فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۸، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۸

تاثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-TiO_2-ZrO_2$

حسین خداوردی‌لو، هادی ابراهیمی‌فر*

بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

پوشش کامپوزیتی، زیرکونیا، تیتانیا، میکروساختار، پلاریزاسیون

چکیده:

پوشش‌های کامپوزیتی با زمینه نیکل و ذرات تقویت کننده سرامیکی توانایی بالایی در بهبود خواص سطح مانند افزایش مقاومت به خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P به همراه ذرات سرامیکی ZrO_2 و TiO_2 بر روی زیرلایه‌ی فولادی AISI 316 بوسیله آبکاری با روش جریان مستقیم نشست داده شد و تاثیر دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mA/cm^2 بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی میکروساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی NaCl ٪ ۳/۵ استفاده شد. نتایج SEM و انالیز EDX نشان داد که پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان $40mA/cm^2$ بیشترین پیوستگی را داشته و بالاترین مقدار نشست ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم مربوط به این دانسیته جریان است. همچنین نتایج پلاریزاسیون نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ (R_P=12.3030 MΩ) بیشتر از پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان‌های ۲۰ (R_P=12.1950 KΩ)، ۳۰ (R_P=22.2710 KΩ) و $50\ mA/cm^2$ (R_P=8.34020 KΩ) است. در دانسیته جریان‌های کمتر و بیشتر از $40mA/cm^2$ پوشش پیوسته و یکنواخت نبود.

۱- مقدمه

از فولاد در تمام صنایع به صورت گوناگون استفاده می‌شود و طول عمر واحدهای صنعتی تا حد زیادی به خواص این فولادها بستگی دارد. پوشش دادن از روش‌های تکمیلی سطح است که به منظورهای مختلفی از جمله بهبود مقاومت در برابر خوردگی، اکسیداسیون، سایش و... بر روی سطوح اعمال می‌شود و هزینه تولید قطعات را با توجه به عمر نهایی آنها کاهش می‌دهد. یکی از روش‌های تولید پوشش‌های کامپوزیتی استفاده از روش آبکاری الکتریکی است. آبکاری الکتریکی فرآیندی است که در آن با استفاده از جریان الکتریکی لایه نازکی از یک فلز روی سطح فلزی

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

دیگر رسوب داده می‌شود. جریان الکتریکی و عوامل احیا کننده که در این فرآیند مصرف می‌شوند ارزان هستند. این امر توجیه اقتصادی خوبی برای توسعه این روش دارد. آبکاری الکتریکی یکی از تکنیک‌های مقرون به صرفه و عملی برای تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی است. آبکاری الکتریکی یک راه نسبتا آسان و ارزان برای رسوب فیلم‌های نازک و ضخیم روی سطوح رسانا بدون آسیب زیرلایه‌ها است [۱و ۲].

با توجه به اینکه در پوشش‌های کامپوزیتی خواص فاز زمینه و ذرات سرامیکی با هم ترکیب می‌شوند، خواص ویژه از قبیل استحکام خوب در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین حاصل می‌شود. اگر چه ممکن است ذرات منجر به ترک یا خلل و فرج و یا تنش‌های درونی مخصوصا در فصل مشترک لایه/زیرلایه و در نتیجه منجر به خوردگی تنشی و موضعی و تردی پوشش شوند اما به بهینه سازی پارامترهای فرایند می‌توان این عیوب را کاهش داد[۳]. آبکاری الکتریکی ذرات سخت سرامیکی در زمینه فلزی دارای مزایایی از قبیل دمای کاری پایین، هزینه کم و ایجاد پوشش‌هایی با خواص مختلف با تغییر شرایط الکتروشیمیایی می‌باشد. ذرات سخت سرامیکی باعث تقویت خواص مکانیکی، تریبولوژیکی، خوردگی و اکسیداسیون پوشش می‌شوند [۴ و ۵]. اخیرا تلاش‌های زیادی در ساخت پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی با استفاده از ذرات سرامیکی مانند Al_2O_3، TiO، SiC، ZrO_2 و... به لحاظ تکنولوژیکی به منظور افزایش خواص این پوشش‌ها انجام شده است، با این حال آگلومره شدن ذرات بسیار ریز سرامیکی به دلیل سطح انرژی بالای ذرات نمی‌تواند به طور کامل برطرف شود [۶ و ۷].

حساسیت ریزساختار و خواص نهایی پوشش به پارامترهای زیادی وابسته است. عواملی از جمله میزان غلظت ذرات در حمام آبکاری، دانسیته جریان اعمالی و pH محلول آبکاری بر روی مقدار نشست ذرات در پوشش، مورفولوژی و خواص مکانیکی پوشش تاثیر می‌گذارند [۸ و ۹]. پوشش‌های Ni-P برای چندین دهه با توجه به خواص منحصر به فرد خود از قبیل استحکام بالا، مقاومت به سایش خوب، مقاومت در برابر خوردگی مطلوب و خواص مغناطیسی خاص مورد بررسی قرار گرفته و به طور گسترده در دستگاه‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند [۱۰ و ۱۱].

اخیرا زیرکونیا و تیتانیا نیز به عنوان یک ماده‌ی سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲۰-۱۲]. مطالعه‌ای که توسط گی و همکارانش در مورد رفتار تریبولوژیکی پوشش نیکل‌فسفر-زیرکونیا انجام گرفت کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا نسبت به پوشش نیکل- فسفر و بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد [۲۱]. همچنین همرسوبی ذرات زیرکونیا مطابق با گزارش سانگ موجب افزیش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل فسفر شده است [۲۲].

