

تاثیر pH بر روی مورفولوژی و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂-ZrO₂

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حسین خداوردی لو، هادی ابراهیمی فر*

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 توانایی بالایی در بهبود خواص سطح مانند افزایش مقاومت به خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂-ZrO₂ بر روی زیرلایه‌ی فولادی AISI 316L بوسیله آبکاری با روش جریان مستقیم نشست داده شد و تاثیر pHهای مختلف ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ بر مورفولوژی پوشش و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی مورفولوژی پوشش از میکروسکوپ الکترونی رومی (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵٪ NaCl استفاده شد. نتایج SEM و آنالیز EDX نشان داد که پوشش ایجاد شده در pH=4 بیشترین پیوستگی و یکنواختی را داشته و بالاترین مقدار نشست ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم مربوط به این pH است. همچنین نتایج پلاریزاسیون نشان داد که بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به رسوب ایجاد شده در pH=4 است. در pHهای کمتر و بیشتر از ۴ پوشش پیوسته نبود و در برخی از قسمت‌ها ترک و حفره مشاهده شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ خرداد ۱۳۹۸
پذیرش: ۱۲ شهریور ۱۳۹۸

کلید واژه:

فولاد ضد زنگ AISI 316L
پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂-
ZrO₂، pH میکروساختار،
پلاریزاسیون

۱- مقدمه

یکی از مهمترین قسمت‌های هر قطعه سطح آن است. نکته قابل توجه این است که اغلب قطعات در اثر عیوب سطحی دچار تخریب و شکست می‌شوند [۱]. در عمل با انجام فرایندهایی بر روی فلز و یا محیط و یا هر دو می‌توان خوردگی را کنترل کرد. مهمترین و خاص ترین روش برای کاهش سرعت خوردگی استفاده از پوشش‌های سطحی بر روی قطعات است که تغییری در خواص مکانیکی ایجاد نکرده ولی مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد [۲].

روش‌های متنوعی جهت تهیه پوشش به کار می‌روند که آبکاری الکتریکی، ترمال اسپری، PVD، CVD، الکترولس، الکتروفورتیک، سل-ژل، پلاسما و ... از جمله آنهاست. تکنیک رسوبدهی الکتریکی یکی از روش‌های صنعتی است که علاوه بر یکنواخت بودن، پوشش حاصل از آن ارزان بوده و قابلیت تکرار پذیری داشته و مانع از اسراف و اتلاف مواد می‌شود [۳]. میزان و توزیع ذرات در حین فرایند آبکاری به پارامترهای مختلفی از جمله ترکیب حمام، دما، دانسیته جریان، زمان، pH و افزودنی‌ها بستگی دارد [۴-۶].



نیکل-فسفر و بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همچنین هم‌سوی ذرات زیرکونیا مطابق با گزارش سانگ و همکارانش [۱۳] موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل-فسفر و مطابق با گزارش‌های ستانکویز و همکارانش [۱۴] موجب کاهش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل-فسفر شده است. یکی از پارامترهای تأثیر گذار بر مورفولوژی پوشش، pH حمام آبکاری است.

در پژوهشی یانگ و همکارانش به بررسی تأثیر pH (۴/۵-۳/۵) بر مورفولوژی و سختی آبکاری الکتریکی پوشش‌های کبالت-فسفر پرداختند. آن‌ها دریافتند که با افزایش pH مورفولوژی پوشش‌های نانوکریستال از حالت کروی به حالت سوزنی و از حالت روشن به نسبتاً تاریک تغییر پیدا کرد. تفاوت در جهت‌گیری دانه‌های پوشش با تغییر pH می‌تواند علت این تغییر باشد [۱۵]. در تحقیقی دیگر پوشش کامپوزیتی نیکل-زیرکونیا به روش آبکاری الکتریکی بر روی فولاد زنگ‌نزن ایجاد شد و تأثیر افزایش pH (۴/۵-۳) بر ساختار و مورفولوژی پوشش نیکل بررسی شد [۱۶]. نتایج حاکی از آن بود که علی‌رغم عدم تغییر ساختار پوشش نیکل، مورفولوژی تغییر کرد. تیان و همکارانش [۱۷] اثر pH (۵/۵-۲) را روی پوشش Ni-Co مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق آنها نشان داد با افزایش مقدار pH سطح پوشش یکنواخت تر می‌شود.

