-Ni อัลลอยมีความ ไม่สม่ำเสมอ และอาจมีผลต่อสัดส่วน Zn-Ni ที่มาสะสมบนพื้นผิวขั้วเสตรท ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนลดลง

4. สรุปผล

จากการศึกษาวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของลักษณะของ Zn-Ni ที่ผลิตขึ้นด้วยวิธี reverse pulse electrodeposition และสมบัติการกัดกร่อนในสภาวะน้ำเกลือพบว่า ผิวเคลือบ nodular γ -phase Zn-Ni ที่มีเกรนขนาดเล็กระดับนาโนเมตรและมีนิกเกิลผสมในปริมาณที่สูง สามารถผลิตได้จากกระบวนการ reverse pulse ลักษณะของ Zn-Ni ที่เกิดขึ้นมีผลต่อ charge transfer resistance และการเกิดของ pseudo-passive films อันส่งผลต่อการมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีของวัสดุ การเพิ่มค่าความหนาแน่นกระแส anodic ให้สูงขึ้นส่งผลให้มีนิกเกิลผสมในผิวเคลือบในปริมาณที่สูงขึ้น และมีเกรน pyramidal ซึ่งมีความต้านทานการกัดกร่อนที่ไม่สูงนัก หากแต่มี corrosion stability ที่ดี อย่างไรก็ตาม ถ้ากระแสไฟ anodic มีค่าสูงจนเกินไปจะทำให้เกิดรูพรุนในชิ้นงาน

จากการศึกษาการผลิต Zn-Ni-WC พบว่า Zn-Ni-WC สามารถผลิตขึ้นได้ด้วยกระบวนการ Co-electrodeposition โดยมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบช่วงกลับ และไม่จำเป็นต้องใช้ dispersant เพื่อช่วยในการกระจายตัวและลอยตัวของผง WC ในสารละลาย โดย WC ได้ผสมร่วมกับอัลลอยโลหะบนพื้นผิวรองรับอย่างค่อนข้างสม่ำเสมอ ทั้งนี้ตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการนี้ได้แก่ อัตราเร็วในการกวนสารละลาย ทั้งนี้หากมีการผสมผง WC ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ให้ความต้านทานการกัดกร่อนลดลงเมื่อเทียบกับ Zn-Ni อัลลอย ดังนั้น การผลิต Zn-Ni-WC ด้วยกระบวนการ Co-electrodeposition เพื่อให้ได้ประโยชน์ในแง่สมบัติเชิงกลเช่น ความแข็งและความต้านทาน การสึกหรอ จำเป็นต้องมีการควบคุมปริมาณของ WC เพื่อให้ได้มาซึ่งสมบัติต้านทานการกัดกร่อนที่ดีด้วยเช่นกัน

5. เอกสารอ้างอิง

1. ข้อมูลจากสถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย ปี พ.ศ.2549
2. S. C. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings," *Materials Science and Engineering R*, vol. 45, pp. 1-88, 2004.
3. C. T. J. Low, R. G. A. Wills, and F. C. Walsh, "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 371-83, 2006.
4. V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, A. Agarwal, and S. Seal, "Challenges and advances in nanocomposite processing techniques," *Materials Science and Engineering R*, vol. 54, pp. 121-285, 2006.
5. M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 427-556, 2006.
6. T. G. Nieh and J. Wadsworth, "Hall-Petch relation in nanocrystalline solids," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 25, pp. 955-8, 1991.
7. D. Zander and U. Koster, "Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 375-377, pp. 53-9, 2004.
8. O. Younes and E. Gileadi, "Electroplating of Ni/W alloys," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 149, pp. C100-C111, 2002.
9. A. J. Detor and C. A. Schuh, "Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 371-9, 2007.
10. Y. Wu, D. Chang, D. Kim, and S. C. Kwon, "Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 173, pp. 259-64, 2003.
11. Weissmuller, W. Krauss, T. Haubold, R. Birringer, and H. Gleiter, "Atomic structure and thermal stability of nanostructured Y-Fe alloys," *Nanostructured Materials*, vol. 1, pp. 439-47, 1992.
12. F. Liu and R. Kirchheim, "Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation," *Journal of Crystal Growth*, vol. 264, pp. 385-91, 2004.
13. A. M. Alfantazi, J. Page, and U. Erb, "Pulse plating of Zn-Ni alloy coatings," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, pp. 1225-34, 1996.

