

تأثیر مقدار TiO_2 بر میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی پوشش Ni-P-W-TiO_2

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سجاد صادقی^۱، هادی ابراهیمی فر^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته
^۲ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

*H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

چکیده:

پوشش‌های نیکل-فسفر (Ni-P) به دلیل سختی بالا، مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی و شیمیایی بسیار بالا کاربرد گسترده‌ای در صنعت دارند. به منظور افزایش مقاومت به سایش این پوشش‌ها می‌توان از ذرات اکسیدی مانند TiO_2 استفاده کرد. در این تحقیق، پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 با استفاده از روش آبکاری الکتریکی بر روی زیر لایه فولادی AISI 304L با استفاده از روش آبکاری الکتریکی رسوب داده شد آبکاری الکتریکی در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم بر لیتر از TiO_2 انجام شد و تأثیر غلظت‌های TiO_2 بر میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی پوشش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت پذیرفت. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی NaCl ۳٪ استفاده شد. برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش از آزمون پین روی دیسک استفاده شد. همچنین میکروسختی نمونه توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز اندازه‌گیری شد. بررسی میکروساختار پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 نشان داد که بهترین غلظت TiO_2 جهت رسوب‌دهی برابر 20 g/L می‌باشد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و امپدانس الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نتایج نشان داد پوشش ایجاد شده در غلظت 20 g/L بیشترین مقاومت به خوردگی را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش‌دار داشت. همچنین نتایج آزمون سایش نشان داد که افزایش غلظت TiO_2 تا مقدار 20 g/L باعث افزایش میکروسختی و مقاومت سایشی می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۰۷ اردیبهشت ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۴ مهر ۱۳۹۹

کلیدواژه:

پوشش، TiO_2 ، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت سایشی.

۱- مقدمه

مزایایی نظیر دمای کاری پایین، هزینه پایین و ایجاد پوشش‌های با خواص مختلف با تغییر شرایط الکتروشیمیایی می‌باشد. ذرات سخت ثانویه باعث تقویت در خواص مکانیکی،

آبکاری الکتریکی ذرات سخت ثانویه در زمینه فلزی دارای



تریبولوژیکی، ضد خوردگی و ضد اکسیداسیون پوشش می شوند. ایجاد کامپوزیت‌های پایه فلزی با استفاده از ذرات نانو و میکرو به لحاظ تریبولوژیکی برای تولید پوشش‌های جدید با خواص کنترل شده و تقویت شده مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً پوشش‌های کامپوزیتی Ni-TiO_2 مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند و به‌طور موفقیت‌آمیزی برای کاربردهای مقاومت در برابر سایش و خوردگی استفاده می‌شوند [۱].

پوشش‌های کامپوزیتی توسط رسوب ذرات بی اثر در یک زمینه فلزی از یک محلول الکترولیت و یا حمام الکترولس تولید می‌شوند. رسوب‌دهی ذرات در زمینه‌ی فلزی به دلیل خواص مکانیکی عالی مثل مقاومت سایشی، مقاومت به خوردگی و خود روانکارکاری از اهمیت بالایی برخوردارند. همچنین پوشش‌های نانو کامپوزیتی زمینه فلزی، خواص مغناطیسی، مکانیکی و نوری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند [۲].

به‌طور کلی کاربردها مانند کاربرد سیلیسیم و کاربرد تنگستن در جایی که مقاومت به سایش و سختی بالا نیاز است بکار می‌رود. اکسیدهایی مثل TiO_2 ، SiO_2 و Al_2O_3 و غیره برای مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا و همچنین سختی و بهبود مقاومت به سایش در زمینه نیکل به کار می‌روند [۳]. خصوصیات پوشش‌های کامپوزیتی بستگی به فازهای زمینه و مقدار و توزیع ذرات رسوبی دارد. این خصوصیت به پارامترهای فرآیند شامل خصوصیات ذرات (شکل، سایز، غلظت و بار سطحی ذرات)، ترکیب شیمیایی الکترولیت (غلظت الکترولیت، افزودنی‌ها، نوع سورفکتانت و غلظت آن) و جریان اعمالی (جریان مستقیم، جریان پالسی و دانسیته جریان) بستگی دارد [۴].

طی تحقیق سونگ^۱ و همکارانشان پوشش Ni-P و Ni-

P-TiO_2 را روی فولاد ساده کربنی ایجاد شد. آن‌ها در تحقیقشان تأثیر مقدار اکسید تیتانیوم را بر مقاومت به خوردگی پوشش مورد مطالعه قرار دادند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که پوششی حاوی فاز اکسیدی مقاومت به خوردگی بسیار بیشتری نسبت به حالت بدون فاز اکسیدی دارد [۵].

پارديگ^۲ [۱] در تحقیقات خود تأثیر هم‌زمان سورفکتانت و مقدار TiO_2 را روی میکروسختی بررسی کرد. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد برای حالت‌هایی که مقدار سورفکتانت کم می‌باشد مقدار میکروسختی بیشترین مقدار است. همچنین آن‌ها نشان دادند افزایش مقدار سورفکتانت بیش از حد سبب تدریجی کاهش فلزی و افزایش تخلخل در پوشش شده و موجب کاهش سختی می‌شود.

در تحقیق حاضر پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 روی فولاد زنگ‌نزن فریتی AISI 304L به روش آبکاری الکتریکی رسوب داده شد. پس از آن تأثیر مقدار ذرات سرامیکی TiO_2 روی مقدار نشست ذرات در پوشش، میکروساختار، رفتار خوردگی و رفتار سایشی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جهت تعیین فازها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. جهت بررسی رفتار سایشی این پوشش‌ها، آزمون سایش به روش پین بر روی دیسک انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ‌نزن آستنیتی AISI 304L به‌عنوان زیر لایه استفاده شد. ترکیب شیمیایی این فولاد در

^۲ pardiag

^۱ Laizhou Song



جدول ۱ نشان داده شده است

ابتدا ورق فولادی زنگ نزن AISI 304L با استفاده از دستگاه وایر کات در ابعاد $3\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ برش داده شد. یک سیم مفتولی به قطر 0.7mm به یک طرف نمونه اتصال داده شد و محل اتصال با استفاده از چسب حرارتی عایق بندی شد. در مرحله ی بعد نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده SiC با شماره ۶۰، ۱۲۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ پولیش شدند. به منظور چربی گیری ابتدا نمونه ها در محلول آب و صابون طبق استاندارد B322 در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت التراسونیک چربی گیری شدند و سپس در محلول استون قرار داده شدند.

برای فعال سازی سطح، نمونه ها در محلول حاوی ۱۰ درصد اسید فسفریک به مدت ۲ دقیقه با جریان اندی 80mA.cm^{-2} الکتروپولیش شدند. سطح نمونه ها بعد از خارج کردن از محلول الکتروپولیش بلافاصله به منظور پوشش دهی در حمام آبکاری قرار داده شد. برای آماده سازی حمام ابتدا نمک های فلزی در آب ریخته شد و با کمک همزن مغناطیسی حل شد. بعد به ترتیب سدیم سیترات، سدیم هیپوفسفیت، اسید بوریک و اسید فسفریک به حمام اضافه شد. اکسید تیتانیوم با اندازه دانه متوسط ۵-۱ میکرومتر در آخر به حمام اضافه شد. بعد از آن محلول به مدت ۶ ساعت به منظور پایدار شدن به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. برای تنظیم pH از محلول حاوی سدیم هیدرو اکسید و اسیدسولفوریک استفاده شد. تمامی آزمایش ها در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبکاری انجام شد. برای پوشش دهی از صفحه ی نیکلی به ابعاد $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ به عنوان آند استفاده شد که به

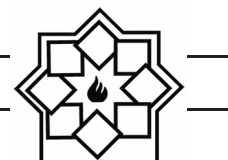
قطب مثبت متصل شد. نمونه ها در غلظت های ۱۰، ۲۰ و 30g/L TiO_2 آبکاری شدند. بعد از انجام آبکاری نمونه ها توسط آب دو بار تقطیر شسته شدند و با استفاده از جریان هوای گرم خشک شدند. ترکیب حمام آبکاری در جدول ۲ آورده شده است.

جهت بررسی و آنالیز میکروساختاری نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به آنالیز EDS استفاده شد. در بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها توسط دستگاه SEM از ولتاژ ۲۰ KV استفاده شد.