بنابراین انتظار می‌رود افزودن ذرات سرامیکی تیتانیا و زیرکونیا به پوشش‌های نیکل-فسفر خواص خوردگی این پوشش‌ها را بهبود بخشد. با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تاکنون پوشش Ni-P-TiO₂-ZrO₂ تولید نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم، مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-P را بهبود بخشد.

استفاده از ذرات اکسیدی در کنار پوشش‌های زمینه فلزی و تولید پوشش‌های کامپوزیتی خواص پوشش‌های مذکور را افزایش می‌دهد. یکی از انواع پوشش‌های پر کاربرد در صنعت، پوشش‌های نیکل-فسفر هستند. ذرات سرامیکی که با نیکل و فسفر بالا مورد آبکاری قرار می‌گیرند روشی مناسب برای تهیه پوششی با خواص مکانیکی و خوردگی بهتر می‌باشد. حمدی و همکارانش [۷] در مورد تأثیر میزان اکسید آلومینیوم موجود در حمام نیکل-فسفر در بازه ۱۰۰-۲۵ g/L تحقیق کردند و نشان دادند که بیشترین میزان بهبود خوردگی زمانیست که میزان آلومینای موجود در محلول ۷۵ g/L باشد. در پژوهشی دیگر تأثیر اندازه ذرات Al₂O₃ بر روی پوشش دهی نیکل فسفر بررسی شد و نتیجه شد که بیشترین ترکیب پذیری در حالت میانی بین میکرو و نانو است. مقایسه بین ذرات به اندازه‌های ۵۰ نانو متر و ۰/۳ میکرو متر و ۱ میکرو متر انجام شده است [۸] و [۹]. در تحقیقی دیگر از ذرات SiC در پوشش دهی نیکل-فسفر همراه با PTFE با تکنیک الکتروفورز استفاده شد و نشان داده شد که حضور هر دو ذره بصورت همزمان در پوشش موجب افزایش و بهبود زیاد خواص سایشی نسبت به حالت‌هایی که هر کدام از ذرات بصورت جداگانه در پوشش حضور دارند شده است [۱۰ و ۱۱].

اخیراً زیرکونیا نیز به عنوان یک ماده‌ی سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است. مطالعه‌ای که توسط سانگ و همکارانش [۱۲] در مورد رفتار تریبولوژیکی پوشش نیکل-فسفر-زیرکونیا انجام گرفت کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر-زیرکونیا نسبت به پوشش



[۱۸-۲۱]. سپس به مدت یک دقیقه در محلول اسید هیدروکلریک گذاشته شدند. اسید هیدروکلریک طبق استاندارد نقاط باقیمانده غیر فعال احتمالی موجود روی سطح را از بین خواهد برد [۱۸]. به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه بلافاصله در محلول آبکاری قرار داده شد. ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش

240 g/L	سولفات نیکل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
35 g/L	کلرید نیکل ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
30 g/L	بوریک اسید (H_3BO_3)
2.5 g/L	سدیم فسفینات ($\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
20 g/L	اکسید زیرکونیوم (ZrO_2)
30 g/L	اکسید تیتانیوم (TiO_2)
1 g/L	ساخارین
0.2 g/L	سورفکتانت (SDS)
60-65 °C	دما
200rpm	سرعت هم زدن
3,3.5,4,4.5	pH
40 mA/cm ²	چگالی جریان

تمامی ترکیبات داده شده با یکدیگر به یک بشر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر اضافه شدند و با افزودن آب مقطر دوبار تقطیر حجم حمام به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. برای ایجاد حمام یکنواخت قبل از اضافه کردن ذرات سرامیکی، حمام به مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به ترتیب اکسید تیتانیوم با اندازه ذره متوسط ۲ میکرومتر و