14. A. M. Alfantazi and U. Erb, "Microhardness and thermal stability of pulse-plated Zn-Ni alloy coatings," *Materials Science and Engineering A*, vol. 212, pp. 123-9, 1996.
15. G. Y. Li, J. S. Lian, L. Y. Niu, and Z. H. Jiang, "Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath," *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, pp. 59-67, 2005.
16. T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher, and K. Ehrlich, "Formation of ductile amorphous and nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition," *Plating and Surface Finishing*, vol. 87, pp. 148-52, 2000.
17. C. A. Schuh, T. G. Nieh, and H. Iwasaki, "The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 431-43, 2003.
18. A. Lozano-Morales and E. J. Podlaha, "The effect of Al₂O₃ nanopowder on Cu electrodeposition," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 151, pp. C478-C483, 2004.
19. E. J. Podlaha, "Selective electrodeposition of nanoparticulates into metal matrices," *Nano letters*, vol. 1, pp. 413-6, 2001.
20. K. Kondo, A. Ohgishi, and Z. Tanaka, "Electrodeposition of Zn-SiO₂ composite," *Journal of the electrochemical society*, vol. 147, pp. 2611-13, 2000.
21. F. Wunsche, A. Bund, and W. Plieth, "Investigations on the electrochemical preparation of gold-nanoparticle composites," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 8, pp. 209-13, 2004.
22. M. Surender, R. Balasubramaniam, and B. Basu, "Electrochemical behavior of electrodeposited Ni-WC composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, pp. 93-97, 2004.
23. A. Moller and H. Hahn, "Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni/ZrO₂ composite coating," *Nanostructured Materials*, vol. 12, p. 259, 1999.
24. J. Steinbach and H. Ferkel, "Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed DC electroplating," *Scripta Materialia*, vol. 44, pp. 1813-16, 2001.
25. P. M. Vereecken, I. Shao, and P. C. Searson, "Particle codeposition in nanocomposite films," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 2572-75, 2000.
26. C. B. Wang, D. L. Wang, W. X. Chen, and Y. Y. Wang, "Tribological properties of nanostructured WC/CoNi and WC/CoNiP coatings produced by electro-deposition," *Wear*, vol. 253, pp. 563-71, q 2002.

27. M. Benballa, L. Nils, M. Sarret, and C. Muller, "Zinc-nickel codeposition in ammonium baths," *Surface and Coatings Technology*, vol. 123, pp. 55-61, 2000.
28. I. Brooks and U. Erb, "Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline γ -phase Zn-Ni alloys," *Scripta Materialia*, vol. 44, pp. 853-8, 2001.
29. S. O. Pagotto, C. M. A. Freire, and M. Ballester, "Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp. 10-13, 1999.
30. H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmadi, and J. Manzoori, "Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current," *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, pp. 278-83, 2001.
31. P. C. Tulio, S. E. B. Rodrigues, and I. A. Carlos, "The influence of SiC and Al₂O₃ micrometric particles on the electrodeposition of ZnNi films and the obtainment of ZnNi-SiC and ZnNi-Al₂O₃ electrocomposite coatings from slightly acidic solutions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, 1, pp. 91-99, 2007.
32. H. Y. Zheng and M. Z. An, "Electrodeposition of Zn-Ni-Al₂O₃ nanocomposite coatings under ultrasound conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 254, 6, pp. 1644-50, 2008.
33. J.Y. Fei and G.D. Wilcox, "Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 50(13), pp. 2693-2698, 2005.
34. O. Hammami, L. Dhouibi, and E. Triki, [Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution](#). *Surface and Coatings Technology*, 203(19), pp. 2863-2870, 2009.
35. M.A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, and L. Maldonado, *An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn-alloy coatings in alkaline solutions*. [Electrochimica Acta](#), 42(2), pp. 255-260, 1997.
36. T.V. Byk, T.V. Gaevskaia, and L.S. Tsybul'skaia, *Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings*. *Surface and Coatings Technology*, 202, pp. 5817-5823, 2008.
37. N. Boshkov, [Galvanic Zn-Mn alloys—electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability](#). *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), pp. 217-226, 2003.

