

## تأثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش

کامپوزیتی  $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 

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

## 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  $\text{Ni-P}$  به همراه ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  بر روی زیرلایه فولادی AISI 316 بوسیله آبکاری با روش جریان مستقیم نشست داده شد و تأثیر دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و  $50 \text{ mA/cm}^2$  بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی میکروساختار از میکروسکوپ الکترونی رویشی (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  $40 \text{ mA/cm}^2$  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  $40 \text{ mA/cm}^2$  ( $R_p=12.3030 \text{ M}\Omega$ ) بیشتر از پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان‌های ۲۰ ( $K\Omega$ )، ۳۰ ( $R_p=12.1950 \text{ K}\Omega$ ) و  $50 \text{ mA/cm}^2$  ( $R_p=22.2710 \text{ K}\Omega$ ) و  $8.34020 \text{ K}\Omega$  است. در دانسیته جریان‌های کمتر و بیشتر از  $40 \text{ mA/cm}^2$  پوشش پیوسته و یکنواخت نیود.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

## کلید واژه:

پوشش کامپوزیتی، زیرکونیا، تیتانیا، میکروساختار، پلاریزاسیون

۱- مقدمه  
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

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



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 تأثیر 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 گستردگی در دستگاه‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند [۱۰ و ۱۱].

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

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم روی فولاد زنگ نزن آستینیتی کم کربن اعمال گردید و تأثیر دانسیته جریان‌های مختلف بر روی میکروساختار و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

دیگر رسوب داده می‌شود. جریان الکتریکی و عوامل اجیا کننده که در این فرآیند مصرف می‌شوند ارزان هستند. این امر توجیه اقتصادی خوبی برای توسعه این روش دارد. آبکاری الکتریکی یکی از تکنیک‌های مقرن به صرفه و عملی برای تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی است. آبکاری الکتریکی یک راه نسبتاً آسان و ارزان برای رسوب فیلم‌های نازک و ضخیم روی سطوح رسانا بدون آسیب زیرلایه‌ها است [۲۱ و 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 مخصوصاً 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، تربیولوژیکی، خوردگی و اکسیداسیون پوشش می‌شوند [۴ و ۵]. اخیراً تلاش‌های زیادی در ساخت پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی با استفاده از ذرات سرامیکی مانند  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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



pH، دما و زمان و دانسیته جریان تعیین گردید. سپس با استفاده از طراحی ازمایش تاثیر هر چهار فاکتور بر یکدیگر و کیفیت پوشش بررسی شد. در پایان بهترین پوشش از نظر کیفیت و خواص خودگی انتخاب شد. پارامترهای زمان و دما کمترین تاثیر را بر میکروساختار و رفتار خودگی داشتند. این دو پارامتر تنها بر روی ضخامت لایه رشد یافته تاثیر گذار بودند. البته این دو پارامتر در برخی از پوشش‌ها تاثیرات بیشتری دارند [۲۲]. سپس تاثیر دو پارامتر دانسیته جریان و pH حول نقطه بهینه به طور جداگانه بررسی شد. بعد از انجام پوشش دهی الکترودهای کاری با آب دو بار تقطیر 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-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**

<b>Coating mixtures</b>		<b>Electrodeposition parameters/materials</b>	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	240.00 g/L	Current density	20, 30, 40, 50 mA.cm <sup>-2</sup>
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	35.00 g/L	pH	4
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30.00 g/L	Plating time	16 min
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.5 g/L	Plating temperature	60±5 °C
ZrO <sub>2</sub>	10.00 g/L	Cathode	AISI 316 stainless steel
TiO <sub>2</sub>	30.00 g/L	Anode	Nickel plate
Saccharin	1.00 g/L		
SDS	0.2 g/L		

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 316L با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. برای رسوب پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> از فولاد ذکر شده نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰mm×۱۰mm×۲mm به عنوان زیرلایه کاتدی و از ورق نیکلی با خلوص ۹۹,۹٪ با ابعاد ۲۰mm×۲۰mm×۳mm به عنوان آند استفاده شد. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از آبکاری به این صورت بود که در ابتدا نمونه‌های فولادی با سنباده‌های ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند و عملیات چربی گیری با استفاده از استون به مدت ۳ دقیقه در دستگاه التراسونیک انجام شد. پس از خروج با آب مقطر شسته شدند و در مرحله آخر به منظور فعال سازی سطح در محلول اسید فسفوکلریک با جریان ۵۰۰ mA/cm<sup>2</sup> و به مدت ۳ دقیقه الکتر پولیش شدند. سپس به مدت یک دقیقه در محلول کلراید گذاشته شدند. به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه بلافالصله در محلول آبکاری قرار داده شدند. ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش در جدول ۲ آورده شده است.