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم روی فولاد زنگ نزن آستینیتی کم کربن اعمال گردید و تاثیر دانسیته جریان‌های مختلف بر روی میکروساختار و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نـزن AISI 316L بـا ترکیـب شیمیایی داده شده در جدول ۱ اسـتفاده شـد. بـرای رسـوب پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2$ از فـولاد ذکـر شـده نمونـه‌هـایی بـا ابعـاد ۱۰mm×۱۰mm×۲mm بـه عنـوان زیرلایه کاتدی و از ورق نیکلی بـا خلـوص ۹۹,۹٪ بـا ابعـاد ۲۰mm×۲۰mm×۳mm به عنوان آند استفاده شد. عملیـات آماده سازی نمونه‌ها قبل از آبکاری به این صورت بود که در ابتدا نمونه‌های فولادی بـا سـنباده‌هـای ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند و عملیات چربـی گیـری بـا اسـتفاده از استون به مدت ۳ دقیقه در دستگاه التراسـونیک انجـام شـد. پس از خروج با آب مقطر شسته شدند و در مرحلـه آخـر بـه منظور فعال سازی سطح در محلول اسید فـسفریک ۸۵٪ بـا جریان $500\ mA/cm^2$ و به مدت ۳ دقیقـه الکتـر و پـولیش شدند. سپس به مدت یک دقیقه در محلول کلرایـد گذاشـته شدند. به منظور جلـوگیری از اکـسید شـدن سـطح زیرلایـه بلافاصله در محلول آبکاری قرار داده شدند. ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش در جدول ۲ آورده شده است.

ابتدا محلول به مدت ۴ ساعت توسـط همـزن مغناطیـسی و سـپس بـه مـدت ۱۰ دقیقـه توسـط دسـتگاه آلتراسـونیک مغناطیسی هم زده شد. زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۱۶ دقیقه و حجم حمام ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. فرآیند آبکاری در دانسیته جریان‌های مختلف انجام گردید. با توجه به گستردگی موضوع و تاثیر هـر کـدام از ایـن پارامترهـای ابکاری (pH، دما و زمان و دانسیته جریان) بر خواص نهایی پوشش سعی شد هر کدام از این پارامترها جداگانـه بررسـی شوند. ابتدا با مروری بر منابع دامنه تغییرات هر چهار پارامتر pH، دما و زمان و دانسیته جریان تعیـین گردیـد. سـپس بـا استفاده از طراحی ازمایش تاثیر هر چهار فاکتور بر یکدیگر و کیفیت پوشش بررسی شد. در پایان بهترین پوشـش از نظـر کیفیت و خواص خوردگی انتخاب شد. پارامترهـای زمـان و دما کمترین تاثیر را بر میکروساختار و رفتار خوردگی داشتند. این دو پارامتر تنها بر روی ضخامت لایه رشـد یافتـه تـاثیر گذار بودند. البته این دو پارامتر در برخی از پوشش‌ها تاثیرات بیشتری دارند [۲۲]. سپس تاثیر دو پارامتر دانسیته جریـان و pH حول نقطه بهینه به طور جداگانـه بررسـی شـد. بعـد از انجام پوشش دهی الکترودهای کاری بـا آب دو بـار تقطیـر شسته شدند و سپس در هوا خشک شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶(Wt%)

Ni	Cr	Mn	Mo	C	Fe
10.8	16.5	1.85	2.14	0.06	balance

جدول ۲- ترکیب و شرایط حمام برای رسوب الکترو شیمیایی $Ni\text{-}P\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2$

Coating mixtures		Electrodeposition parameters/materials	
$NiSO_4.6H_2O$	240.00 g/L	Current density	20, 30, 40, 50 $mA.cm^{-2}$
$NiCl_2.6H_2O$	35.00 g/L	pH	4
H_3BO_3	30.00 g/L	Plating time	16 min
NaH_2PO_2	2.5 g/L	Plating temperature	60±5 °C
ZrO_2	10.00 g/L	Cathode	AISI 316 stainless steel
TiO_2	30.00 g/L	Anode	Nickel plate
Saccharin	1.00 g/L		
SDS	0.2 g/L		

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

بررسی مورفولورژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با $Ni\text{-}P\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2$ با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cam scan MV 2300) همراه با میکرو آنالیز (EDX) انجام شد.

برای بررسی رفتار خوردگی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات AutoLab مدل 302N استفاده شد. برای انجام ازمون از دستورالعمل استاندارد ASTM G3 استفاده شد و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول NaCl ۳/۵٪ جهت رسیدن به حالت پایدار، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها ثبت شد. منحنی‌های پلاریزاسیون نسبت به OCP و با سرعت $1\ mV.Sec^{-1}$ رسم شدند. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکترودکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع که همه پتانسیل‌های اندازه گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. برای تحلیل منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم افزارهای NOVA 1.11 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر دانسیته جریان بر ساختار و میزان نشست ذرات سرامیکی