Output

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ - อยู่ระหว่างการพิจารณาตีพิมพ์ของวารสาร
Y. Boonyongmaneerat, K. Saengkiattiyut, S. Saenapitak, and S. Sangsuk,
“Corrosion Behavior of Reverse Pulse Electrodeposited Zn-Ni Alloys in Saline Environment.”
(ได้แนบ Manuscript มาในส่วนท้ายของรายงานนี้)

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ได้มีการนำความรู้จากผลงานวิจัยไปใช้ในการเรียนการสอนนิสิตและนักศึกษา ทำให้ผู้ที่ได้รับความรู้ทราบถึงหลักการและกระบวนการผลิตโลหะชุบเคลือบ ตลอดจนเข้าใจถึงแนวทางการพัฒนาวัสดุ ในอนาคตผู้วิจัยคาดว่าจะนำองค์ความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ต่อยอดเป็นงานวิจัยเชิงประยุกต์เพื่อพัฒนาผลิตภัณฑ์โลหะชุบเคลือบที่เป็นประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ เพื่อประโยชน์ต่อภาคอุตสาหกรรมโดยตรงต่อไป

Corrosion Behavior of Reverse Pulse Electrodeposited Zn-Ni in Saline Environment

Yuttanant Boonyongmaneerat*, Kanokwan Saengkiettiyut,

Sawalee Saenapitak, Supin Sangsuk

Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University,

Bangkok, 10330 Thailand

*corresponding author: yuttanant.b@chula.ac.th Tel +662 218 4243, Fax +662 611 7586

Abstract

The study investigates the relationship of the reverse pulse electrodeposited zinc-nickel (Zn-Ni) alloy coatings' characteristics and their corrosion behaviors in a saline environment, using in a concert the anodic polarization and electrochemical impedance analysis. The introduction of anodic pulsation gives deposits of more refined grain sizes and increased nickel contents, resulting in an improvement of the corrosion resistance. High anodic current densities employed in the reverse pulse electrodeposition however modulate crystallographic orientations of the grains, introduce porosity to the structure, and hence adversely affect the corrosion resistance of the coating deposits.

Keyword – Corrosion; metals and alloys; electrochemical impedance; potentiodynamic; microstructure

Introduction

Owing to their decent cathodic and barrier protective natures and moderate processing costs, electrodeposited zinc and zinc alloys are being employed as metallic coatings for numerous applications, ranging from automotive to electronic parts. Zinc alloys that comprise metals of the iron group, particularly zinc-nickel (Zn-Ni) with 8-14 wt.% Ni, have received high interest as they exhibit enhanced corrosion resistance over that of pure Zn, while their electrochemical potentials remain anodic to that of steels [1-

4]. This thus beneficially allows coatings and their underlined substrates to be utilized in harsher environments, improves service life, and enables a production of thinner coatings that offer better formability and weldability.