ابتدا محلول به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه آلتراسونیک 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 هر کدام از این پارامترهای آبکاری (pH، دما و زمان و دانسیته جریان) بر خواص نهایی پوشش سعی شد هر کدام از این پارامترها جداگانه بررسی شوند. ابتدا با مروری بر متابع دامنه تعییرات هر چهار پارامتر



جریان‌های  $20$ ،  $30$ ،  $40$  و  $50\text{ mA/cm}^2$  را نشان می‌دهد. شکل ۱-الف نمونه‌ای را نشان می‌دهد که تحت دانسیته جریان  $20\text{ mA/cm}^2$  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 اکلومره 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 اکلومره شدن ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  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 نشانی با 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

بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با  $\text{Ni-P-TiO}_2-\text{ZrO}_2$  رو بشی (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  $3/5\text{ NaCl}$  و با سرعت  $1\text{ mV.Sec}^{-1}$  نسبت به OCP و با سرعت  $1\text{ mV.Sec}^{-1}$  رسم شدند. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکترود کاری (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 ۱.11 استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

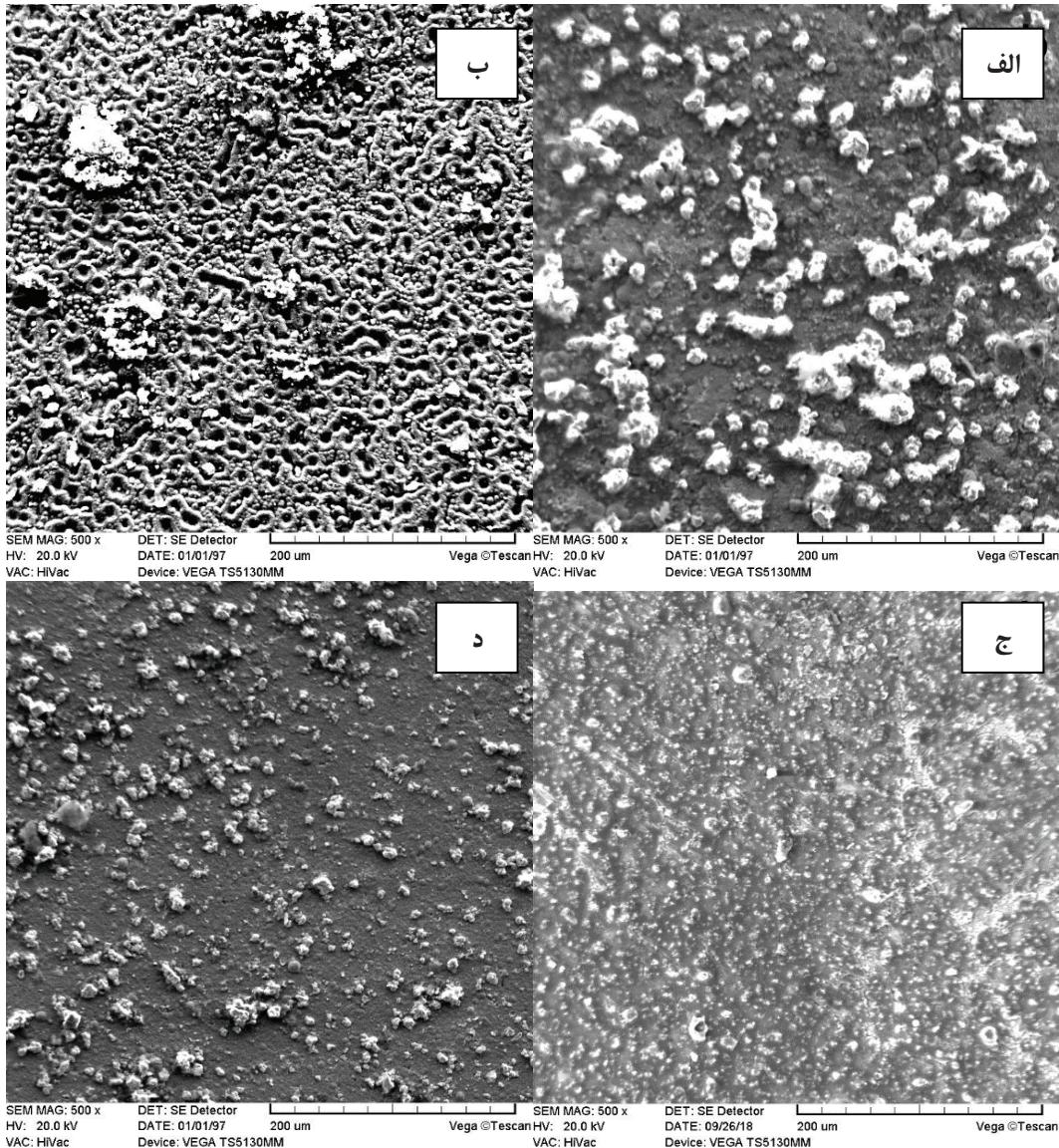
#### ۱-۳- تأثیر دانسیته جریان بر ساختار و میزان نشت ذرات سرامیکی