برای بررسی تاثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و مورفولوژی پوشش $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ از دانسیته جریان‌های متفاوتی برای پوشش دهی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی کلی پوشش‌های ایجاد شده تحت دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و $50\ mA/cm^2$ را نشان می‌دهد. شکل ۱-الف نمونه‌ای را نشان می‌دهد که تحت دانسیته جریان $20\ mA/cm^2$ پوشش داده شده است. پوشش ایجاد شده غیر یکنواخت و در برخی از قسمت‌های آن حفره و ناپیوستگی‌هایی دیده می‌شود. همچنین ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور غیر یکنواخت بر روی سطح توضیع شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود دو کلونی بزرگ از این دو اکسید بر روی سطح تشکیل شده است. عدم توزیع یکنواخت این ذرات اکسیدی و اگلومره شدن انها در برخی از نقاط منجر به غیر یکنواختی خواص پوشش خواهد شد. همچنین پوشش ایجاد شده تحت این دانسیته جریان سطحی زبر را از خود نشان داد که این زبری به صورت چشمی نیز مشهود بود. زبری ایجاد شده ناشی از اگلومره شدن ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 بر روی سطح است. عدم توزیع یکنواخت این ذرات سطحی زبر را تولید کرد. زبری سطحی فیلم‌های آبکاری شده با چگالی جریان تغییر می‌کند. در واقع زبری سطح در چگالی جریان پایین بالا است و در چگالی جریان بالا کاهش پیدا می‌کند. رسوب نشانی‌با ولتاژ اضافی پایین (چگالی جریان پایین) فیلم‌هایی با ناهمواری‌های سطحی بزرگ تولید می‌کند. در صورتی که رسوب نشانی با ولتاژ اضافی بالا فیلم‌های با سطوح صاف ایجاد می‌کند (شکل ۱-ج و شکل ۱-د) [۲۶-۲۴]. در چگالی جریان‌های پایین تعداد تخلیه بار یون فلزی در واحد سطح یا در واحد زمان کم است. حتی در چگالی جریان‌های پایین تخلیه بار یونی فلزی به طور ترجیحی در برآمدگیها اتفاق خواهد افتاد و این برآمدگی‌ها رشد خواهند کرد و فیلم‌هایی با ناهمواری سطحی زیاد تولید خواهند کرد. در

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

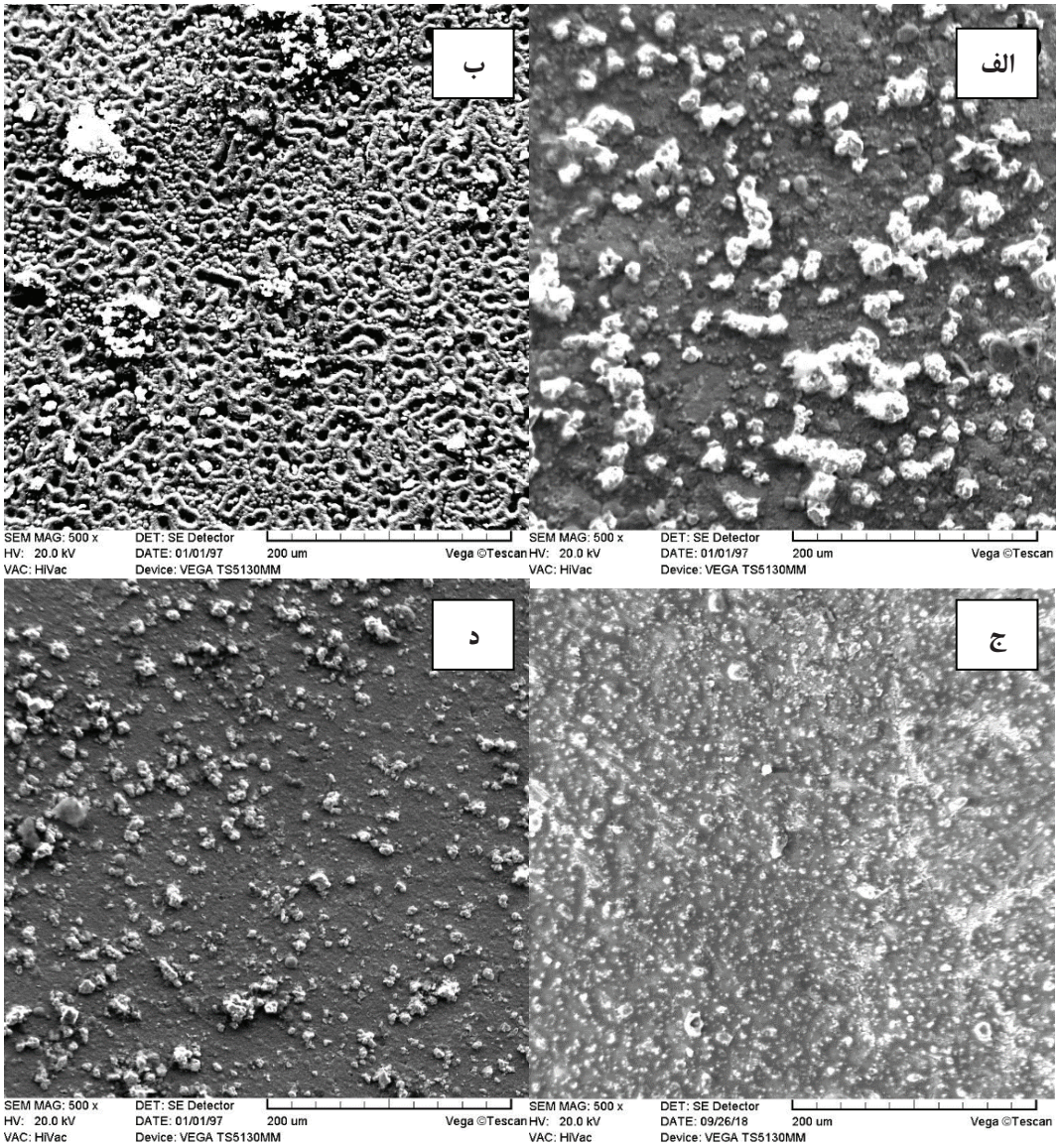
[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