به منظور انجام آزمایش های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکتروکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترو کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع که همه پتانسیل های اندازه گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی استفاده گردید. همه آزمایش ها در محلول کلرید سدیم $3/5$ درصد در دمای محیط انجام شد. کنترل پتانسیل و اندازه گیری جریان با بهره گیری از یک دستگاه پتانسیواستات Auto Lab مدل ۳۰۲ N صورت گرفت.

برای انجام آزمون های خوردگی بر روی نمونه ها، سطحی معادل 1cm^2 از نمونه ها در معرض محلول کلرید سدیم $3/5$ درصد قرار داده شد.

آماده و نمونه ها به طور کامل با آب مقطر شسته و با استون خشک شد. همچنین، قبل از انجام تمامی آزمون های الکتروشیمیایی به منظور برقراری شرایط پتانسیل تعادلی نمونه ها به مدت ۱ ساعت در محلول غوطه ور شدند. در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پتانسیل خوردگی با



جدول ۱- آنالیز شیمیایی فولاد زنگ نزن AISI 304L بر اساس آنالیز کوانتومتری

Element	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
Concentration (wt. %)	0.031	2.00	0.85	0.04	0.04	19.7	10.8	Bal.

جدول ۲- ترکیب و شرایط حمام جهت ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2

Powders		Electrode Position parameters/materials	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	180 g/L	Current density	$\text{DC}=20 \text{ mA.cm}^{-2}$
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 g/L	pH	2
Na_2WO_4	20 g/L	Plating time	45 min
$\text{TiO}_2 (<1\mu\text{m})$	10, 20, 30 g/L	Plating temperature	$60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
H_3BO_3	30 g/L	Cathode	AISI 304L stainless steel
H_3PO_4	50 g/L	Anode	Nickel plate
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	40 g/L		
$\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30 g/L		

با قطر حدود ۲ سانتی متر قرار داده شد. دیسک مورد استفاده از جنس فولاد کربنی ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۴ راکول C و شعاع حدود ۵۰ میلی متر بود. قبل از انجام آزمایش سایش، آزمایش بارپذیری با نیروی اعمالی ۲ نیوتن آغاز و در طی هر ۵۰ متر، ۲ نیوتن افزایش داده شد. این آزمایش تا مرحله‌ای ادامه یافت که کاهش جرم شدید در نمونه‌ها مشاهده شود. آزمایش سایش تحت بار اعمالی ۵ نیوتن و سرعت ۰/۰۳ متر بر ثانیه و مسافت ۱۲۰ متر انجام شد. پوشش در نیروی ۱۰ نیوتن کنده شد. مقدار کاهش وزن نمونه‌ها با ترازویی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند و نتایج ضریب اصطکاک نیز با استفاده از نرم افزار CDT125 محاسبه شد. به منظور بررسی مکانیزم‌های سایش، مسیر سایش با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت.

نرخ روبش 1 mVs^{-1} در جهت‌های آندی و کاتدی انجام شد. اندازه گیری‌های EIS در پتانسیل خوردگی، E_{corr} ، و در محدوده فرکانس 10^{-5} –۱/۰ با دامنه تحریک ۵ mV برای هر یک از نمونه‌ها رسم شدند. از نرم افزارهای Nova و Zview در تست‌های امپدانس استفاده شد. میکروسختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج FM700 FUTHER-TECH CORP (Japan) انجام شد. آزمایش ریز سختی سنجی از کلیه نمونه‌ها در بار ۵۰ گرم و زمان توقف ۱۰ ثانیه انجام شد. نتایج میکروسختی میانگین ۳ بار اندازه‌گیری است. به منظور بررسی مقاومت به سایش پوشش‌های ایجاد شده آزمایش سایش به روش پین روی دیسک طبق استاندارد ASTM G99 استفاده شد. پین استفاده شده نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش داده شده بود. از نمونه‌های با سطح $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ استفاده شد و این نمونه‌ها داخل نمونه‌گیر

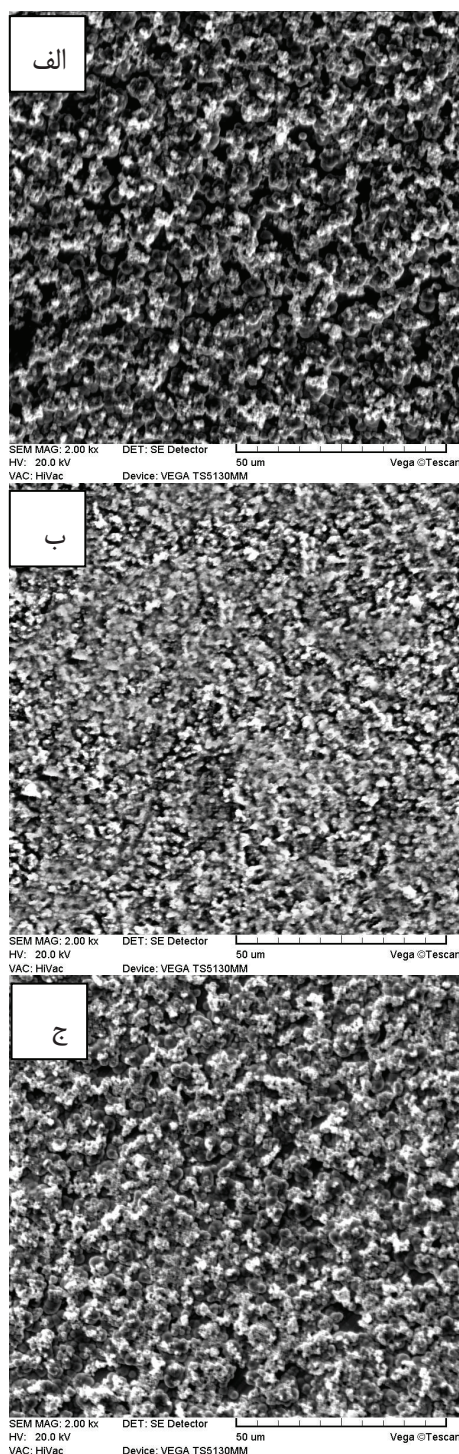


۳- نتایج و بحث

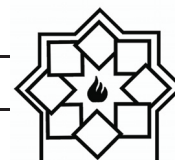
۳-۱- تأثیر مقدار TiO_2 بر مورفولوژی و ترکیب پوشش $Ni-P-W-TiO_2$

یکی از عواملی که تأثیرگذار در درصد نشست فاز اکسیدی در پوشش، غلظت آن در محلول آبکاری است [۶]. برای بررسی تأثیر غلظت اکسید تیتانیوم در حمام بر روی میکرو ساختار پوشش، از غلظت‌های متفاوت ۲۰، ۱۰ و g/L TiO_2 برای پوشش‌دهی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ را در غلظت‌های متفاوت ۲۰، ۱۰ و g/L TiO_2 را نشان می‌دهد. جدول ۱ آنالیز شیمیایی پوشش کامپوزیتی $Ni-P-W-TiO_2$ رسوب داده شده تحت غلظت‌های متفاوت ۲۰، ۱۰ و g/L TiO_2 را نشان می‌دهد. ضخامت تمامی پوشش‌های ایجاد شده در حمام حاوی ۲۰، ۱۰ و g/L TiO_2 حدوداً برابر با ۱۳ میکرومتر بود. نمونه پوشش داده شده در g/L $TiO_2 = 10$ سطحی تقریباً یکنواخت و یکدست را نشان می‌دهد (شکل ۱-الف). بر روی سطح این پوشش تعدادی حفره مشاهده می‌شود. در آنالیز شیمیایی این پوشش مقدار تیتانیوم رسوب کرده ۶/۳۴ و مقدار تنگستن ۰/۱۴ درصد می‌باشد. پوشش ایجاد شده در g/L $TiO_2 = 20$ (شکل ۱-ب) یکدست و یکنواخت بوده و هیچ گونه حفره‌ای در سطح این پوشش‌ها دیده نمی‌شود.

مقدار تیتانیوم رسوب کرده در این پوشش برابر ۷/۴۶ درصد و مقدار تنگستن ۲/۰۸ درصد وزنی است که بیشتر از مقادیر تیتانیوم و تنگستن رسوب کرده نسبت به رسوب ایجاد شده در $TiO_2 = 10$ g/L است. سطح پوشش ایجاد شده در $TiO_2 = 30$ g/L نیز تقریباً یکدست و یکنواخت بوده ولی تعدادی حفره روی سطح این پوشش دیده می‌شود (شکل ۱-ج).