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂-ZrO₂ با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم در مقادیر متفاوت pH روی فولاد زنگ نزن آستینیتی AISI 316L رسوب داده شد و تاثیر مقادیر متفاوت pH بر روی مورفولوژی، مقدار نشست اکسید تیتانیوم/اکسید زیرکونیوم و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 316L استفاده شد. از این فولاد قطعاتی با ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی متر مکعب به عنوان زیرلایه کاتدی تهیه شد. از ورق نیکلی با خلوص ۹۹/۹٪ با ابعاد ۲۰×۲۰×۳ میلی متر مکعب به عنوان آنود 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 و بر اساس استاندارد ASTM B254R انجام شد. نمونه‌ها پس از خروج با آب مقطر شسته شدند و در مرحله آخر به منظور فعال سازی سطح در محلول اسید فسفریک ۸۵٪ با جریان ۵۰۰ mA/cm² و به مدت ۳ دقیقه الکتروپولیش شدند. برای زدودن لایه اکسید کروم و ایجاد نقاط فعال از دانسیته جریان ۵۰۰ mA/cm² استفاده شد [۱۸]. برای آماده سازی، نمونه‌ها به صورت اندی الکتروپولیش شدند. آماده سازی سطح فولاد زنگ نزن و ساخت نمونه‌ها بر اساس سایر تحقیقات انجام شده در این زمینه و بر اساس استاندارد ASTM B254R انجام شد



آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکتروود کمکی استفاده گردید. منحنی‌های پلاریزاسیون نسبت به OCP و با سرعت $1 \text{ mV} \cdot \text{Sec}^{-1}$ رسم شدند و برای تحلیل آزمون‌ها از نرم افزارهای NOVA 1.11 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش

پوشش‌های کامپوزیتی $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ از الکتروولت‌هایی با غلظت 20 g/L زیرکونیا و 30 g/L تیتانیا و دانسیته جریان 40 mA/cm^2 و $\text{pH}=3,3.5,4,4.5$ و محدوده دمایی $60-65^\circ\text{C}$ بر روی زیرلایه فولادی آبکاری الکتریکی شدند. شکل ۱ مورفولوژی سطح پوشش داده شده در pH‌های مختلف را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل ۱-الف سطح پوشش نمونه S1 دارای ترک بوده و جدایش و ناپیوستگی در پوشش مشاهده می‌شود. در مقادیر پایین pH، آزاد شدن گاز هیدروژن به شدت روی نشست رسوب تاثیر گذاشته و موجب ایجاد ناپیوستگی‌هایی بر روی سطح پوشش می‌شود [۲۱]. ساختار پوشش کامپوزیتی نمونه S2 در شکل ۱-ب نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است پوشش بهم پیوسته بوده اما در برخی از قسمت‌ها حفره‌هایی دیده می‌شود. همچنین نشست ذرات بصورت غیر یکنواخت است. حضور حفره‌ها و ترک‌ها می‌تواند ناشی از تشکیل ترکیبات نامناسب در این pH بر روی سطح باشد. تشکیل چنین ترکیباتی بر روی سطح مکان‌های مناسب برای جوانه زنی را حذف کرده و منجر به ایجاد ترک یا حفره بر روی سطح خواهد شد. این