دانسیته جریان‌های پایین به دلیل نرخ رسوب پایین برخی از قسمت‌های زمینه بدون پوشش است [۲۶]. در دانسیته جریان $20\ mA/cm^2$ به دلیل اینکه تعداد تخلیه بار بر روی سطح کم است سرعت رشد بیشتر از جوانه زنی بوده و این منجر به اگلومره شدن ذرات بر روی سطح شد. همچنین در این دانسیته جریان دافعه بین ذرات کمتر بوده و باز ارایی ذرات بر روی سطح کمتر بوده که منجر اگلومره شدن ذرات و تولید سطحی زبر خواهد شد. غیر یکنواختی پوشش در دانسیته جریان $30\ mA/cm^2$ (شکل ۱-ب) کمتر است. با افزایش تعداد تخلیه بار بر روی سطح سرعت جوانه زنی افزایش خواهد یافت و رسوب دانه ریز تر خواهد شد. همانگونه که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد در دانسیته جریان $30\ mA/cm^2$ نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان $20\ mA/cm^2$ یکنواخت تر بوده و توزیع ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 بر روی سطح نیز یکنواخت تر است ولی در عین حال در برخی مناطق ذرات سرامیکی بصورت آگلومره رسوب کرده‌اند. با افزایش دانسیته جریان به مقدار $40\ mA/cm^2$ پوشش یکنواخت‌تر شده است (شکل ۱-ج). در چگالی جریان بالا، چگالی بالایی از یون‌های فلزی (Ni^{+2}) بر روی سطح کاتد تخلیه بار می‌شوند. در دانسیته جریان بالا اگر ذرات باردار یکسان، نزدیکتر از یک فاصله بحرانی از یکدیگر قرار گیرند یکدیگر را دفع می‌کنند. تعداد زیادی از یون‌های فلزی و الکترون‌ها که در چگالی جریان‌های بالا تولید شده‌اند بر روی سطح مطابق با بزرگی نیروی دافعه‌شان مجدداً توزیع خواهند شد. این توزیع مجدد کاتیونی بر روی سطح زیر لایه باعث می‌شود تا مکان‌های تخلیه بار با یکنواختی بیشتری پخش شوند و در نتیجه سطح فیلم آبکاری شده صاف‌تر خواهد شد [۲۷]. همین موضوع باعث شد که توزیع یون‌های فلزی Ni^{+2} در رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ یکنواخت تر شود. همچنین افزایش تعداد مکان‌های جوانه زنی باعث شد که سرعت جوانه زنی بیشتر از سرعت رشد شده و توزیع ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 بر روی سطح نیز یکنواخت‌تر شود. همانگونه که مشاهده می‌شود اگلومره شدن ذرات در این رسوب نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان $20\ mA/cm^2$ و رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان $30\ mA/cm^2$ تقریبا ناچیز است.

در دانسیته جریان $50\ mA/cm^2$ پوشش غیر یکنواخت بوده (شکل ۱-د) و در برخی از قسمت‌های نمونه بدون پوشش بود. در دانسیته جریان‌های بالا حتی قابلیت بافری اسید بوریک به اندازه‌ای نیست که بتواند جلوی افزایش موضعی pH را بگیرد. افزایش موضعی pH باعث تشکیل ترکیبات ناخواسته خواهد شد. با افزایش دانسیته جریان هیدرولیز آب نیز اتفاق می‌افتد که منجر به افزایش غلظت OH^- در محلول الکترولیت شده و در نتیجه pH موضعی افزایش یافته و این موضوع باعث تسهیل تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی می‌شود [۲۸]. تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی مانع از رسوب Ni^{+2} می‌شود. همچنین بعد از پوشش دهی برخی از نقاط سطح دچار ترک و تورق شد. تشکیل ترک و تورق ناشی از تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی و ترکیبات ناخواسته است. این ترکیبات چسبندگی کمی بر روی زیر لایه داشته و باعث ایجاد ترک و تورق خواهند شد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]



شکل ۱- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ **در** $i=20\ mA/cm^2$ **(الف)،** $i=30\ mA/cm^2$ **(ب)،** $i=40\ mA/cm^2$ **(ج) و** $i=50\ mA/cm^2$ **(د)**

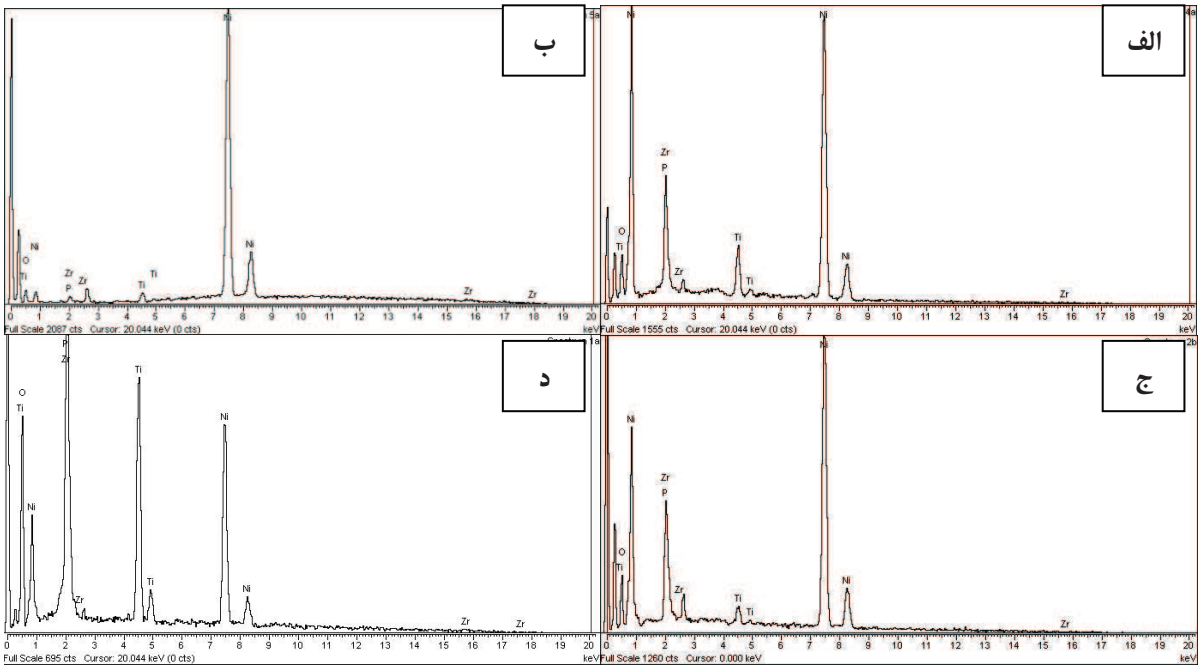
آنالیز EDX نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ اورده شده است. برای دقت بیشتر به جای گرفتن انالیز از یک نقطه، انالیز EDX از کل نمونه گرفته شد. در بزرگنمایی 100x کل نمونه زیر پرتو الکترونی قرار گرفت و انالیز کلی از سطح نمونه گرفته شد. همانگونه که مشاهده می‌شود در تمامی دانسیته جریان‌ها پیک‌های نیکل، تیتانیوم، زیرکونیوم، فسفر و اکسیژن مشاهده می‌شود. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، فسفر، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم را تایید می‌کند.