In the past decade, various electrodeposition techniques were developed to improve the fabrication of Zn-Ni alloy coatings. This includes a range of direct current electrodeposition processes, conducted with either acidic or alkaline plating baths, which have been explored to control Zn and Ni contents and corresponding phase structures in the coatings [5-9]. Pulse electrodeposition later received increasing interest as the technique provides homogeneous coatings with fine grains and limited amount of defects [10-12]. Recently, reverse pulse electrodeposition, whereby a current with cathodic and anodic pulse waveforms is periodically applied to the plating system, was investigated as an alternative route to produce Zn-Ni alloy coatings [13]. The use of single bath chemistry coupled with a series of pulsating parameters for tailoring a good range of compositions (11-100%Ni), phase structures, and morphology has proved the technique useful for tailoring the alloys' characteristics.

Although the fabrication processes of Zn-Ni alloy coatings have been intensively examined, a systematic study that investigates the influence of the alloys' characteristics on their corrosion properties remain limited and sometimes unclear. M.A. Pech-Canul et al. [3] and R. Ramanauskas et al. [4] successively show that Zn-12%Ni withstands red rust formation almost 2 times better than pure Zn under a salt spray environment, and exhibit 6 times lower corrosion current density in a chloride solution. The work by E. Beltowska-Lehman et al. [5] shows that the corrosion resistance of Zn-Ni alloys is generally improved with increasing Ni contents (2-17%). The authors however also note

that a comparable level of corrosion resistance is evidenced in the coatings of distinct Ni contents obtained from different electrolyte formulations. They suggest that not only the Ni content, but phase compositions also influence the alloys' corrosion properties. These arguments and observations are also echoed in the studies by T.V. Byk et al. [7] and M. Gavrila et al. [14]. On the contrary, however, O. Hammami et al. [15] show that the polarization resistance of Zn-Ni coatings reduces with an increase of Ni content from 10% to 14%. As for pulsed Zn-Ni coating deposits, S.O. Pagotto et al. [10] explore the corrosion resistance of Zn-Ni coatings prepared by pulsed electrodeposition in comparison to the continuous current process, and find relatively low corrosion resistance in the pulsed Zn-Ni deposit, which exhibits fine-grain morphology.

In the present study, for the first time, we establish the relationship of the reverse pulse electrodeposited Zn-Ni alloy coatings' characteristics to their corrosion behaviors in a saline environment. This is achieved through polarization analysis and electrochemical impedance spectroscopy, coupled with analysis of the deposits' microstructure. In addition to gaining an understanding of the properties of the coatings fabricated by the reverse pulse electrodeposition method, the study is also aimed to shed lights on the mechanistic views of the effect of composition and microstructure on corrosion properties of Zn-Ni alloys.

Experimental

Zn-Ni alloy specimens were prepared by the reverse pulse electrodeposition technique using a plating bath with aqueous bath chemistry: 100 g/l ZnCl₂, 200 g/l NiCl₂·6H₂O, 40 g/l H₃BO₃, with pH of 3.5, and the temperature maintained at 35°C. A copper substrate (1.0x2.4 cm²), polished to a mirror-like finish and activated by 10% H₂SO₄, was a cathode and platinum was used as an anode. Periodic pulse current, consisting of forward peak current density (I_f) of 0.08 A/cm² and reverse peak current density (I_r) of 0, 0.04, 0.06, 0.08, or 0.1 A/cm², was applied to the electrodes using a pulse rectifier (Dynatronix, DUPR 10-3-6). The forward and reverse pulse durations (t_f and t_r) were controlled at 20 ms and 3 ms, respectively. The specimens are termed A, B, C, D, and E, as specified in Table 1. Phase composition, alloy contents, and surface morphology of the electrodeposits were characterized with x-ray diffractometry (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and scanning electron microscopy (SEM). For nanocrystalline deposits, their grain sizes were determined using the x-ray integral breadth method. The linear intercept method was employed to estimate the grain sizes of microcrystalline deposits.