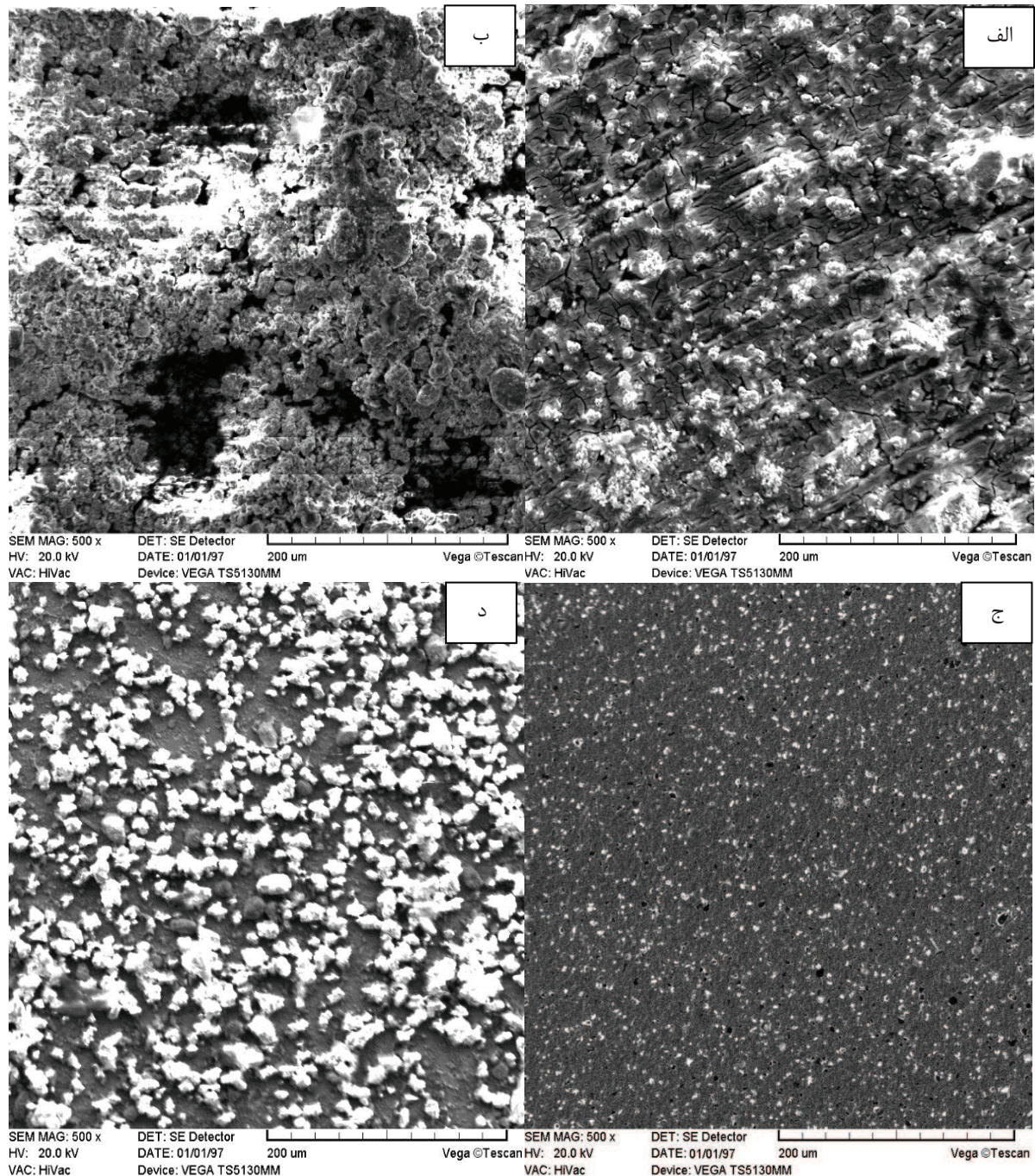
سپس اکسید زیرکونیوم با اندازه ذره متوسط ۵ میکرومتر به محلول اضافه شدند. برای توزیع یکنواخت ذرات سرامیکی و جلوگیری از آگلومره شدن محلول به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه آلتراسونیک مغناطیسی هم زده شد. زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۱۶ دقیقه و حجم حمام ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. فرآیند آبکاری در pHهای ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ انجام گردید. انتخاب این محدوده pH بر اساس سایر تحقیقات گذشته انجام شد [۱۵-۱۷]. برای تنظیم pH حمام از اسید سولفوریک و هیدروکسید آمونیوم استفاده شد. بعد از انجام پوشش‌دهی الکترودهی کاری با آب دو بار تقطیر شسته شدند و سپس در هوا خشک شدند. نمونه‌های پوشش داده شده در حمام‌های با pHهای ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ به ترتیب به صورت S1، S2، S3 و S4 نامگذاری شدند.

بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده 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 آزمون طبق دستورالعمل استاندارد ASTM G3 عمل شد و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول $3\% \text{ NaCl}$ جهت رسیدن به حالت پایدار، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها ثبت شد. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکتروودکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع که همه پتانسیل‌های اندازه‌گیری شده در این تحقیق نسبت به



پوشش ایجاد شده در تحقیق آن‌ها در pH پایین حاوی چندین حفره و ترک بود. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد تصاعد گاز هیدروژن به شدت روی رسوب تأثیر می‌گذارد.

موضوع در سایر پژوهش‌ها نیز مشاهده شد. نتایج تحقیق تیان و همکارانش [۱۷] نشان داد در مقادیر پایین pH (۲/۰ و ۳/۱) هیدروژن اتمی و هیدریدها در پوشش‌ها وجود دارند.