شکل ۳ تغییرات میزان نشست ذرات اکسیدی تیتانیا و زیرکونیا بر اثر تغییر دانسیته جریان را نشان می‌دهد. برای محاسبه درصد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم از

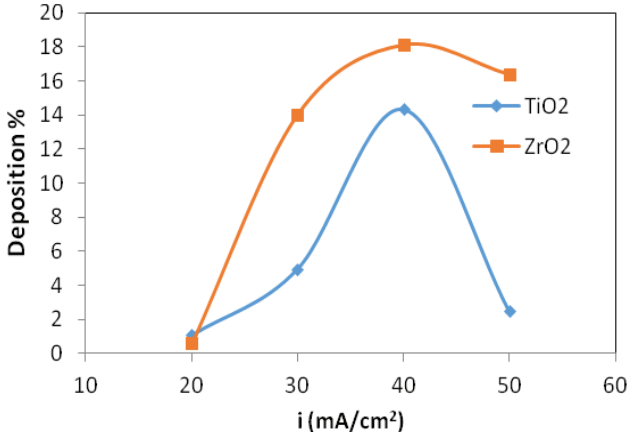
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

انالیز اتمی و عنصری استفاده شد. با توجه به انالیز عنصری (درصد وزنی) و انالیز اتمی (درصد اتمی) بدست امده از هر کدام از عناصر تیتانیوم و زیرکونیوم و اکسیژن، و گرفتن تناسب دو به یک (با توجه به درصد اتمی) بین عناصر تیتانیوم و اکسیژن/ و زیرکونیوم و اکسیژن و با توجه به جرم مولی ترکیبات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم، در صد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور جداگانه محاسبه شد.



شکل ۲- آنالیز EDX از پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ **در** $i=20\ mA/cm^2$ **(الف)،** $i=30\ mA/cm^2$ **(ب)،** $i=40\ mA/cm^2$ **(ج) و** $i=50\ mA/cm^2$ **(د)**



شکل ۳- تاثیر دانسیته جریان برروی میزان نشست ذرات TiO_2 **و** ZrO_2

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

همانطور که مشاهده می‌گردد رسوب ذرات در دانسیته جریان $40mA/cm^2$ بیشترین میزان را دارد و مقدار ذرات اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیم در پوشش به ترتیب به ۱۸/۳۱ و ۱۴/۳۶ درصد وزنی می‌رسد. بعد از آن با افزایش دانسیته جریان درصد نشست تیتانیا و زیرکونیا در پوشش کاهش می‌یابد.

دو مکانیزم برای تاثیر دانسیته جریان بر غلظت ذرات رسوب کرده در پوشش‌های کامپوزیتی گزارش شده است: ۱- گاگلیلمی پیشنهاد کرد که در مرحله اول ذرات به طور ضعیف روی کاتد بوسیله نیروی واندروالس جذب می‌شوند و در مرحله دوم ذرات به طور قوی روی کاتد بوسیله نیروی کلمبی جذب می‌شوند و در نهایت همراه با فلزات رسوب کرده دفن می‌شوند. ۲- کوروزاکی پیشنهاد کرد که در مرحله اول ذرات به لایه دوگانه هلمهولتز بوسیله تلاطم مکانیکی منتقل می‌شوند و در مرحله دوم ذرات در شیب پتانسیلی بالایی به سطح کاتد بوسیله نیروی الکتروفورتیک منتقل می‌شوند و در مرحله سوم ذرات روی سطح کاتد بوسیله نیروی کلمبی که بین ذرات و یون‌های جذب شده وجود دارد، جذب می‌شوند و بوسیله فلزات رسوب کرده دفن می‌شوند [۲۹].

با توجه به استفاده از همزن مغناطیسی برای ایجاد تلاطم و یکنواختی حمام، مکانیزم ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2-TiO_2 به نظریه کروزاکی نزدیکتر است. یعنی ابتدا ذرات ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 با استفاده از تلاطم مکانیکی به سطح کاتد نزدیک می شوند. با توجه به انتخاب pH مناسب و اثر pH بر پتانسیل زتا، بار ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 مثبت بوده و به لایه دوگانه هلمهولتز نزدیک می‌شوند. به دلیل تجمع ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 در نزدیک لایه هلمهولتز، غلظت این ذرات در نزدیکی این لایه افزایش یافته و برای کاهش غلظت ذارت به سمت کاتد حرکت می‌کنند. همزمان یون‌های Ni^{+2} به کاتد نزدیک شده و در انجا احیا می‌شوند. رشد زمینه فلزی باعث به دام انداختن و حبس ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 در زمینه فلزی خواهد شد. در دانسیته جریان پایین سرعت احیا و میزان احیا یون‌های Ni^{+2} کم بوده و به همین علت ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 تمایل به اگلومره شدن دارند.