برای بررسی تأثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و مورفولوژی پوشش  $\text{Ni-P-ZrO}_2-\text{TiO}_2$  از دانسیته جریان‌های متفاوتی برای پوشش دهی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی کلی پوشش‌های ایجاد شده تحت دانسیته



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  $\text{Ni}^{+2}$  در رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  یکنواخت‌تر شود. همچنین افزایش تعداد مکان‌های جوانه زنی باعث شد که سرعت جوانه زنی بیشتر از سرعت رشد شده و توزیع ذرات بر روی سطح نیز یکنواخت‌تر شود. همانگونه که مشاهده می‌شود اگلومره شدن ذرات در این رسوب نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  و رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  تقریباً ناچیز است. در دانسیته جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$  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  $\text{OH}^-$  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  $\text{Ni}^{+2}$  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.

دانسیته جریان‌های پایین به دلیل نرخ رسوب پایین برخی از قسمت‌های زمینه بدون پوشش است [۲۶]. در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  به دلیل اینکه تعداد تخلیه بار برابر 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  $30 \text{ mA/cm}^2$  (شکل ۱-ب) کمتر است. با افزایش تعداد تخلیه بار برابر روی سطح سرعت جوانه زنی افزایش خواهد یافت و رسوب دانه ریز تر خواهد شد. همانگونه که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد در دانسیته جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  یکنواخت‌تر بوده و توزیع ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  بر روی سطح نیز یکنواخت‌تر است ولی در عین حال در برخی مناطق ذرات سرامیکی بصورت اگلومره رسوب کرده‌اند. با افزایش دانسیته جریان به مقدار  $40 \text{ mA/cm}^2$  پوشش یکنواخت‌تر شده است (شکل ۱-ج). در چگالی جریان بالا، چگالی بالایی از یون‌های فلزی ( $\text{Ni}^{+2}$ ) 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 مجددًا توزیع خواهند شد. این توزیع مجدد کاتیونی بر روی سطح زیر لایه باعث می‌شود تا مکان‌های

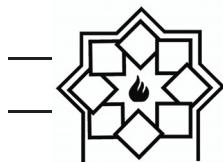


شکل ۱- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در  $i=40 \text{ mA/cm}^2$  (الف)،  $i=30 \text{ mA/cm}^2$  (ب)،  $i=20 \text{ mA/cm}^2$  (ج) و  $i=50 \text{ mA/cm}^2$  (د)

زیرکونیوم، فسفر و اکسیژن مشاهده می‌شود. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، فسفر، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم را تایید می‌کند.