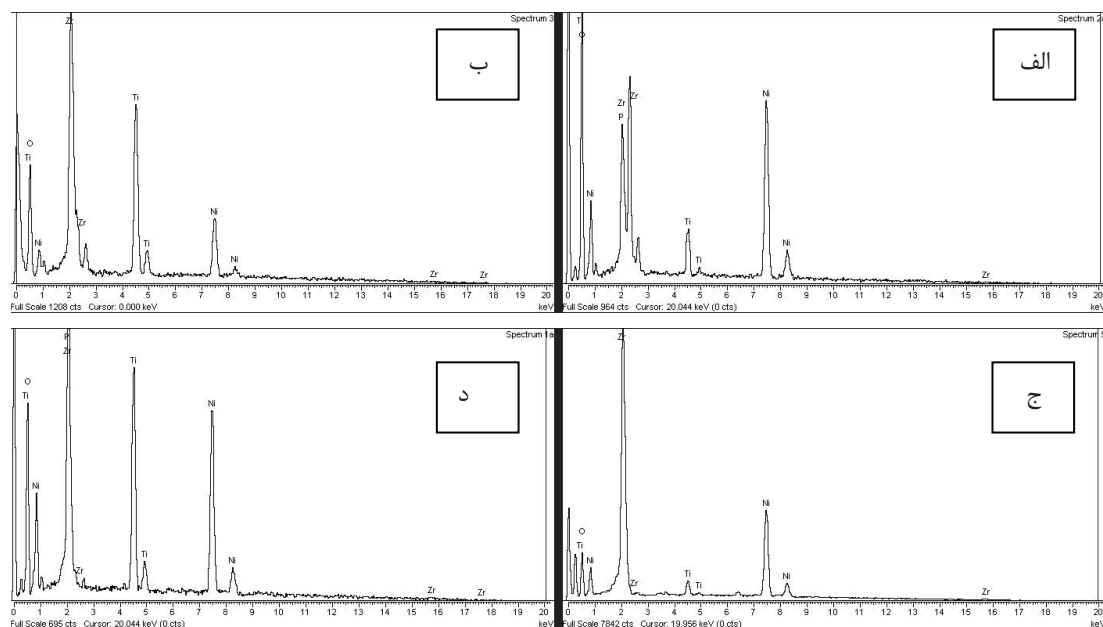
شکل ۱- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در pH=3 (الف)، pH=3.5 (ب)، pH=4 (ج) و pH=4.5 (د)



زمان کافی برای آزادسازی تنش داخلی و ترک خوردگی که ممکن است در پوشش‌ها رخ دهد، وجود نداشته باشد. شکل ۱-د نمونه S4 را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱-د پوشش تولید شده غیریکنواخت بوده و تمایل ذرات برای آگلومراسیون بیشتر بوده است. تمامی ذرات آگلومره شده موجود بر روی سطح ذرات سرامیکی تیتانیا و زیرکونیا نبوده و بخش زیادی از آنها بر اساس رنگ ظاهری و حالت ترک‌دار سطح و آنالیز EDX ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی حاوی نیکل هستند.

آنالیز EDX نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ آورده شده است. آنالیز EDX از کل سطح نمونه و در بزرگنمایی 100x انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۱۸۰ ثانیه در بزرگنمایی 100x تحت پرتو الکترونی و آنالیز EDX قرار داشتند و بعد از تثبیت آنالیز، ترکیب شیمیایی یادداشت گردید.

شکل ۱-ج مورفولوژی سطح پوشش نمونه S3 را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در pH=4 اثر هیدریدها و هیدروژن از بین رفته و سطح صاف و پوشش یکنواختی بدست آمده است. همچنین نرخ رسوبدهی بالاتر سبب می‌شود که زمان کافی برای آزادسازی تنش داخلی و ترک خوردگی که ممکن است در پوشش رخ دهد، وجود نداشته است [۲۲]. با افزایش pH نرخ آزاد شدن هیدروژن کاهش یافته و نرخ رسوب دهی افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش pH تشکیل ترکیبات ترد هیدریدی محدود می‌شود [۲۳]. در تحقیقات دیگر نیز با افزایش pH تشکیل ترکیبات هیدریدی محدود شد. تیان و همکارانش در پژوهش خود نشان دادند در مقادیر pH بالاتر (۴/۳ و ۵/۴) اثر هیدروژن و هیدریدها کمتر آشکار می‌شود و حفره‌ها و ترک‌ها تقریباً ناپدید می‌شوند. به طور همزمان، نرخ رسوب دهی با افزایش pH افزایش می‌یابد. نرخ رسوب دهی بالاتر سبب می‌شود که