با افزایش مقدار دانسیته جریان ($50mA/cm^2$) تمایل برای جذب ذرات پس از رسیدن به سطح کاتد افزایش می‌یابد. در دانسیته جریان‌های بالا چون احیای یون‌های نیکل تحت کنترل انتقال جرم بوده و حرکت یون‌های آزاد نیکل خیلی سریع‌تر از یون‌های نیکل محصور کننده ذرات است، از این رو یون‌های محصور کننده ذرات شانس کمتری برای رسیدن به سطح کاتد دارند. به عبارت دیگر یون‌های آزاد خیلی سریع‌تر به سطح کاتد می‌رسند و نشست می‌یابند و در نتیجه میزان هم‌رسوبی با افزایش جریان کاهش می‌یابد. دلیل دیگر کاهش نشست ذرات در دانسیته جریان‌های بالا ($50mA/cm^2$) این است که یون‌های مثبت نیکل به علت سرعت زیادی که دارند نمی‌توانند روی سطح ذرات قرار بگیرند. بنابراین ذرات با قدرت کمتری روی سطح کاتد جذب شده و چون نرخ رسیدن نانوذرات به سطح ذرات زیاد است ذراتی که با نیروی ضعیف به سطح کاتد چسبیده‌اند در اثر برخورد ذرات بعدی از سطح کاتد جدا می‌شوند [۳۰].

در دانسیته جریان‌های پایین ($20mA/cm^2$) نیروی الکتروفورتیک برای انتقال ذرات به سمت کاتد کاهش می‌یابد و در نتیجه ذرات کمتری به سطح کاتد می‌رسند.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

همچنین یون‌های نیکل که در آند حل می‌شوند به آهستگی حرکت می‌کنند. در نتیجه نیروی کلمبی بین آنیون‌های جذب شده بر روی سطح ذرات و کاتد ضعیف شده و سبب می‌شود تعداد ذرات احاطه شده توسط یون‌های مثبت نیکل به میزان کمتری به سمت کاتد حرکت کنند و این موضوع منجر به نشست کم نانوذرات در پوشش می‌شود [۳۱]. از طرف دیگر با کاهش نشست یون‌های نیکل فلزی، تمایل ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 به اگلومره شدن افزایش می‌یابد. با افزایش دانسیته جریان ($50 mA/cm^2$) هیدروژن بیشتری روی سطح کاتد آزاد می‌شود که نشست ذرات را سخت می‌کند و باعث ایجاد حفره درون پوشش می‌شود.

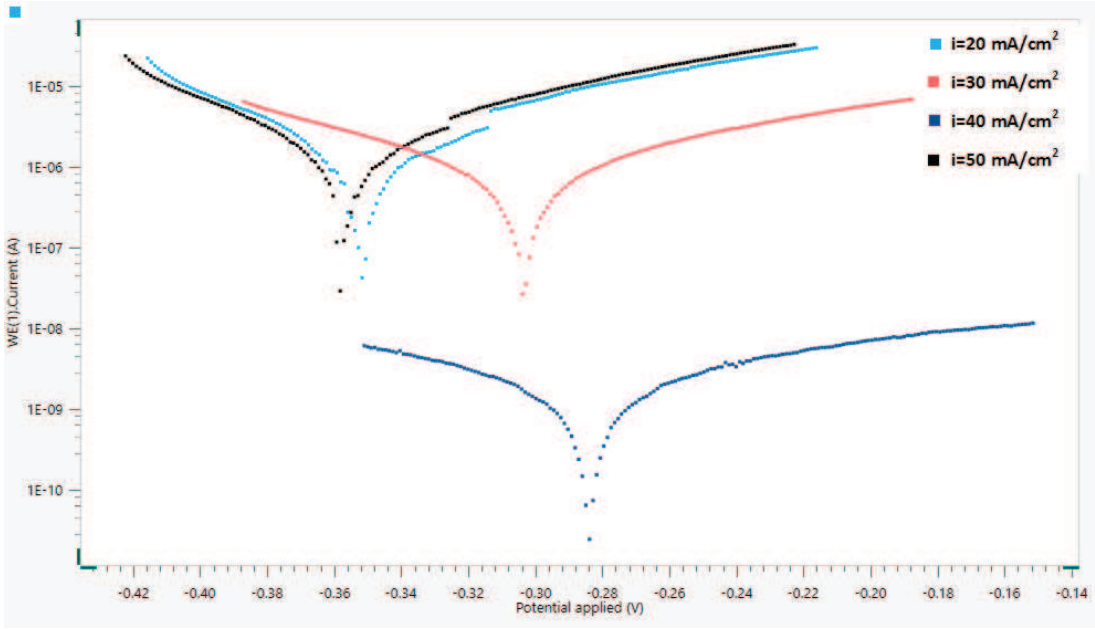
۳-۲- تاثیر دانسیته جریان بر رفتار خوردگی

در شکل ۴ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هرکدام از نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mA/cm^2 در محیط ۳/۵ ٪ NaCl نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار Nova بررسی و مقادیر شیب تافل آندی و کاتدی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد.

برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار Nova انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Geary (رابطه۱) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \qquad (۱$$

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_c و β_a به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آندی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است.