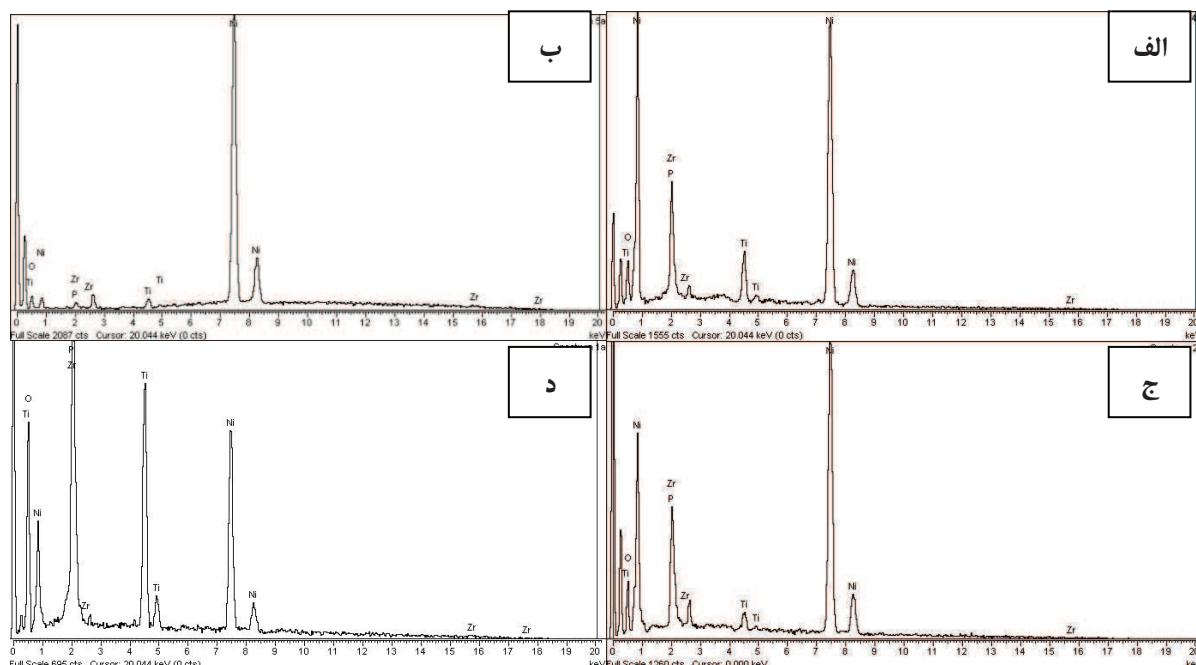
شکل ۳ تغییرات میزان نشست ذرات اکسیدی تیتانیا و زیرکونیا بر اثر تغییر دانسیته جریان را نشان می‌دهد. برای محاسبه درصد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم از

آنالیز EDX نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ اورده شده است. برای دقیق‌تر به جای گرفتن آنالیز از یک نقطه، آنالیز EDX از کل نمونه گرفته شد. در بزرگنمایی ۱۰۰x کل نمونه زیرپرتو الکترونی قرار گرفت و آنالیز کلی از سطح نمونه گرفته شد. همانگونه که مشاهده می‌شود در تمامی دانسیته جریان‌ها پیک‌های نیکل، تیتانیوم،

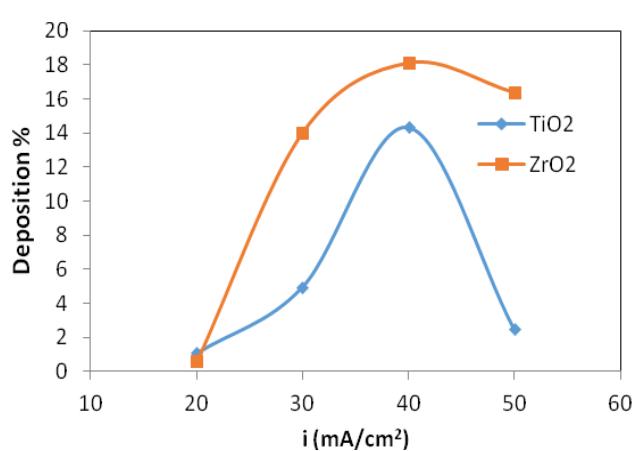


تیتانیوم و اکسیژن / و زیرکونیوم و اکسیژن و با توجه به جرم مولی ترکیبات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم، در صد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور جداگانه محاسبه شد.