شکل ۱- تصاویر SEM مربوط به مورفولوژی سطح پوشش $Ni-P-W-TiO_2$ در غلظت (الف) $TiO_2 10$ g/L ، (ب) $TiO_2 20$ g/L و (ج) $TiO_2 30$ g/L



مقدار غلظت اکسید تیتانیوم رسوب کرده در این پوشش نسبت به پوشش ایجاد شده در $\text{TiO}_2=20 \text{ g/L}$ بیشتر بوده ولی مقدار تنگستن آن بسیار کمتر است.

بیشترین مقدار ذرات TiO_2 درون پوشش زمانی است که غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری ۳۰ گرم بر لیتر باشد که این مقدار بیشینه ۷/۹۴ درصد وزنی می باشد (جدول ۳).

افزایش غلظت ذرات TiO_2 درون حمام آبکاری سرعت جذباتان را افزایش می دهد و بنابراین درصد بالاتری از ذرات درون پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 قرار می گیرد. با افزایش مقدار غلظت ذرات اکسید تیتانیوم در حمام یون های فسفات و تنگستن بیشتری ذرات سرامیکی TiO_2 را احاطه کرده و همزمان با افزایش رسوب ذرات سرامیکی TiO_2 در پوشش مقدار فسفر و تنگستن افزایش می یابد. با کاهش نشست ذرات سرامیکی TiO_2 مقدار نشست فسفر و تنگستن نیز کاهش می یابد. مقدار فسفر و تنگستن رسوب کرده در حمام حاوی $\text{TiO}_2=30 \text{ g/L}$ کاهش یافت. این موضوع به دلیل آلوده شدن ذرات سرامیکی TiO_2 در رسوب و برخورد زیاد ذرات در حمام در اثر غلظت زیاد ذرات TiO_2 در حمام است. در غلظت زیاد ذرات TiO_2 در حمام یون های فسفات و تنگستن قادر به حرکت نبوده و از جذب این ذرات در کاتد جلوگیری خواهد شد.

افزایش مقدار نشست ذرات سرامیکی TiO_2 را می توان با استفاده از مدل گالیمی توجیح کرد. این مدل که شامل جذب در دو مرحله است، ابتدا یون های فلزی نیکل و تنگستن محلول ذرات سرامیکی TiO_2 را احاطه کرده و آن ها را با خود به سمت کاتد می آورند. در این مرحله یک جذب فیزیکی ضعیف بین ذرات فاز ثانویه و سطح الکترود ایجاد می شود. در اینجا، ذرات فاز ثانویه توسط نیروهای واندروالس جذب شده اند و یک جذب ضعیف رخ می دهد [۷]. در مرحله بعد که مرحله جذب قوی است، این ذرات به وسیله میدان الکتریکی اعمالی به طور قوی و با نیروهای کولنی به سطح کاتد می چسبند و جزئی از پوشش کامپوزیتی نیکل- فسفر- تنگستن در حال رشد می شوند.

با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 درون الکترولیت مقدار جذب یونی زیاد می شود و در نتیجه منجر به رسوب بیشتر ذرات سرامیکی TiO_2 درون پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 می شود. این مکانیزم به این صورت است که افزایش مقدار جذب یونی باعث افزایش مقدار رسیدن این ذرات خنثی به سطح کاتد می شود که تعداد ذرات در دسترس برای شرکت کردن در پوشش تولیدی را افزایش می دهد [۸-۱۰].

جدول ۳- آنالیز شیمیایی پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 رسوب داده شده تحت غلظت های متفاوت اکسید تیتانیوم

TiO_2 (g/L)	Ni (wt.%)	P (wt.%)	W (wt.%)	Ti (wt.%)	O (wt.%)	Fe (wt.%)	Cr (wt.%)
۱۰	۸۳,۴۶	۵,۱۸	۰/۱۴	۶,۳۴	۴,۸۸	-	-
۲۰	۶۸,۹۷	۷,۲۸	۲,۰۸	۷,۴۶	۱۴,۲۱	-	-
۳۰	۷۵,۹۰	۶,۱۷	۰/۷	۷,۹۴	۹,۲۷	-	-



در نتیجه درصد مشارکت ذرات سرامیکی TiO_2 در پوشش افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش بیش از حد غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 در حمام ($\text{TiO}_2 = 30 \text{ g.L}^{-1}$)، فاصله میانگین بین این ذرات کاهش می‌یابد و پدیده توده‌ای شدن یا آگلومراسیون رخ می‌دهد. توده‌ای شدن ذرات در الکترولیت منجر به کاهش خاصیت ترشوندگی ذرات می‌شود در نتیجه تمایل ذرات به ته نشینی در اثر نیروی گرانش بیشتر شده و تمایل به تشکیل حفرات افزایش می‌یابد [۸]. دو دلیل برای آگلومره شده ذرات تقویت‌کننده بالاتر از مقدار بهینه و ایجاد حفره بیان شده است:

۱- افزایش غلظت ذرات تقویت‌کننده بیشتر از مقدار بهینه در محلول عاملی جهت جلوگیری از رسوب یکنواخت این ذرات در زمینه می‌شود چون برخورد الاستیک بین ذرات در محلول الکترولیت وجود دارد و در مقادیر بالاتر از حالت اشباع، برخوردها افزایش می‌یابد، ذرات از فصل مشترک الکترولیت و سطح پوشش دور شده و فرصت توزیع یکنواخت زمینه را ندارند.

۲- با وجود اینکه با افزایش مقدار ذرات در الکترولیت مقدار ذراتی که به کاتد می‌رسند افزایش می‌یابد، اما قابلیت زمینه در حال رشد جهت رسوب دادن این ذرات در خود ثابت است بنابراین زمان بیشتری برای جذب این ذرات صرف می‌شود [۱۰، ۱۱]. از طرفی با افزایش غلظت ذرات، ذرات بیشتری به سطح کاتد می‌رسند اما رسوب یون‌های فلز به مقدار لازم روی سطح کاتد انجام نمی‌شود که باعث تولید حفره بر روی سطح می‌شود [۱۲].

پیوستن ذرات آگلومره شده بر روی سطح پوشش و پرنشیدن کامل تخلخل بین آگلومرها توسط یون‌های رسوب کرده

نیکل باعث به وجود آمدن تخلخل و حفره در پوشش می‌شوند. به هر حال با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت، برداشت یون‌های مثبت هیدروژن از طرف کاتد سخت شده که منجر به پیدایش حباب‌های هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. این حباب‌ها در کاتد گیر می‌کنند و در غلظت‌های بالای تقویت‌کننده قادر به حرکت نخواهند بود و از جذب ذرات در کاتد جلوگیری می‌کنند. از طرفی به علت برخورد بیشتر بین ذرات در غلظت‌های بالاتر در الکترولیت اثر هم زدن از مرکز تا حاشیه کم می‌شود همگی این موارد باعث افزایش میزان تخلخل و عیوب در پوشش کامپوزیتی می‌شود [۱۳-۱۵].

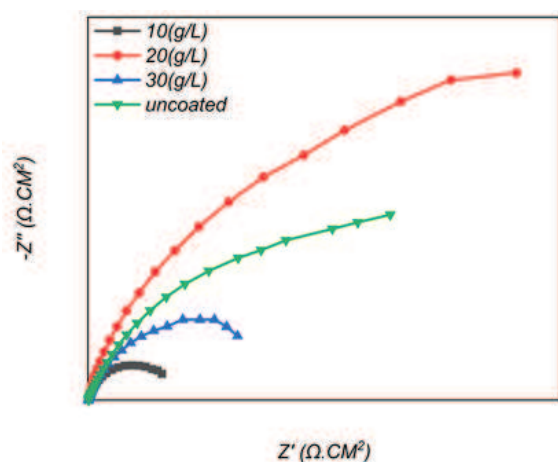
۳-۲- تأثیر مقدار TiO_2 بر مقاومت به خوردگی پوشش Ni-P-W-TiO_2

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به رفتار خوردگی نمونه بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 ایجاد شده را در غلظت‌های متفاوت ۳۰، ۱۰ و 30 g/L TiO_2 را در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ را نشان می‌دهد.