شکل ۲- آنالیز EDX از پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ در pH=3 (الف)، pH=3.5 (ب)، pH=4 (ج) و pH=4.5 (د)

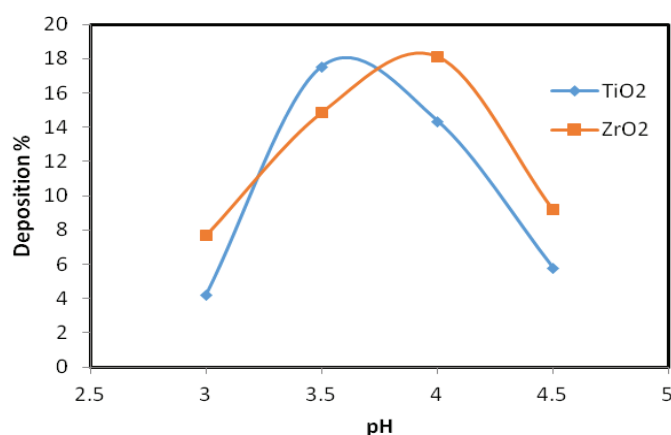


صورت $Ni(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n^{2+}$ می‌باشد [۲۳]. بنابراین در pH های پایین (۳ و ۳/۵)، تشکیل کمپلکس‌های نامناسب برای رسوب نیکل منجر به کاهش بازدهی جریان می‌شود. البته به این نکته بایستی توجه داشت که در pH پایین، یون‌های نیکل به صورت هیدراته وجود دارند [۲۴]. بنابراین در pH های بالاتر از ۴، در حضور هیدروکسیدهای نیکل محلول الکترولیت کدر شده و منجر به کاهش رسوب و کاهش بازدهی جریان می‌شود. دلیل دیگر برای افزایش میزان رسوب در اثر افزایش pH و به دنبال آن کاهش مقدار نشست نیکل و آگلومره شدن ذرات با افزایش بیشتر pH، مربوط به غلظت یون‌های H^+ در الکترولیت است. با افزایش pH، آزاد شدن هیدروژن کاهش می‌یابد و بنابراین بازدهی جریان و نرخ رسوب دهی افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر (بیشتر از ۴)، تشکیل هیدروکسیدهای نیکل و محصولات آنها منجر به کاهش مقدار کاتیون‌های آزاد فلزی (Ni^{2+}) می‌شود. تشکیل چنین ترکیباتی منجر به کاهش بازدهی جریان و نرخ رسوب دهی شده [۲۲ و ۲۳] که با تصاویر میکروسکوپی نیز مطابقت دارد (شکل ۱).

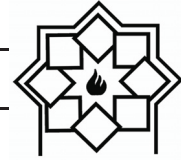
همانگونه که مشاهده می‌شود در تمامی pH ها پیک‌های نیکل، تیتانیوم، زیرکونیوم و اکسیژن مشاهده می‌شود. پیک فسفر فقط در pH های ۳/۵ و ۴ ظاهر شده است. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، فسفر، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم را تایید می‌کند.

شکل ۳ تغییرات میزان نشست ذرات اکسیدی تیتانیا و زیرکونیا بر اثر تغییر pH را نشان می‌دهد. مقدار نشست زیرکونیا و تیتانیا در پوشش از روی آنالیز EDX و گرفتن نسبت بین مقادیر وزنی Zr و Ti و O تعیین شد. همانطور که مشاهده می‌گردد رسوب ذرات در pH ۳/۵ تا ۴ بیشترین میزان را دارد و بعد از آن با افزایش pH درصد نشست تیتانیا و زیرکونیا در پوشش کاهش می‌یابد. با افزایش pH تا مقدار ۴، مقدار نیکل و فسفر کاهش و سپس افزایش پیدا کرد. دلیل کاهش مقدار فسفر و نیکل، افزایش مقدار ذرات سرامیکی تیتانیا و زیرکونیا در پوشش بود.