آنالیز اتمی و عنصری استفاده شد. با توجه به آنالیز عنصری (درصد وزنی) و آنالیز 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



شکل ۲- آنالیز EDX از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در (الف)، (ب)، (ج) و (د)  $i=50 \text{ mA/cm}^2$



شکل ۳- تاثیر دانسیته جریان بر روی میزان نشست ذرات  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{TiO}_2$



نزدیک لایه هلمهولتز، غلظت این ذرات در نزدیکی این لایه افزایش یافته و برای کاهش غلظت ذارت به سمت کاتد حرکت می‌کند. همچنان یون‌های  $\text{Ni}^{+2}$  به کاتد نزدیک شده و در انجا احیا می‌شوند. رشد زمینه فلزی باعث به دام انداختن و حبس ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  در زمینه فلزی خواهد شد. در دانسیته جریان پایین سرعت احیا و میزان احیا یون‌های  $\text{Ni}^{+2}$  کم بوده و به همین علت ذرات سرامیکی

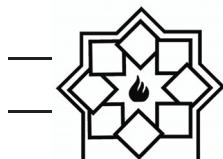
$\text{ZrO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  تمایل به اگلومره شدن دارند.

با افزایش مقدار دانسیته جریان ( $50\text{ mA/cm}^2$ ) 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 شansas 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 ( $50\text{ mA/cm}^2$ ) 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 نخ 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 ( $20\text{ mA/cm}^2$ ) نیروی الکتروفورتیک برای انتقال ذرات به سمت کاتد کاهش می‌یابد و در نتیجه ذرات کمتری به سطح کاتد می‌رسند.

همانطور که مشاهده می‌گردد رسوب ذرات در دانسیته جریان  $40\text{ mA/cm}^2$  بیشترین میزان را دارد و مقدار ذرات اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیم در پوشش به ترتیب به  $14/36$  و  $18/31$  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- گالیلیمی 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 شب 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- $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  به نظریه کروزاکی نزدیکتر است. یعنی ابتدا ذرات ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  با استفاده از تلاطم مکانیکی به سطح کاتد نزدیک می‌شوند. با توجه به انتخاب pH مناسب و اثر pH بر پتانسیل زتا، بار ذرات سرامیکی  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  مثبت بوده و به لایه دوگانه هلمهولتز نزدیک می‌شوند. به دلیل تجمع ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  در



جريان های  $20$ ،  $30$ ،  $40$  و  $50\text{ mA/cm}^2$  در محیط  $3/5\%$  NaCl نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار Nova بررسی و مقادیر شیب تافل آندی و کاتدی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد.

برون یابی تافل منحنی های پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار Nova انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Gearay (رابطه ۱) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

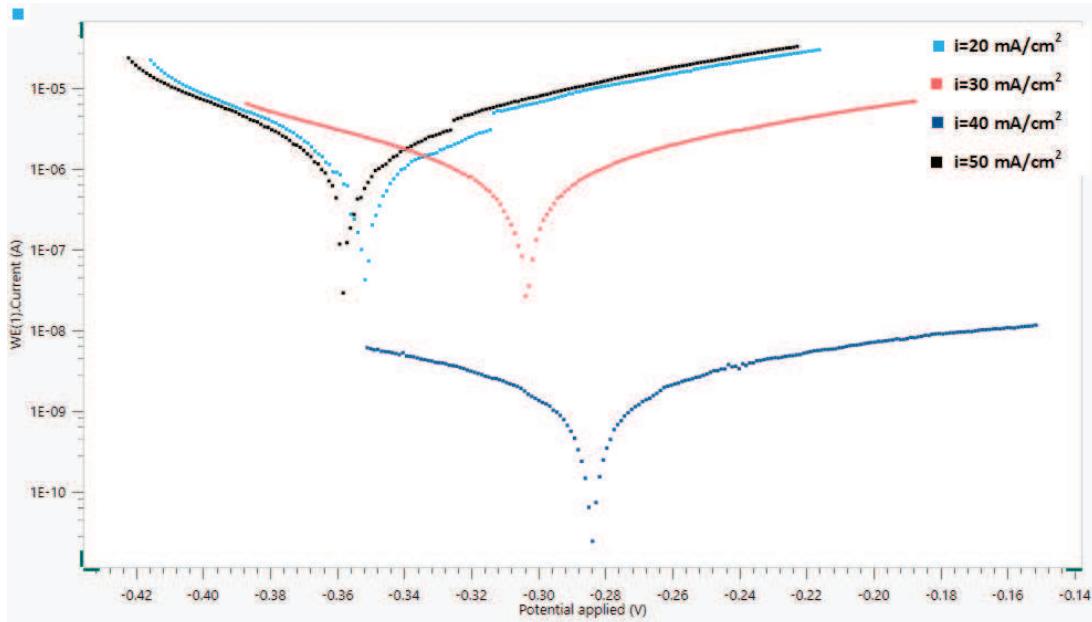
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