پارامترهای خوردگی حاصل از این نمودارها توسط پلاریزاسیون خطی منحنی‌های تافل آندی و کاتدی در بازه $\pm 100 \text{ mV}$ پتانسیل مدار باز بدست آمده‌اند. مقاومت پلاریزاسیون نیز با استفاده از رابطه Stern-Geary بدست آمد:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 i_{\text{Corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب‌های تافل آندی و کاتدی و i_{Corr} دانسیته جریان

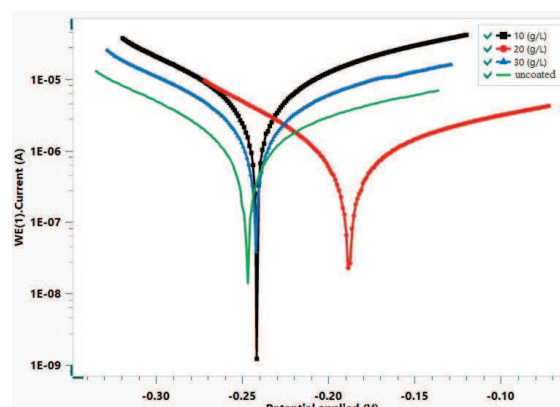


شکل ۳- نمودار نایکویست فولاد بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 در مقادیر متفاوت اکسید تیتانیوم

برای غلظت‌های بیشتر به دلیل آگلومره شدن ذرات اکسیدی حفراتی در پوشش ایجاد می‌شود که باعث کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. بیشتر بودن مقاومت به خوردگی نمونه بدون پوشش نسبت به پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های g/L ۱۰ و ۳۰ اکسید تیتانیوم نیز به دلیل حضور حفره‌ها و تخلخل‌ها در پوشش است. از سوی دیگر با کمتر شدن غلظت ذرات اکسیدی به میزان g/L ۱۰ دانسیته جریان خوردگی تا میزان $4/25 \mu\text{A.cm}^{-2}$ افزایش می‌یابد که این را می‌توان به دلیل کمبود حضور ذرات اکسیدی در سطح پوشش نسبت داد.

حضور ذرات اکسیدی در سطح پوشش‌ها به دلیل ایجاد لایه محافظ در مقابل یون‌های خورنده، مقاومت خوردگی سطح را افزایش می‌دهد. همچنین رسوب ذرات اکسیدی در پوشش از گسترش حفره‌ها برای خوردگی جلوگیری می‌کند و سبب بهبود مقاوم به خوردگی می‌شود [۱۶].

خوردگی است. برای محاسبه نرخ خوردگی از روش اکستراپولاسیون تافل به کمک نرم افزار Nova استفاده شد. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از آزمون پلاریزاسیون در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۲- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 در مقادیر متفاوت اکسید تیتانیوم در محلول 5/3% NaCl .

شکل ۳ نمودار نایکویست نمونه بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 را نشان می‌دهد و نتایج حاصل از این منحنی در جدول ۳ آورده شده است. پوشش‌های ایجاد شده با محافظت از سطح در مقابل عوامل خورنده خارجی مقاومت به خوردگی را بهبود می‌بخشند.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، پتانسیل خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 فقط در مقدار خاصی از حضور اکسید تیتانیوم مقاومت به خوردگی مطلوبی دارد. با افزایش غلظت از g/L ۱۰ به g/L ۲۰ دانسیته جریان خوردگی کاهش و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر غلظت از g/L ۲۰ به g/L ۳۰ جریان خوردگی از $0/62 \mu\text{A.cm}^{-2}$ به $1/94 \mu\text{A.cm}^{-2}$ می‌رسد.

جدول ۴- اطلاعات به دست آمده از منحنی پلاریزاسیون پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO₂ در مقادیر متفاوت اکسید تیتانیوم

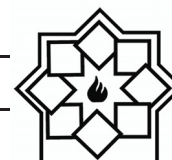
Sample	i_{Corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	E (V)	Corrosion rate (mm/year)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)
Uncoated	۱/۴۸	-۰/۲۴۶	۰/۰۱۷۲	۱۷۴۰۷	۰/۱۷	۰/۸۸
Coated-10 gr TiO ₂	۴/۲۵	-۰/۲۴۴	۰/۰۴۹۴۵	۴۵۷۵/۱	۰/۰۹۲	۰/۰۷۸
Coated-20 gr TiO ₂	۰/۶۲	-۰/۱۹	۰/۰۰۷۳	۲۹۶۵۳	۰/۱۱	۰/۰۶۳
Coated-30 gr TiO ₂	۱/۹۴	-۰/۲۴۳	۰/۰۲۲۶	۹۱۹۳/۵	۰/۰۹۳	۰/۱۸

تیتانیم در پوشش جریان خوردگی، مقاومت پلاریزاسیون افزایش و پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل های نجیب تر پیش می رود. این موضوع می تواند به دلیل دو مکانیسم مختلف باشد. اول اینکه میکروپیل هایی بین ذرات سرامیکی TiO₂ و نیکل در اثر اختلاف پتانسیل استاندارد آن ها تشکیل می شود که این میکروپیل ها پلاریزاسیون آندی را تسهیل نموده و از خوردگی موضعی جلوگیری می نمایند [۱۸-۲۰]. دوم اینکه ذرات سرامیکی TiO₂ با قرارگیری در مکان های مرجعی، میکروساختار نیکل را اصلاح نموده و به عنوان موانع فیزیکی فعالی از دسترسی محیط خورنده به قطعه جلوگیری می کنند [۸]. فیلم اکسید تیتانیم ساختاری سرامیکی دارد و رفتاری شبیه نیمه رسانا دارد. به طور کلی افزودن ذرات رسانا یا نیمه رسانا به پوشش، مساحت سطوح کاتدی را افزایش داده و منجر به شیفت پیدا کردن پتانسیل به مقادیر مثبت تر می گردد [۲۱، ۲۲].

به منظور بررسی دقیق تر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO₂، آزمون الکتروشیمیایی امپدانس مورد استفاده قرار گرفت. نمودارهای ناپکوئیست نمونه بدون پوشش و پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO₂ ایجاد شده را در غلظت های متفاوت ۲۰، ۳۰ و ۱۰ گرم بر لیتر از TiO₂ در

همچنین بزرگتر بودن شیب ناحیه آندی نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت 20 g/L اکسید تیتانیوم، نسبت به نمونه های پوشش داده شده در حمام با غلظت 10 g/L و 30 اکسید تیتانیوم بر وجود یک پوشش با ساختار فشرده تر و ضخامت بالاتر دارد [۱۷].

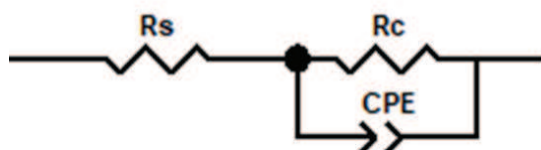
همانطور که از نتایج مشخص است دانسیته جریان خوردگی مربوط به پوشش ایجاد شده در حمام با غلظت 20 g/L اکسید تیتانیوم کمتر از بقیه نمونه های پوشش دار است. از آنجایی که دانسیته جریان خوردگی یک پارامتر مهم برای ارزیابی سینتیک یک واکنش خوردگی می باشد و با مقاومت به خوردگی رابطه معکوس دارد، می توان نتیجه گیری کرد پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO₂ در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم، نسبت به بقیه پوشش های کامپوزیتی نیکل- فسفر- تنگستن مقدار ذرات سرامیکی TiO₂ بیشتری دارد که این موضوع بیانگر اثر مثبت ذرات اکسیدی بر روی مقاومت به خوردگی پوشش نیکل- فسفر- تنگستن می باشد. بهبود مقاومت به خوردگی در اثر افزودن ذرات سرامیکی TiO₂ می تواند ناشی از اینرسی شیمیایی یا به عبارتی توانایی مقاومت این ذرات در برابر اثرات شیمیایی بعضی از محیط ها باشد. با افزایش مقدار ذرات اکسید



مقاومت انتقال بار فولاد زیرلایه یا مقاومت پوشش است که مقاومت پوشش بیانگر توانایی پوشش در برابر نفوذ الکترولیت از طریق سطح آن به فصل مشترک پوشش/زیرلایه می‌باشد [۲۳-۲۵]. عنصر فاز ثابت انحراف از رفتار دی الکتریک ایده آل را نشان می‌دهد و مرتبط با غیر همگنی و خشن بودن سطح است. امپدانس عنصر فاز ثابت از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Z_{\text{CPE}} = 1/Y_0(j\omega)^n \quad (2)$$