در pH های پایین، Ni^{2+} عمدتاً به صورت $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ وجود دارد و در pH های بالاتر به



شکل ۳- تاثیر pH بر روی میزان نشست ذرات ZrO_2 و TiO_2



می‌باشد. اگر پتانسیل زتا ذرات خیلی منفی و یا مثبت باشد ذرات تمایل به دفع یکدیگر دارند و در مقابل آگلومره شدن مقاومت می‌کنند. اگر پتانسیل زتا ذرات کم باشد و نزدیک به صفر باشد هیچ عاملی مانع نزدیک شدن ذرات به همدیگر یا آگلومره شدن ذرات نمی‌شود. pH مهمترین پارامتری می‌باشد که پتانسیل زتا را تحت تاثیر قرار می‌دهد. با افزایش pH در صورت اضافه کردن قلیایی‌ها سطح ذرات منفی‌تر می‌شود یا اینکه حداقل مقدار بار مثبت آن کمتر می‌شود [۲۷ و ۲۸]. اگر به محیط اسید اضافه شود یونیزاسیون منجر به کاهش یون‌های هیدروکسیل شده که منجر به مثبت‌تر شدن سطح می‌شود. بنابراین ذرات TiO_2 و ZrO_2 در pH پایین، مثبت‌تر و در pH بالا، منفی‌تر می‌شوند [۲۸ و ۲۹]. اضافه کردن سورفکتانت به حمام سبب مثبت‌تر شدن مقدار زتاپتانسیل محلول الکترولیت شده و در نتیجه سبب افزایش رسوب ذرات می‌شود. همچنین افزایش بیش از حد مقدار سورفکتانت می‌تواند سبب شکنندگی پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه شود. اضافه کردن سورفکتانت باعث بهبود پراکندگی ذرات می‌شود [۲۸]. توزیع ذرات پوشش $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در حضور SDS یکنواخت‌تر بوده و این موضوع افزایش چسبندگی رسوب به زمینه را نیز در پی خواهد شد (شکل). [۲۹ و ۳۰].

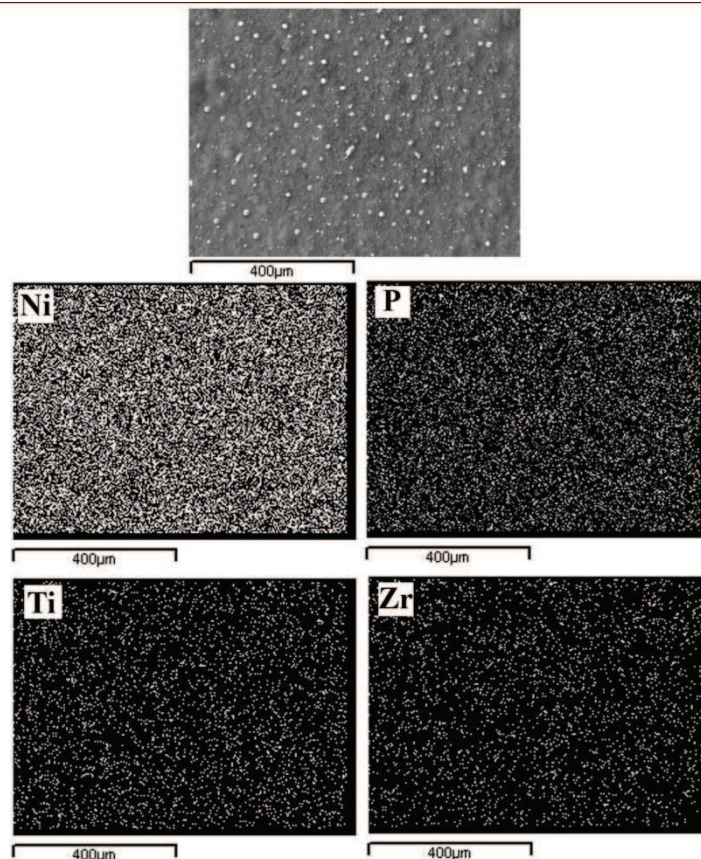
شکل ۴ تصویر SEM از مورفولوژی سطحی و آنالیز EDX از فولاد زنگ نزن AISI 316L پوشش داده شده در حمام با غلظت 20 g/L زیرکونیا و 30 g/L تیتانیا با اسیدیته ۴ و دانسیته جریان 40 mA.cm^{-2} بعد از ۱۶ دقیقه رسوب الکتروشیمیایی در محدوده دمایی $65-60^\circ\text{C}$ را نشان می‌دهد. تصویر SEM و آنالیز mapping از پوشش بهینه توزیع یکدست و یکنواخت عناصر نیکل، فسفر، تیتانیوم و زیرکونیوم را نشان می‌دهد.