شکل ۴- منحنی‌های تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های مختلف

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

جدول۳ داده‌های حاصل از منحنی‌های تافل گرفته شده از نمونه‌های پوشش دار در جریان‌های مختلف را در محلول ۳/۵٪ NaCL نشان می‌دهد. با توجه به شکل۳ همانطور که مشاهده می‌شود در جریان‌های پایین‌تر از $40\ mA/cm^2$ به دلیل کاهش همرسوبی ذرات در پوشش و اگلومره شدن ذرات، پوشش ایجاد شده عملکرد مناسبی را در تست پلاریزاسیون از خود نشان نمی‌دهد. در دانسیته جریان‌های بالاتر از $40\ mA/cm^2$ با توجه مورفولوژی سطح که در شکل ۳ نشان داده شده است عدم توزیع یکنواخت ذرات و همرسوبی کمتر آنها باعث شده است تا پوشش عملکرد بهینه‌ای نداشته باشد و جریان خوردگی بالاتری نسبت به دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ دارد.

با توجه به داده‌های مستخرج از ازمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ از خود نشان داد. همانطور که از نتایج مشخص است مقاومت پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ (۱۲/۳۰۳۰ $M\Omega cm^2$) از نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $20\ mA/cm^2$ (۱۲/۱۹۵۰ $k\Omega cm^2$) و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $30\ mA/cm^2$ (۲۲/۲۷۱۰ $k\Omega cm^2$) و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $50\ mA/cm^2$ (۸/۳۴۰۲۰ $k\Omega cm^2$) بالاتر است که بیانگر کاهش میزان خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2-TiO_2 رسوب کرده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ است.

جدول ۳- داده‌های الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های تافل برای نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های مختلف

Current density (mA/cm^2)	20	30	40	50
I (nA/cm^2)	346.330	601.530	0.453	368.350
E (mV)	-351.170	-303.190	-283.960	-357.920
Rp ($k\Omega$ or $M\Omega.cm^2$)	12.1950 KΩ	22.2710 KΩ	12.3030 MΩ	8.34020 KΩ
Rate (mm/year)	0.0040243	0.0069897	0.00000526	0.0042802

دانسیته جریان خوردگی پارامتر دیگری است که رفتار خوردگی ماده را بیان می‌کند. با در نظر گرفتن این مطلب که افزایش مقدار ذرات سرامیکی در پوشش که با افزایش مقدار این ذرات در الکترولیت به دست می‌آید، بدلیل ایجاد مکانیزم جوانه زنی و رشد، سبب ریز شدن دانه‌ها در ساختار و افزایش مقدار مرزدانه در سیستم می‌شود. از آنجایی‌که مرزدانه منطقه‌ای پرانرژی و مناسب جهت فعالیت‌های الکتروشیمیایی است انتظار می‌رود که با افزایش سطح مرزدانه‌ها جریان خوردگی افزایش یابد. اما نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که دانسیته جریان پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO_2-ZrO_2 پوشش داده شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ کمترین مقدار را در بین نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر اینست که علاوه بر مکانیزم ذکر شده، بحث سینیتیک انجام واکنش‌ها مطرح است. به این صورت که با ایجاد لایه‌ی پسیو روی سطح فلز (پوشش) سیستم به شرایط پایدار رسیده و رسیدن به این شرایط پایدار

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

برای پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ سریع‌تر از پوشش نیکل اتفاق می‌افتد و این پدیده در پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}TiO_2\text{-}ZrO_2$ با افزایش درصد وزنی ذرات سرامیکی در پوشش تسریع میگردد. چون حضور مرزدانه‌های زیاد سرعت تشکیل لایه پسیو را افزایش می‌دهند [۳۲].

علاوه بر این پوشش ایجاد شده شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ کمترین میزان ناپیوستگی و ترک را داشت. هر چه میزان ترک‌ها و شکاف‌های پوشش کمتر باشد میزان دسترسی الکترولیت به زیرلایه کاهش یافته و در نتیجه مقاومت خوردگی بهتری حاصل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد ذرات سرامیکی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. حضور ذرات فاز سرامیکی مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل- فسفر را بهتر می‌کند. در پوشش‌های کامپوزیتی حضور ذرات سرامیکی مانند TiO_2 و ZrO_2 در ساختار پوشش از طریق تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی، تشکیل میکروسل های گالوانیک بین ذره و زمینه، انسداد مسیرهای خوردگی توسط ذرات اکسیدی و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۳۳].

۴- نتیجه‌گیری

- پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم در مقادیر متفاوت دانسیته جریان بر روی زیر لایه‌ی فولادی AISI 316L ایجاد شد.
- افزایش دانسیته جریان تا مقدار $40\ mA/cm^2$ باعث افزایش رسوب ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ شد. همچنین توزیع ذرات سرامیکی و یکنواختی پوشش با افزایش دانسیته جریان تا مقدار $40\ mA/cm^2$ بهبود پیدا کرد.
- پوشش ایجاد شده $Ni\text{-}P\text{-}ZrO_2\text{-}TiO_2$ در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- نتایج آزمون پلاریزاسیون در محلول NaCl ٪ ۳/۵ نشان داد که نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان $40\ mA/cm^2$ دارای بیشترین مقاومت خوردگی ($۱۲,۳۰۳۰\ M\Omega cm^2$) و کمترین دانسیته جریان خوردگی ($۰,۴۵۳۰\ nA/cm^2$) نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، و $50\ mA/cm^2$ است.

مراجع

[1] Borkar, T., Electrodeposition of nickel composite coatings, Mumbai India, 2010. p. 111.

[2] Pai, R.S., Nickel Electroplating using Shipley Megaposit SPR 220 Positive Resist as a Mold, 2011.