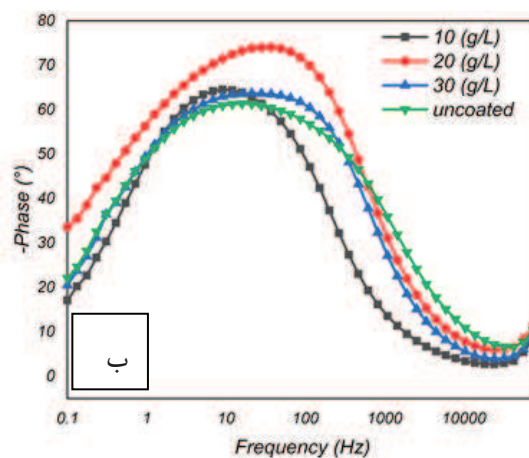
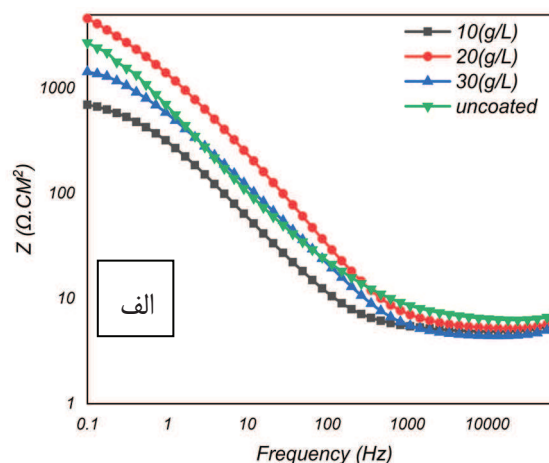
که در آن ω فرکانس زاویه‌ای بر حسب رادیان بر ثانیه، Y_0 ادمیتانس و رابطه مستقیمی با سطح فعال خوردگی داشته و n نیز به زبری سطح نسبت داده می‌شود.



شکل ۵- مدار معادل الکتریکی استفاده شده برای نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده در غلظت های متفاوت اکسید تیتانیوم

مقدار پارامتر n ($1 > n > -1$) درجه انحراف از رفتار ایده آل را نشان می‌دهد. مقادیر -1 ، 0 و 1 به ترتیب بیانگر اندوکتانس، خازن و مقاومت خالص می‌باشند [۲۶، ۲۷]. وجود یک تک قله در نمودارهای زاویه فاز بر حسب فرکانس (شکل ۴-ب) مربوط به نمونه‌های بدون پوشش و پوشش دار بیانگر وجود یک ثابت زمانی است به عبارتی دیگر در این نمونه‌ها، به دلیل وجود ناپیوستگی در پوشش و به تبع آن تماس محیط خورنده با سطح زیرلایه یک سل الکتروشیمیایی فعال بر روی سطح پوشش تشکیل می‌گردد [۲۸]. نتایج حاصل از فیت کردن مدارهای معادل با استفاده

محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین شکل ۴-الف و ۴-ب به ترتیب نمودارهای بد و بد-فاز را برای نمونه‌های مورد آزمایش نشان می‌دهد. همه منحنی ها در بازه فرکانسی ۰/۱ Hz تا ۱۰۰ KHz رسم شده‌اند.



شکل ۴- منحنی های الف) بد، ب) بد-فاز فولاد AISI 304L بدون پوشش و فولاد پوشش داده شده در غلظت های متفاوت ۱۰، ۲۰، ۳۰ g/L TiO_2 در محلول ۳/۵٪ NaCl

مدار معادل نشان داده شده در شکل ۵ بهترین نتایج فیت شده برای زیر لایه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش دار را نشان می‌دهد. در این مدارها، R_s مقاومت محلول، R_c



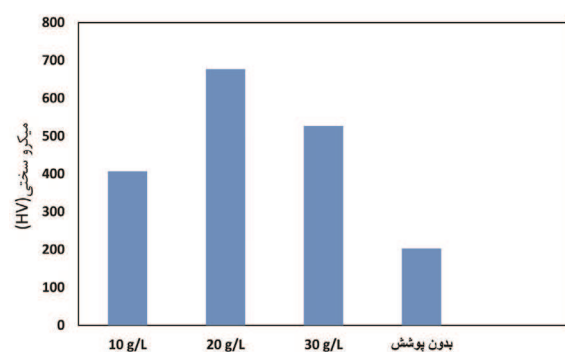
از نرم افزار Zview در جدول ۵ آورده شده است.

همانطور که مشخص است نتایج حاصل از امپدانس با نتایج پلاریزاسیون تافل مطابقت خوبی دارد. شکل منحنی‌های نایکوئیست، نوع واکنش‌های الکتروشیمیایی را که بر روی سطح الکتروود رخ می‌دهند توصیف می‌کند. شباهت شکل این منحنی برای نمونه‌های مختلف حاکی از یکسان بودن مکانیزم خوردگی آن‌ها است. بزرگ‌تر بودن شعاع منحنی نایکوئیست برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم، نسبت به بقیه پوشش‌های کامپوزیتی نیکل-فسفر-تنگستن بیانگر کمتر بودن حفره و تخلخل این پوشش است که نفوذ الکترولیت به داخل پوشش را مختل می‌کند [۲۹]. در حقیقت با تشکیل میکروپیل‌های موضعی در پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-تنگستن حاوی ذرات سرامیکی TiO_2 ، محیط خورنده ملزم به عبور از مسیر نیم دایره‌ای اطراف ذرات سرامیکی TiO_2 جهت رسیدن به زیر لایه شده و در نتیجه مسیر خوردگی طولانی می‌شود [۳۰]. علاوه بر این افزودن ذرات سرامیکی TiO_2 به زمینه نیکل-فسفر-تنگستن باعث کاهش اندازه دانه و افزایش سطح مرزدانه‌ها در کل ساختار می‌شود. افزایش مرز دانه با طولانی کردن مسیر خوردگی باعث کاهش سرعت خوردگی و افزایش مقاومت در برابر خوردگی می‌شود [۳۰]. این موضوع به دلیل عدم وجود عنصر القایی مقاومت پلاریزاسیون برابر با مجموع مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش می‌باشد [۳۱] بالاتر بودن مقاومت پلاریزاسیون برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم نسبت به سایر نمونه‌ها دلالت بر خواص حفاظتی بهتر این پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها دارد. با بررسی

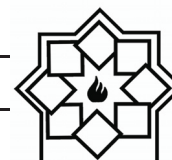
نمودار مدول امپدانس بر حسب فرکانس (شکل ۴-الف) نیز می‌توان دریافت که مقدار امپدانس در فرکانس 0/1 Hz برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم نسبت به سایر نمونه‌ها بزرگتر است که این موضوع دلالت بر مقاومت خوردگی بهتر این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها دارد. علاوه بر این مقدار ادمیتانس عنصر فاز ثابت برای این پوشش برابر با $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$ 0/00017 است که در مقایسه با سایر پوشش‌ها مقدار کمتری می‌باشد. در حقیقت افزایش ظرفیت عنصر فاز ثابت پوشش بیانگر جذب بیشتر الکترولیت توسط پوشش به دلیل وجود تخلخل بیشتر در پوشش می‌باشد و منجر به کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود [۳۲].

۳-۳- تأثیر مقدار TiO_2 بر مقاومت به سایش پوشش Ni-P-W- TiO_2

تأثیر مقدار TiO_2 بر روی میکروسختی پوشش کامپوزیتی Ni-P-W- TiO_2 در شکل ۶ نشان داده شده است.