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

همچنین یون های نیکل که در آند حل می شوند به آهستگی حرکت می کنند. در نتیجه نیروی کلمبی بین آئیون های جذب شده بر روی سطح ذرات و کاتد ضعیف شده و سبب می شود تعداد ذرات احاطه شده توسط یون های مثبت نیکل به میزان کمتری به سمت کاتد حرکت کنند و این موضوع منجر به نشست کم نانوذرات در پوشش می شود [۳۱]. از طرف دیگر با کاهش نشست یون های نیکل فلزی، تمایل ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  به اگلومر شدن افزایش می یابد. با افزایش دانسیته جریان ( $50\text{ mA/cm}^2$ ) هیدروژن بیشتری روی سطح کاتد آزاد می شود که نشست ذرات را سخت می کند و باعث ایجاد حفره درون پوشش می شود.

## ۲-۳- تاثیر دانسیته جریان بر رفتار خوردگی

در شکل ۴ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هر کدام از نمونه های پوشش داده شده در دانسیته



شکل ۴- منحنی های تافل نمونه های پوشش داده شده در دانسیته جریان های مختلف



با توجه به داده‌های مستخرج از ازمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  از خود نشان داد. همانطور که از نتایج مشخص است مقاومت پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  ( $12/30.30 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ ) از نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  ( $12/19.50 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ) و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  ( $30/22.710 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ) و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$  ( $50/8.340.20 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ ) بالاتر است که بیانگر کاهش میزان خوردگی پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  رسوب کرده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  است.

جدول ۳ داده‌های حاصل از منحنی‌های تافل گرفته شده از نمونه‌های پوشش دار در جریان‌های مختلف را در محلول  $3/5 \text{ \% NaCl}$  نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ همانطور که مشاهده می‌شود در جریان‌های پایین‌تر از  $40 \text{ mA/cm}^2$  به دلیل کاهش همروbusی 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  $40 \text{ mA/cm}^2$  با توجه مورفولوژی سطح که در شکل ۳ نشان داده شده است عدم توزیع یکنواخت ذرات و همروbusی کمتر آنها باعث شده است تا پوشش عملکرد بهینه‌ای نداشته باشد و جریان خوردگی بالاتری نسبت به دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  دارد.

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

## مختلف

Current density ( $\text{mA/cm}^2$ )	20	30	40	50
I ( $\text{nA/cm}^2$ )	346.330	601.530	0.453	368.350
E (mV)	-351.170	-303.190	-283.960	-357.920
R <sub>p</sub> ( $\text{k}\Omega$ or $\text{M}\Omega\text{.cm}^2$ )	12.1950 K $\Omega$	22.2710 K $\Omega$	12.3030 M $\Omega$	8.34020 K $\Omega$
Rate (mm/year)	0.0040243	0.0069897	0.00000526	0.0042802

مرزدانه‌ها جریان خوردگی افزایش یابد. اما نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که دانسیته جریان پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  پوشش داده شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  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

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 الکتروولیت به دست می‌آید، بدلیل ایجاد مکانیزم جوانه زنی و رشد، سبب ریز شدن دانه‌ها در ساختار و افزایش مقدار مرزدانه در سیستم می‌شود. از آنجایی که مرزدانه منطقه‌ای پرانرژی و مناسب جهت فعالیت‌های الکتروشیمیایی است انتظار می‌رود که با افزایش سطح