[3] Szczygiel, B. and M. Kolodziej, composite Ni/Al_2O_3 coating and their corrosion resistance, Electrochimica Acta, 2005. 50(20): p. 4188-4195.

[4] padhy, N., et al., corrosion performance of TiO_2 coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. Surface and Coating Technology, 2010. 204 (16-17): p. 2782-2788.

[5] Arunsunai Kumar, K., G. paruthimal Kalaignan, and V .S. Muralidharan, Direct and pulse current electrodeposition of $Ni\text{-}W\text{-}TiO_2$

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

[6] Tsuru, Y,. Foulkes, M.N., F.R., Effects of chloride, bromide and iodide ions on internal stress in films deposited during high speed nickel electroplating from a nickel sulfamate bath, Journal of Applied Electrochemistry, 2000. 30: p. 231-238.

[7] BARI, G. A. D., Modern Elecyroplating-Electroplating of nickel. 2010. p. 79-114.

[8] Ma, L., Zhou, K. C., Li, Z. Y., and Wei, Q. P., Electrodeposition of Ni-Co-Fe_2O_3 composite coatings , J. Cent . South Univ. Technol, 2010. 17: p. 708-714.

[9] Lin, Y.-C. and J.-G. Duh, Effect of surfactant on electrodeposited Ni–P layer as an under bump metallization. Journal of Alloys and Compounds, 2007. 439(1–2): p. 74-80.

[10] Bai A., Chuang P.Y. and Chang Hu C., "The corrosion behavior of Ni–P deposits with high phosphorous contents in brine media", Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, pp. 93-100, 200311-

[11] Elsener, B., Crobu, M., Scorciapino, M.A., Rossi. A. ''Electroless deposited Ni–P alloys: corrosion resistance mechanism'', Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 38, pp. 1053-1060, 2008.

[12] Gay, P. A., Bercot, P., & Pagetti, J. (2001). Electrodeposition and characterisation of Ag–ZrO2 electroplated coatings. Surface and Coatings Technology, 140(2), 147-154.

[13] Hou, F., W. Wang, and H. Guo, Effect of the dispersibility of ZrO2 nanoparticles in Ni–ZrO2 electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings. Applied Surface Science, 2006. 252(10): p. 3812-3817.

[14] Stankiewicz, A., Masalski, J., Szczygieł, B., ''Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO2, and Ni-W-P-ZrO2 coatings exposed to 3.5% NaCl solution'', Matrials Corrosion, Vol. 64, pp. 908-913, 2013.

[15] Wen, T.L., Lu, Z.Y. and Li, X.F., "Estimation of n-type conductivity of ZrO2", Solid State Ionics, Vol. 28-30, pp. 1592-1595, 1988.

[16] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala,"Process and properties of electroless Ni–Cu–P–ZrO2 nanocomposite coatings", Materials Research Bulletin, 47, 2012, pp. 635–645

[17] Parida, G., et al., Synthesis and characterization of Ni-TiO2 composite coatings by electro-co-deposition. Surface and Coatings Technology, 2011. 205(21-22): p. 4871-4879.

[18] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO2 composite coating for sintered NdFeB magnet, J. Alloys Compd. 482 (2009) 339–344.

[19] Li, Q., et al., Corrosionresistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO2 composite coating for sintered NdFeB magnet. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 482(1-2): p. 339-344.

[20] Huang, S., Y. Hu, and W. Pan, Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni–TiO2 nanocomposite coatings by electrodeposition. Surface and Coatings Technology, 2011. 205(13-14): p. 3872-3876.

[21] Gay, P. A., Limat, J. M., Steinmann, P. A., & Pagetti, J. (2007). Characterisation and mechanical properties of electroless NiP–ZrO2 coatings. Surface and Coatings Technology, 202(4-7), 1167-1171.

[22] Song, Y.W., Shan, D.Y., Han E.H., ''High corrosion resistance of electroles composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys '', ElectrochimicaActa, Vol. 53, pp. 2135-2143, 2008.

[23] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi "Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of nanocomposite coatings. Ceramics International, 2013. 39(3): p. 2827-2834.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]

Mn-Co coatings on Crofer 22 APU ferritic stainless steel", Bulletin of materials science, 2017, 40, pp. 1273–1283.

[24] Ohno, & S. Haruyama, Electrodeposition of compound semiconductor, J. Jpn Inst. Metals, 1991, 30, P.735.

[25] K. Inoue, T. Nakata, T. Watanabe, Surface morphology and crystallographic orientation of electrodeposited iron films, Mater. Transact. Jap. Inst. Metals, 2002, 43, P.1318.

[26] R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives, Electrochim. Acta, 1994, 38, P.1091.

[27] T. Watanabe, Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, First Edition, Elsevier, 2004.

[28] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson and X. Liu, DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, J. power sources, 2008, 177, P.376.

[29] Kim, S. K., Yoo, H. J. (1998). Formation of bilayer Ni–SiC composite coatings by electrodeposition. Journal Of Surface and Coatings Technology, 108–109, 564–569.

[30] Lau, M. L., Lavernia, E. J. (1999). Microstructural evolution and oxidation behavior of nanocrystalline 316-stainless steel coatings produced by high-velocity oxygen fuel spraying. Materials Scienceand Engineering, 272(1), 222-229.

[31] Elansezhian, R., Ramamoorthy, R. (2009). The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits. Journal Of Materials Processing Technology, 209 (1), 233-240

[32] A. C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of Al2O3–Ni nano composite coatings", Electrochimica Acta 53 (2008) 4557–4563

[33] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings," Materials Letters, Vol. 61, Pp. 67-70, 2007.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-08]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1398.8.2.4.7]