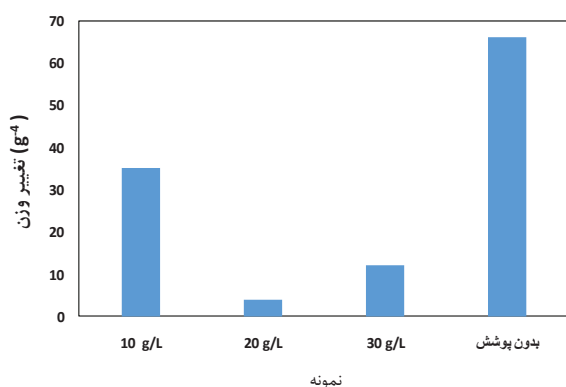
شکل ۶- تغییرات میکروسختی بر حسب غلظت اکسید تیتانیوم موجود در محلول آبکاری برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده



جدول ۵- پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده در غلظت های متفاوت اکسید تیتانیم

Sample	$R_s (\Omega.\text{cm}^2)$	$R_e (\Omega.\text{cm}^2)$	$Y_0\text{-CPEcoat } (\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n)$	n-coat
Ni-P-W-10 gr TiO_2	۴/۷۱	۷۶۸/۲	۰/۰۰۰۶۲	۰/۷۹
Ni-P-W-20gr TiO_2	۴/۹۲	۷۰۵۸	۰/۰۰۰۱۷	۰/۷۵
Ni-P-W-30 gr TiO_2	۴/۳۹	۱۹۲۸	۰/۰۰۰۳۷	۰/۷۳
uncoated	۶/۰۹	۳۴۶۶	۰/۰۰۰۲۱	۰/۷۴

حفرات بیشتر در پوشش سختی کمتری دارد. شکل ۷ تغییرات کاهش وزن نمونه ها را بعد از آزمون سایش برای نمونه های پوشش داده شده در حمام های حاوی غلظت های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ TiO_2 g/L و نمونه بدون پوشش نشان می دهد. کاهش وزن نمونه پوشش داده شده در غلظت ۱۰ TiO_2 g/L برابر با ۳۵ گرم می باشد و با افزایش غلظت تا ۲۰ TiO_2 g/L کاهش وزن روند نزولی دارد.



شکل ۷- تغییرات وزن نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده بر حسب غلظت اکسید تیتانیم موجود در محلول آبکاری بعد از آزمون سایش مربوط به نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده

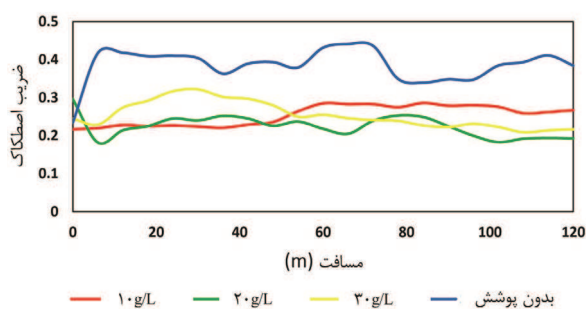
در غلظت ۲۰ TiO_2 g/L کمترین کاهش وزن (۴ g) را از خود نشان داد و با افزایش غلظت ذرات اکسید تیتانیم، کاهش وزن

همانگونه که مشاهده می شود افزایش غلظت از ۱۰ g/L به ۲۰ g/L مقدار میکروسختی افزایش یافته و در غلظت ۲۰ g/L بیشینه مقدار سختی بدست آمد و سپس با افزایش غلظت تا مقدار ۳۰ g/L سختی کاهش می یابد. سختی و مقاومت به سایش پوشش کامپوزیتی نیکل، فسفر، تنگستن و اکسید تیتانیوم می تواند توسط دو عامل تحت تأثیر قرار گیرد، یکی ذرات اکسیدی و دیگری سختی پوشش زمینه، در پوشش زمینه عوامل زیادی در میزان سختی و مقاومت به سایش آن ها دخیل هستند، مانند: اندازه دانه، ضخامت پوشش و نوع ترکیبات آن. ولی تأثیر برای ذرات اکسیدی بر روی سختی و مقاومت به سایش پوشش را می توان به دو نوع مکانیسم تقسیم کرد،

- ۱- پراکندگی و مقدار حضور ذرات در پوشش و
- ۲- مقدار سختی و اندازه ذرات [۳۳، ۳۴]. در تمامی نمونه ها از یک نوع پودر اکسیدی استفاده شد. لذا تغییرات سختی و مقاومت به سایش نمونه ها بیشتر مربوط به درصد حضور ذرات اکسیدی در پوشش است. ذرات اکسیدی رسوب شده در پوشش ایجاد شده در حمام حاوی ۳۰ g/L اکسید تیتانیم بیشتر از پوشش ایجاد شده در حمام حاوی ۲۰ g/L اکسید تیتانیم است ولی این پوشش به دلیل داشتن تنگستن کمتر و



۳۰ g/L اکسید تیتانیوم یکی دیگر از پارامترهایی است که می‌تواند باعث مقاومت به سایش بهتر این پوشش باشد. پوشش‌های کامپوزیتی متشکل از ذرات سخت اکسیدی که به‌خوبی در یک ماتریس فلزی پراکنده می‌شوند دارای مقاومت سختی بالاتر و مقاومت در برابر سایش بیشتر می‌باشند [۳۶-۳۸].



شکل ۸- تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ TiO_2 g/L

نمودار ضریب اصطکاک نمونه‌ها نشان می‌دهد، نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۱۰ g/L اکسید تیتانیوم در مسافت‌های کم ضریب اصطکاک کمی دارد اما با طی کردن تقریباً ۶۰ متر ضریب اصطکاک آن زیاد می‌شود. این موضوع می‌تواند به دلیل کنده شدن برخی ناهمواری‌ها و اضافه شدن به چرخه سایش باشد که در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است [۳۸]. نمودار ضریب اصطکاک نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۲۰ g/L اکسید تیتانیوم پایین‌تر از بقیه نمونه‌ها است و دارای ضریب اصطکاک کمتری است. نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۳۰ g/L اکسید در مسافت‌های اولیه ضریب اصطکاک بالایی دارد و و این را می‌توان به کنده شدن

نمونه‌ها، زیاد شد. ذرات TiO_2 حین سایش می‌توانند از سطح جدا گردیده و باعث کاهش سطح تماس بین پین با زمینه کامپوزیت پوشش شوند. در نتیجه با کاهش مقدار TiO_2 مقاومت به سایش پوشش کاهش می‌یابد. از طرفی با کاهش مقدار TiO_2 ، سختی کاهش یافته و این موضوع منجر به کاهش مقاومت به سایش می‌گردد. بیشترین کاهش وزن مربوط به زیرلایه فولادی ۳۰۴ و کمترین کاهش وزن مربوط به نمونه پوشش داده شده در غلظت ۲۰ TiO_2 g/L است. کاهش وزن کمتر نمونه پوشش داده شده در غلظت ۲۰ TiO_2 g/L بعد از طی ۱۲۰ متر سایش، ناشی از حضور فاز اکسیدی TiO_2 و مقدار بیشتر تنگستن در این پوشش نسبت به بقیه پوشش‌ها است.

یکی از عواملی که بر روی مقاومت به سایش تاثیر می‌گذارد ضریب اصطکاک است [۳۵]. شکل ۸ تاثیر غلظت TiO_2 بر ضریب اصطکاک نمونه‌های پوشش داده شده در مسافت ۱۲۰ متر تحت نیروی ۵ نیوتن را نشان می‌دهد. ضریب متوسط اصطکاک برای زیر لایه بدون پوشش و پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 ایجاد شده در غلظت‌های ۱۰، ۲۰ و ۳۰ TiO_2 g/L به ترتیب برابر ۰/۳۵، ۰/۲۳، ۰/۲۱ و ۰/۲۵ بود. بیشترین ضریب اصطکاک مربوط به زیر لایه فولاد ۳۰۴ است و نمونه‌های پوشش کامپوزیتی دارای ضریب اصطکاک بسیار کمتری نسبت به زیر لایه فولاد ۳۰۴ می‌باشند. پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 ایجاد شده در حمام حاوی ۲۰ g/L اکسید تیتانیوم کمترین ضریب اصطکاک را از خود نشان داد. به عبارتی با افزایش مقدار ذرات TiO_2 خود روانکاری جامد افزایش یافته و ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد [۳۶-۳۸]. توزیع یکنواخت تر اکسید تیتانیوم در زمینه نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۲۰ TiO_2 گسید تیتانیوم نسبت نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی



اکسیدهای سطحی و اضافه شدن به چرخه سایش دانست و با افزایش مسافت و حذف شدن آن‌ها ضریب اصطکاک کم می‌شود. کمتر بودن مقدار تنگستن و فسفر در این نمونه نسبت به نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم منجر به کاهش سختی و بیشتر شدن ضریب اصطکاک این نمونه نسبت به نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L اکسید تیتانیوم شد.