The corrosion studies were executed using a μ Autolab/FRA2 potentiostat in aerated 3.5 wt.% NaCl solutions. A saturated calomel electrode (SCE) and platinum were used as reference and counter electrodes, respectively. The potentiodynamic polarization tests were conducted from -0.250 to 1.500 V (vs. SCE) about the open circuit potential at 1 mV/s scan rate. All samples were immersed in the saline solution for 1 hour prior to potentiodynamic testing for stabilization. The Tafel regions ± 50 mV with respect to the tip of the polarization curves were selected for the evaluation of E_{corr} and

i_{corr} by Tafel extrapolation. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed on the specimens that have been submerged in the saline solution for 1 hour and 24 hours, in the frequency range of 0.01 Hz to 100 KHz with 10 mV peak amplitude about the corrosion potentials. The equivalent circuit simulation program NOVA 1.7 was employed for EIS data analysis.

Results and Discussion

a. Alloys' characteristics

The five sets of Zn-Ni specimens (A, B, C, D, and E) were successfully fabricated with uniform morphology and compositions. The specimens are distinct by the nickel content, phase structure, and grain size, as summarized in Table 1. Figures 1(a)-(e) illustrate surface morphology of these specimens.

The specimens in set A which were prepared with non-reversing pulsation exhibits micron-sized grains with 11 wt.% Ni and a γ phase. Through the introduction of the anodic waveforms, the specimens of sets B, C, D, and E are characterized by nano-sized grains with Ni content in a 13-17% range. That the grain sizes of these specimens are lower than that of A should be owed to the re-nucleation of the deposits which is promoted under the reverse pulse electrodeposition mode [16]. In the specimens of sets B, C, D, and E, the γ phase remains the sole phase. The high Ni specimens (i.e., 17% in set C) however distinctively show pyramidal texture preference, whereas the other sets exhibit a typical nodular surface morphology having a preferential (330) crystallographic orientation. While the structure of most deposits is fairly compact, the specimens in set E

appear somewhat porous. The deposits' compositions and corresponding phase structures observed here are controlled mainly by dezincification and nickel dissolution upon reverse pulsing, as discussed in details in ref.[13].

b. Potentiodynamic polarization study

Figure 2(a) presents the polarization curves of the specimens in various sets. For the most parts, all specimens exhibit a similar shape of polarization curves, and no obvious passivation is detected. Table II summarizes the corrosion potential, corrosion current density, and corresponding corrosion rate of the deposits as deduced from the polarization tests. It can be observed that the corrosion potentials generally increase with Ni content. Specimen E, however, shows relatively high corrosion potential in spite of its low Ni content, suggesting the presence of interconnected porosity that may allow the electrolyte to permeate to the copper substrate. As shown in Table II, the determined corrosion rates are on the order of 0.1 mm/yr which appear comparable among the different groups, with the set-B specimen showing relatively high corrosion resistance.

Figure 2(b) shows a close-up picture of the polarization curves in the highly anodic region above -0.4 mV vs. SCE. It is evident that the curves exhibit peaks and valleys in this high potential region. The development of these features may be rationalized by the preferential zinc dissolution from the alloys which ultimately leads to the presence of a top layer enriched with Ni that acts as a barrier for further corrosion attack [10, 15]. Furthermore, it has been noted that in a 3.5% NaCl solution, zinc hydroxide chloride can be formed and serve as a pseudo-passive layer that provide an

inhibition effect for the deposits [3, 17, 18]. From Fig. 2(b), it can be observed that the inhibition effect is relatively more pronounced in set-B and set-C specimens, whereas at the other end, low polarization peaks are observed as expected in the porous set-E specimen.