- افزایش دانسیته جریان تا مقدار  $40 \text{ mA/cm}^2$  باعث افزایش رسوب ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  در پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  شد. همچنین توزیع ذرات سرامیکی و یکنواختی پوشش با افزایش دانسیته جریان تا مقدار  $40 \text{ mA/cm}^2$  بهبود پیدا کرد.
- پوشش ایجاد شده  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- نتایج آزمون پلاریزاسیون در محلول  $3/5 \text{ \% NaCl}$  نشان داد که نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  دارای بیشترین مقاومت خوردگی ( $12,30,30 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ ) و کمترین دانسیته جریان خوردگی ( $4530 \text{ nA/cm}^2$ ) نسبت به نمونه های پوشش داده شده دانسیته جریان های  $20, 30$  و  $50 \text{ mA/cm}^2$  است.

## مراجع

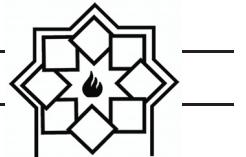
- [1] Borkar, T., Electrodeposition of nickel composite coatings, Mumbai India, 2010. p. 111.
- [2] Pai, R.S., Nickel Electroplating using Shipley Megaposit SPR 220 Positive Resist as a Mold, 2011.
- [3] Szczygiel, B. and M. Kolodziej, composite  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and their corrosion resistance, *Electrochimica Acta*, 2005. 50(20): p. 4188-4195.
- [4] padhy, N., et al., corrosion performance of  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Ni-W-TiO}_2$

برای پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  سریع تر از پوشش نیکل اتفاق میافتد و این پدیده در پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  با افزایش درصد وزنی ذرات سرامیکی در پوشش تسريع میگردد. چون حضور مرزدانه های زیاد سرعت تشکیل لایه پسیو را افزایش میدهند [۳۲].

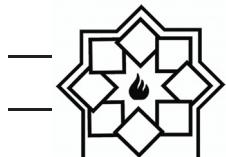
علاوه بر این پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  کمترین میزان ناپیوستگی و ترک را داشت. هر چه میزان ترکها و شکاف های پوشش کمتر باشد میزان دسترسی الکترولیت به زیر لایه کاهش یافته و در نتیجه مقاومت خوردگی بهتری حاصل میشود. نتایج نشان می دهد که با افزایش درصد ذرات سرامیکی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  دانسیته جریان خوردگی کاهش مییابد. حضور ذرات فاز سرامیکی مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر را بهتر میکند. در پوشش های کامپوزیتی حضور ذرات سرامیکی مانند  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  در ساختار پوشش از طریق تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی، تشکیل میکروسل های گالوانیک بین ذره و زمینه، انسداد مسیر های خوردگی توسط ذرات اکسیدی و تغییر در ریز ساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می دهند [۳۳].

## ۴- نتیجه گیری

- پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم در مقادیر متفاوت دانسیته جریان بر روی زیر لایه فولادی AISI 316L ایجاد شد.



- [15] Wen, T.L., Lu, Z.Y. and Li, X.F., "Estimation of n-type conductivity of ZrO<sub>2</sub>", 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-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite coatings", Materials Research Bulletin, 47, 2012, pp. 635-645
- [17] Parida, G., et al., Synthesis and characterization of Ni-TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> 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-ZrO<sub>2</sub> coatings. Surface and Coatings Technology, 202(4-7), 1167-1171.
- [22] Song, Y.W., Shan, D.Y., Han E.H., "High corrosion resistance of electrodes 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.
- [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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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., Scorcipino, 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-ZrO<sub>2</sub> electroplated coatings. Surface and Coatings Technology, 140(2), 147-154.
- [13] Hou, F., W. Wang, and H. Guo, Effect of the dispersibility of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in Ni-ZrO<sub>2</sub> 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-ZrO<sub>2</sub>, and Ni-W-P-ZrO<sub>2</sub> coatings exposed to 3.5% NaCl solution", Materials Corrosion, Vol. 64, pp. 908-913, 2013.



- [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.
- 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] Elansezhan, 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ni nano composite coatings", Electrochimica Acta 53 (2008) 4557–4563