شکل ۹ تصویر SEM از سطح پوشش Ni-P-W-TiO_2 در غلظت‌های $20, 10$ و 30 g/L TiO_2 بعد از آزمون سایش را نشان می‌دهد. سطح سایش برای نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 10 g/L TiO_2 (شکل ۹-الف) دارای عمق بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها است. عمق مسیر سایش با افزایش غلظت از 10 g/L (شکل ۹-الف) به 20 g/L (شکل ۹-ب) کاهش یافت. مکانیزم سایش برای نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های $20, 10$ و 30 g/L TiO_2 خراشان است. با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 تا مقدار g/L 20 به دلیل افزایش ذرات TiO_2 ، توزیع یکنواخت‌تر ذرات سرامیکی، مقدار تنگستن بیشتر و نیز سختی بیشتر پوشش نسبت به سایر پوشش‌ها، مقاومت در برابر سایش افزایش یافت.

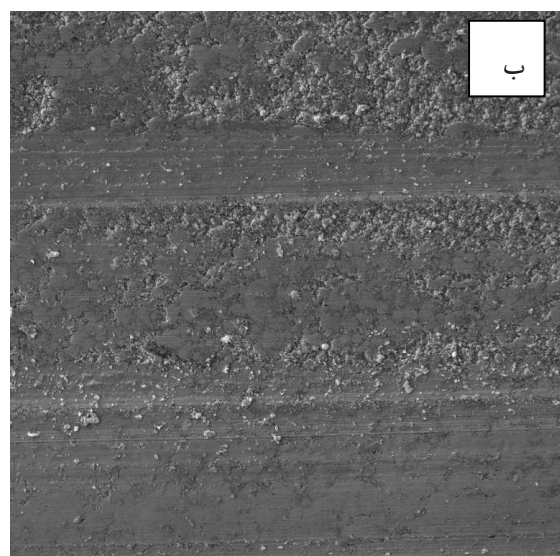
ذرات سخت، خواص تریبولوژیکی و سختی لایه‌های کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 را توسط مکانیزم سخت‌گردانی توزیعی بهبود می‌بخشند. ذرات سخت TiO_2 می‌توانند از تحرک مرزخانه‌های فلزی ممانعت کند. هرچه تعداد ذرات سخت بیش‌تر و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر باشد تعداد بیشتری از نابجایی‌ها را قفل خواهد نمود و از سوی دیگر طبق اثر اوراوان تنش لازم جهت نابجایی قفل شده بین دو ذره

افزایش خواهد یافت. بنابراین هرچه این ذرات ریزتر و توزیع آن‌ها یکنواخت‌تر باشند به دلیل افزایش مساحت سطح آن‌ها، فصل مشترک‌های بین فازی افزایش یافته و از تحرک مرزخانه‌ها می‌کاهند و باعث افزایش مقاومت در برابر سایش می‌شوند [۳۹]. نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی 20 g/L TiO_2 دارای بیشترین مقاومت در برابر سایش نسبت به سایر نمونه‌ها بود. نتایج تحقیق گدھری نشان داد با افزایش غلظت ذرات در داخل الکترولیت، میزان درصد ذرات رسوب کرده در پوشش افزایش یافته که این امر موجب افزایش سختی این پوشش‌ها شده است. ولی در غلظت‌های بالای ذرات TiO_2 ، به دلیل آگلومره شدن، شیب افزایش سختی کاهش پیدا کرده است [۴۰].

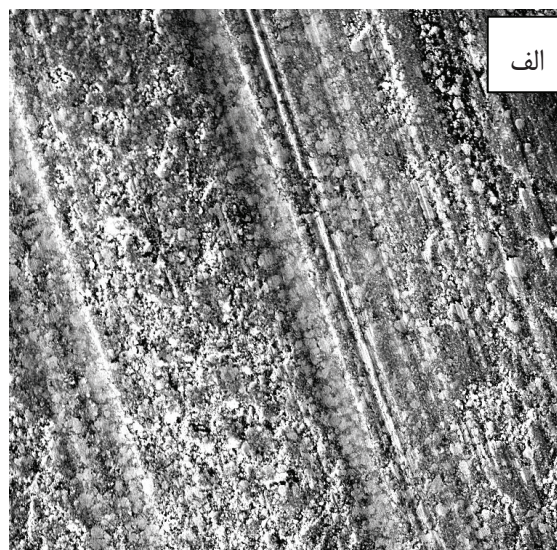
عامل دیگر که باعث افزایش مقاومت در برابر سایش پوشش‌های زمینه نیکلی می‌شود حضور عناصری مانند تنگستن و فسفر می‌باشد.

نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی g/L TiO_2 20 دارای بیشترین مقدار تنگستن و فسفر نسبت به بقیه نمونه‌های پوشش‌دار است. کریشناوین [۴۱] و همکارانش گزارش کردند که با اضافه کردن عناصر آلیاژی مانند، فسفر و بور به رسوب الکتریکی نیکل می‌توان خواصی مانند خوردگی، سختی و سایش را بهبود بخشید. یان [۴۲] و همکارانش نشان دادند که میکروسختی و مقاومت در برابر سایش پوشش‌های نیکل فسفر تا مقدار 9 درصد وزنی فسفر در پوشش افزایش می‌یابد.

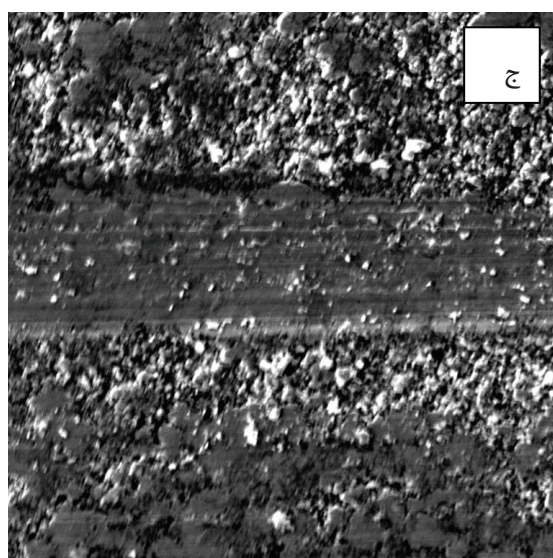
این افزایش به دلیل وجود کریستال‌های بسیار ریز Ni و ذرات سخت بین فلزی Ni_3P می‌باشد.



SEM MAG: 500 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 01/04/20
Device: VEGA TS5130MM
Vega ©Tescan



SEM MAG: 500 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 01/04/20
Device: VEGA TS5130MM
Vega ©Tescan



SEM MAG: 500 x
HV: 20.0 kV
VAC: HiVac
DET: SE Detector
DATE: 01/04/20
Device: VEGA TS5130MM
Vega ©Tescan

شکل ۹- تصویر SEM بعد از ازمون سایش از سطح پوشش Ni-P-W-TiO_2 تشکیل در غلظت (الف) TiO_2 10g/L ، (ب) TiO_2 20g/L و (ج) TiO_2 30 g/L

خطی است. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که کوچک بودن اندازه دانه در ساختار دلیل بالا بودن مقاومت به سایش پوشش می‌باشد.
پالانیپا و همکارانش رفتار سایشی و سختی پوشش‌های Ni-

همچنین هو [۴۳] و همکارانش نشان دادند، با نشست هم زمان فسفر در رسوب الکتریکی نیکل، مقاومت به سایش در حد قابل قبولی بهبود می‌یابد و رابطه بین سختی و مقاومت به سایش برای تمام پوشش‌های نانو کریستال به صورت



P و Ni-P-W را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که پوشش‌های Ni-P-W سختی و مقاومت به سایش بالاتری نسبت به پوشش‌های Ni-P دارند. همچنین نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد هرچقدر میزان فسفر و تنگستن موجود در پوشش زیادتر شود مقاومت به سایش و سختی بیشتر می‌شود [۴۴].