To further understand the mechanistic view of the corrosion behaviors of the deposits and examine the evolution of the corrosion behaviors over time, the non-destructive EIS measurements were thus performed as discussed in the subsequent section. Owing to porosity, specimen E was omitted from the EIS measurement.

c. Electrochemical impedance measurements

Figures 3(a) and 3(b) present Bode plots of the specimens measured at the 1st and 24th hours, showing the magnitude of the impedance with respect to frequency. A similar shape of Bode plots is observed in all cases, with impedance monotonically decreases with an increase of frequency. The absolute impedance values of set-A and set-B specimens (Z^A and Z^B) appear relatively high, especially over the low and medium ranges of the frequency. After 24 hours of immersion, the EIS measurements give Bode plots with shapes conformed to those found at the 1st hour. The magnitude of the impedance however decreases, suggesting a decrease of corrosion resistance of the coatings over submersion time. Z^A in particular decreases markedly and becomes the lowest, whereas, Z^B remains relatively high. On the other hand, the impedance magnitude of specimen C (Z^C) is somewhat stable over time.

The corresponding Nyquist plots are shown in Figs. 4(a) and 4(b). These sets of data are analyzed for the equivalent circuit, which is found to compose of a capacitance (C) connected in parallel to a charge transfer resistance (R_c) and a diffusion control Warburg element (W). Additionally, the whole unit is connected in series with a solution resistance (R_s). The schematic view of this equivalent circuit is shown in the inset of Fig.4. The determined circuit parameters of the 4 sets of the coating specimens are presented in Table III.

At the 1st hour, the R_s values of all specimens are comparable and appear smaller than R_c , signifying the conductive nature of the saline solution and that the solution resistance does not control the corrosion. Instead, the charge transfer resistance and diffusion-control Warburg impedance dominates at high and low ranges of frequency, respectively. Relatively low values of R_c and relatively large magnitude of admittance of the Warburg element (Y_o) in set-C and set-D specimens contribute to their low impedance values at all ranges of frequency. Conversely, high R_c and low Y_o in set-A and set-B specimens contribute to their comparatively high absolute impedance values. The capacitance, which represents an electrical double layer on the interface between an electrode and its surrounding electrolyte, generally appears to be similar among the different groups of specimens at $\sim 20 \mu\text{F}$. The set-C specimen however shows about 3 times higher C than the others, leading to a reduction of its impedance magnitude.

Following 24 hours, the R_s 's remain approximately equivalent to that at the 1st hr suggesting that no significant change has occurred to the solution. The double layer capacitance values of all specimens reduce considerably, resulting in a more significant contribution to corrosion resistance by this circuit element. This suggests that over time

upon immersion, the specimens experience changes in their double layer characteristics, possibly attributed to a development of a pseudo-passive layer. Nevertheless, since the absolute impedance magnitudes of the specimens are evidently decreased, the increase of the double layer impedance appears not as important compared to the modulations of R_c and Y_o , which for the most parts are reduced and increased, respectively. This thus explains the increase of the corrosion rates over time as observed in specimens A, B, and D. On the other hand, despite an increase of Y_o , the large decrement of capacitance and a balanced increase of R_c lead to a minimal change of the impedance magnitude of set-C specimen over time. Compared to all sets of the specimens, with its lowest R_c and highest Y_o , set-A specimen thus shows the highest decrement of impedance, and correspondingly, relatively poor corrosion resistance.

d. Effects of deposits' characteristics on corrosion

From the polarization and EIS analysis coupled with the specimens' characterization, we may elucidate the corrosion behaviors of the reverse pulse-electrodeposited specimens as follows.

Comparing set-A and set-B specimens, we can deduce that the corrosion resistance is enhanced with the increase of Ni content (e.g., from 11% to 14%) and reduction of grain size, or predominantly by one of these parameters. The improved corrosion resistance is achieved through enhancement of the charge transfer resistance and retardation of diffusion of corrosion products away from the cathode's surfaces. As the results from the polarization study suggest, the specimens with refined grain size

facilitates the formation of the pseudo-passive films, which in turn could help enhance the corrosion resistance of the deposits.

Despite the high Ni content (17%), in the initial stage of corrosion, the γ phase with a pyramidal texture preference found in set-C specimen yields relatively low corrosion resistance, compared to a nodular (330) texture. This could be owed to the relatively low binding energy of atoms aligned in such non-closed pack crystallographic configuration. At prolonged time, however, a significant improvement of the charge transfer resistance is evidenced, rendering the corrosion resistance of the pyramidal deposits fairly stable over time. The rougher surface morphology and relatively high effective surface area of these deposits may promote a pseudo-passive film formation and retard the migration of corrosion products, and correspondingly help sustain their corrosion resistant performances.

The characteristics of the deposits from sets B and D are closely similar in terms of nickel content, phase composition, and grain size. Nevertheless, the set-B deposits exhibit better corrosion resistance than the set-D ones. This could be attributed to some distinction in the distributions of crystallographic orientations of their surface grains. Furthermore, since the set-D deposits were processed with relatively high anodic currents that preferentially oxidize zinc, and subsequently nickel, from the deposits, the presence of submicron-voids and defects, which could serve as local sites that promote corrosion reactions, can be expected on their surfaces.

Conclusion

The relationship between the reverse pulse electrodeposited Zn-Ni alloy coatings' characteristics and their corrosion behaviors in a saline environment has been established in the study. Deposits with refined nodular grains of γ -phase and increased nickel contents are obtained from the reverse pulse processing. Such materials characteristics affect the charge transfer resistance and facilitate a formation of the pseudo-passive films, leading to the enhancement of the corrosion resistance of the alloys. Further increase of anodic current density upon electrodeposition introduces higher nickel contents and pyramidal grains, which give rise to relatively low corrosion resistance with a higher level of stability of the deposits. Ultimately, a high anodic current density leads to a development of porous structure that does not effectively provide barrier protection to the underlined substrates.

Acknowledgement

The Thailand Research Fund financially supported this work under contract TRG5380017. The authors also acknowledges support from Chulalongkorn University under Special Task Force for Activating Research (STAR) project to the Metallic Surface Coating Technology for Corrosion Protection (MCTC) research group.

Reference

- [1] K.R. Baldwin, M.J. Robinson, and C.J.E. Smith, *Corrosion rate measurements of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings*. Corrosion Science, 1994. **36**(7): p. 1115-1131.
- [2] L. Anicai, M. Siteavu, and E. Grunwald, *Corrosion behaviour of zinc and zinc alloy depositions*. Corrosion Prevention and Control, 1992. **39**(4): p. 89-93.
- [3] M.A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, and L. Maldonado, *An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn-alloy coatings in alkaline solutions*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(2): p. 255-260
- [4] R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, and M.A. Pech-Canul,

- Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings.* Surface and Coatings Technology, 1997. **92**(1-2): p. 16-21.
- [5] E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, and C. Lupi, *Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate–acetate baths.* Surface and Coatings Technology, 2002. **151-152**: p. 444-448.
- [6] R. Rizwan, M. Mehmood, M. Imran, J. Ahmad, M. Aslam, and J.I. Akhter, *Deposition of nanocrystalline zinc-nickel alloys by DC plating in additive free chloride bath.* Materials Transactions, 2007. **48**(6): p. 1558-1565.
- [7] T.V. Byk, T.V. Gaevskaya, and L.S. Tsybulskaya, *Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings.* Surface and Coatings Technology, 2008. **202**: p. 5817-5823.
- [8] A. Conde, M.A. Arenas, and J.J. de Damborenea, *Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel.* Corrosion Science, 2011. **53**(4): p. 1489-1497.
- [9] S.H. Mosavat, M.E. Bahrololoom, and M.H. Shariat, *Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive.* Applied Surface Science, 2011. **257**(20): p. 8311-8316.
- [10] S.O. Pagotto Jr., C.M. de Alvarenga Freire, and M. Ballester, *Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes.* Surface and Coatings Technology, 1999. **122**(1): p. 10-13.
- [11] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmandi, and J. Manzoori, *Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current.* Surface and Coatings Technology, 2001. **140**: p. 278-283.
- [12] Y.F. Jiang, L.F. Liu, C.Q. Zhai, Y.P. Zhu, and W.J. Ding, *Corrosion behavior of pulse-plated Zn-Ni alloy coatings on AZ91 magnesium alloy in alkaline solutions.* Thin Solid Films, 2005. **484**(1-2): p. 232-237.
- [13] Y. Boonyongmaneerat, S. Saenapitak, and K. Saenglietiyut, *Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath.* Journal of Alloys and Compounds, 2009. **487**(1-2): p. 479-482.