۴- نتیجه گیری

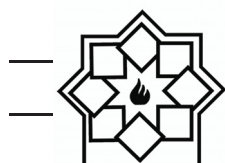
پوشش کامپوزیتی Ni-P-W-TiO_2 بر روی زیر لایه AISI 304L به روش آبکاری الکتریکی ایجاد شد و تاثیر ذرات سرامیکی TiO_2 در غلظت‌های 10، 20 و 30 g/L بر میکروساختار، رفتار خوردگی و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 تا 20 g.L^{-1} در الکترولیت میزان نشست ذرات سرامیکی، فسفر و تنگستن در پوشش افزایش و سپس کاهش یافت.
- ۲- پوشش ایجاد شده در غلظت 20 g/L TiO_2 سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- ۳- پوشش ایجاد شده در حمام حاوی 20 g/L TiO_2 کمترین دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان داد. علاوه بر این کاهش ظرفیت پوشش با افزایش غلظت ذرات اکسید تیتانیم در آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بیانگر کاهش تخلخل و منافذ پوشش به دلیل وجود ذرات اکسید تیتانیم است که در نتیجه این امر نفوذ الکترولیت به داخل پوشش کمتر بوده و مقاومت به خوردگی پوشش افزایش می‌یابد.
- ۴- با افزایش غلظت ذرات سرامیکی TiO_2 تا 20 g.L^{-1}

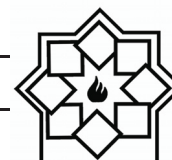
میکروسختی افزایش یافت و بعد از آن کاهش یافت.
۵- پوشش ایجاد شده در حمام حاوی 20 g/L TiO_2 کمترین کاهش وزن نمونه و بیشترین به سایش را بعد از تست سایش از خود نشان داد. حضور بیشتر مقدار اکسید تیتانیم در پوشش و کاهش ضریب اصطکاک منجر به افزایش سختی و مقاومت در برابر سایش شد.

مراجع

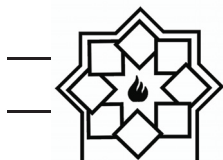
- [1] B.G. Mellor, "Surface coatings for protection against wear", Cambridge Englan, 2007.
- [2] M. Staia, et al., "Wear performance and mechanism of electroless Ni-P coating", Surface and coatings Technology, Vol. 86, pp. 598-602, 1996.
- [3] I.U. Haq, K. Akhtar, T.I. Khan, A.A. Shah, "Electrodeposition of Ni- Fe_2O_3 nanocomposite coating on steel", Surface and Coatings Technology, Vol. 235, pp. 691-698, 2013.
- [4] S. Geng, et al., "Electroplated Ni- Fe_2O_3 composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application", International journal of hydrogen energy, Vol. 37, pp. 10850-10856, 2012.
- [5] L. Song, Y. Wang, W. Lin, Q. Liu, "Primary investigation of corrosion resistance of Ni-P/ TiO_2 composite film on sintered NdFeB permanent magnet", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, pp. 5146-5150, 2008.
- [6] S. Shibli, V. Dilimon, "Effect of phosphorous content and TiO_2 -reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 1694-1700, 2007.
- [7] E. Rudnik, L. Burzyńska, Ł. Dolasiński,



- 2008.
- [15] A.K. Pradhan, S. Das, "Pulse-reverse electrodeposition of Cu-SiC nanocomposite coating: effect of concentration of SiC in the electrolyte", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 590, pp. 294-302, 2014.
- [16] S. Sadreddini, A. Afshar, "Corrosion resistance enhancement of Ni-P-nano SiO₂ composite coatings on aluminum", *Applied surface science*, Vol. 303, pp. 125-130, 2014.
- [17] H. Duan, C. Yan, F. Wang, "Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 3785-3793, 2007.
- [18] A.A. Aal, "Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 474, pp. 181-187, 2008.
- [19] Y. Wang, et al., "Preparation and property of sol-enhanced Ni-B-TiO₂ nano-composite coatings", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 617, pp. 472-478, 2014.
- [20] M.H. Fini, A. Amadeh, "Improvement of wear and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy by applying Ni-SiC nanocomposite coating via pulse electrodeposition", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 2914-2922, 2013.
- [21] J.L. Stojak, J.B. Talbot, "Effect of particles on polarization during electrocode position using a rotating cylinder electrode", *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 31, pp. 559-564, 2001.
- [22] A. Sadeghi, R. Khosroshahi, Z. Sadeghian, "Morphological, mechanical, M. Misiak, "Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 7414-7420, 2010.
- [8] P. Baghery, M. Farzam, A. Mousavi, M. Hosseini, "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3804-3810, 2010.
- [9] H. Gül, et al., "Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 4260-4267, 2012.
- [10] Y. Wang, et al., "Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 79-84, 2015.
- [11] K. Holmberg, A. Matthews, "Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications", *Tribology Series*, 1994.
- [12] H.K. Lee, H.Y. Lee, J.M. Jeon, "Codeposition of micro-and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 4711-4717, 2007.
- [13] M. Alizadeh, et al., "Structural characterization of electro-codeposited Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 611, pp. 161-166, 2014.
- [14] L.P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele, L. D'Urzo, "A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition", *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 3, pp. 356-408,



- coating for sintered NdFeB magnet", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 482, pp. 339-344, 2009.
- [30] A. Stankiewicz, J. Masalski, B. Szczygieł, "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", *Materials and Corrosion*, Vol. 64, pp. 908-913, 2013.
- [31] A. Bai, P.Y. Chuang, C.C. Hu, "The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 82, pp. 93-100, 2003.
- [32] M.J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, "A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe₂O₃ nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 12, pp. 277-292, 2015.
- [33] M.R. Ahmadi, et al., "Precipitate strengthening of non-spherical precipitates extended in $\langle 100 \rangle$ or $\{100\}$ direction in fcc crystals", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 590, pp. 262-266, 2014.
- [34] U. Lagerpusch, E. Nembach, "Superposition of solid solution and oxide dispersion strengthening in the system CuAu-SiO₂", *Scripta materialia*, Vol. 42, 2000.
- [35] M. Neale, M. Gee, "A guide to wear problems and testing for industry", William Andrew, 2001.
- [36] A. Lelevic, "Ni-P coatings electroplating-A review, Part II: Ni-P composites", *arXiv preprint arXiv: 1807.04692*, Vol., pp. 2018.
- corrosion and hydrogen permeation characteristics of Ni-nano-TiO₂ composite coating compared to Ni electrodeposited on low carbon steel", *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, Vol. 5, pp. 186-192, 2011.
- [23] C. Hsu, C. Lin, K. Huang, K. Ou, "Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti, Cr) N coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 231, pp. 380-384, 2013.
- [24] M. G. Fontana, "Corrosion Engineering" 3rd Edition, McGraw-Hill Book Company, 2005.
- [25] M. Srivastava, V.E. Selvi, V.W. Grips, K. Rajam, "Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 3051-3060, 2006.
- [26] A.C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al₂O₃-Ni nano composite coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 4557-4563, 2008.
- [27] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 67-70, 2007.
- [28] Y.W. Song, D.Y. Shan, E.H. Han, "High corrosion resistance of electroless composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 2135-2143, 2008.
- [29] Q. Li, et al., "Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite



- [37] B. Bozzini, C. Martini, P. Cavallotti, E. Lanzoni, "Relationships among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behaviour of electroless Ni-P (9%)/B4C films", *Wear*, Vol. 225, pp. 806-813, 1999.
- [38] S. Alirezai, et al., "Effect of alumina content on wear behaviour of Ni-P-Al₂O₃ (α) electroless composite coatings", *Surface engineering*, Vol. 21, pp. 60-66, 2005.
- [39] H. Gül, et al., "Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings", *Wear*, Vol. 267, pp. 976-990, 2009.
- [40] P. Gadhari, P. Sahoo, "Optimization of coating process parameters to improve microhardness of Ni-P-TiO₂ composite coatings", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 2, pp. 2367-2374, 2015.
- [41] K. Krishnaveni, T.S. Narayanan, S. Seshadri, "Electrodeposited Ni-B coatings: Formation and evaluation of hardness and wear resistance", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99, pp. 300-308, 2006.
- [42] M. Yan, H. Ying, T. Ma, "Improved microhardness and wear resistance of the as-deposited electroless Ni-P coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 5909-5913, 2008.
- [43] K.H. Hou, M.C. Jeng, M.-D. Ger, "A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated", *Wear*, Vol. 262, pp. 833-844, 2007.
- [44] M. Palaniappa, S. Seshadri, "Friction and wear behavior of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy coatings", *Wear*, Vol. 265, pp. 735-740, 2008.