- [14] M. Gavrilă, J. P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, and J. M. Cuntz, *Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel*. Surface and Coatings Technology, 2000. **123**(2-3): p. 164-172
- [15] O. Hammami, L. Dhouibi, and E. Triki, *Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(19): p. 2863-2870
- [16] J.Y. Fei and G.D. Wilcox, *Electrodeposition of Zn-Co alloys with pulse containing reverse current*, 2005. **50**(13): p. 2693-2698.
- [17] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade and P. Berçot, *Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition*. Journal of Applied Electrochemistry, 2009. **37**(2): p. 283-289.
- [18] N. Boshkov, *Galvanic Zn–Mn alloys—electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability*. Surface and Coatings Technology, 2003. **172**(2-3): 217-226.

Table and Figure Captions

Table I – The characteristics of the Zn-Ni alloy deposits processed with various reverse pulse current densities (I_r)

Table II – The corrosion potentials (E_{corr}), corrosion current densities (I_{corr}), and corrosion rates (CR) as determined from the potentiodynamic polarization study.

Table III – The values of EIS equivalent circuit parameters of sets A-D coating specimens after being submerged in 3.5% NaCl solutions for 1 hr and 24 hrs.

Figs.1(a)-(e) – Surface morphology of the electrodeposited Zn-Ni alloys of sets A-E, processed with $I_f = 0.08 \text{ A/cm}^2$ and $I_r =$ (a) 0, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, and (e) 0.1 A/cm^2 , respectively.

Fig.2(a)-(b) – Potentiodynamic curves of the Zn-Ni alloy coatings of sets A-E in (a) the equilibrium corrosion potential vicinity and in (b) the highly anodic region.

Figs.3(a)-(b) – Bode lots of the Zn-Ni alloy coatings of sets A-D after being submerged in 3.5% NaCl solutions for 1 hr and 24 hrs.

Figs.4(a)-(b) – Nyquist responses of the Zn-Ni alloy coatings of sets A-D after being submerged in a 3.5% NaCl solution for 1 hr and 24 hrs.

Set	I_r [A/cm^2]	Ni [wt.%]	Phase	Grain size
A	0	11	γ (330)	13 μm
B	0.04	14	γ (330)	25 nm
C	0.06	17	γ (222)(330)(600)	23 nm
D	0.08	14	γ (330)	26 nm
E	0.1	13	γ (330)(600)	22 nm

Set	E_{corr} [mV(SCE)]	I_{corr} [$\mu A/cm^2$]	CR [mm/yr]
A	-1035	8.0	0.11
B	-908	6.0	0.08
C	-860	8.9	0.12
D	-1014	7.3	0.10
E	-671	7.7	0.11

Set	1st hour				24th hour			
	R_s [Ω]	R_c [Ω]	C [μF]	Y_o [mMho]	R_s [Ω]	R_c [Ω]	C [μF]	Y_o [mMho]
A	3.97	39.89	23.30	0.0091	2.91	15.25	0.006	0.055
B	3.83	70.75	13.34	0.0166	4.00	42.17	0.005	0.032
C	3.96	25.11	62.28	0.0359	4.00	42.04	0.011	0.062
D	4.07	23.76	29.07	0.0250	3.10	22.56	0.009	0.033