همچنین در pHهای بالاتر ($\text{pH}=4.5$) از آنجایی که مقدار ذراتی که به سطح کاتد می‌رسند بیش از مقدار توانایی جذب کردن سطح می‌باشد آگلومره شدن اتفاق می‌افتد و دوباره محل‌های مناسب جوانه‌زنی کاهش پیدا خواهد کرد. تمایل ذرات کوچک درون حمام به کاهش مقدار انرژی سطحی منجر به آگلومره شدن ذرات می‌شود [۲۵ و ۲۶]. در pH $4/5$ میزان رسوب نیکل و ترکیبات ناخواسته بیشتر شده ولی رسوب اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم که هدف تحقیق بود کمتر شد. تمامی ذرات آگلومره شده موجود بر روی سطح اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم نبوده و بخش زیادی از آنها ترکیبات اکسیدی و هیدروکسیدی حاوی نیکل هستند. این موضوع در سایر تحقیقات نیز مشاهده شد [۲۲]. عامل دیگری که باعث آگلومره شدن ذرات در $\text{pH}=4.5$ می‌شود پتانسیل زتا، پتانسیل الکتریکی بین سطح ذره جامد و محیط آبی می‌باشد که بوسیله زتا سائزر مطابق با رابطه هنری محاسبه می‌شود:

$$Z = \frac{3\eta U_E}{2\epsilon f(La)} \quad (1)$$

که Z پتانسیل زتا، η ویسکوزیته محلول، U_E جنبش الکترودفورتیک، ϵ ثابت دی الکتریک محلول و $f(Ka)$ تابع هنری می‌باشد [۲۶].

تحقیقات مشابه مقدار پتانسیل زتا برای پوشش‌های نیکل-فسفر را در محدوده pH بین $3/5$ تا $4/5$ صفر گزارش کردند [۷-۱۱]. در این پژوهش نیز با توجه به اینکه کمترین مقدار آگلومره شدن در نمونه S4 اتفاق افتاد مقدار پتانسیل زتا در حدود این pH بایستی صفر باشد. مقدار پتانسیل زتا بیانگر برخورد ذرات می‌باشد و معیاری برای پایداری سوسپانسیون



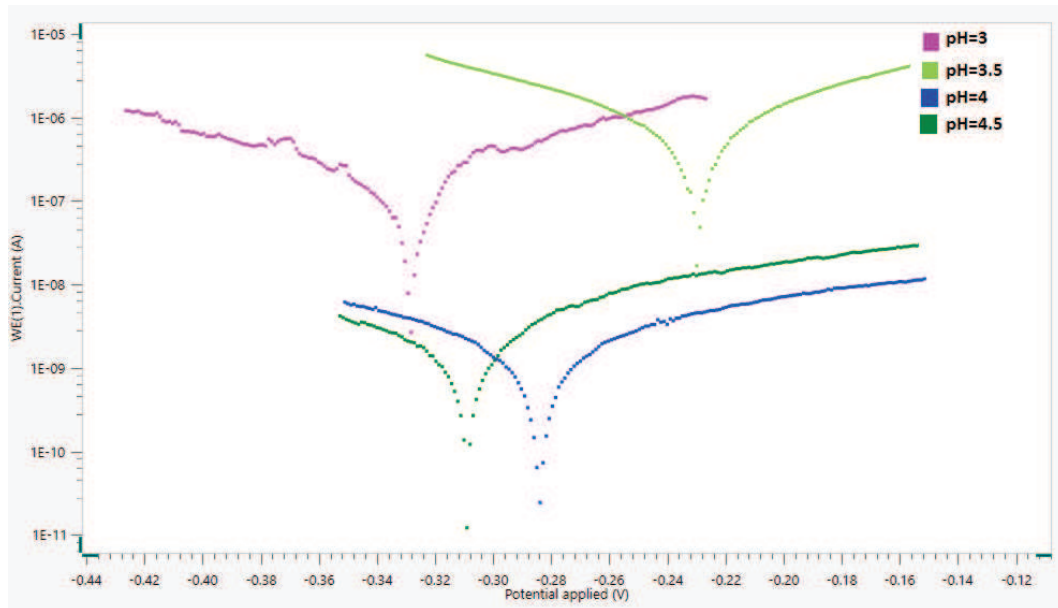
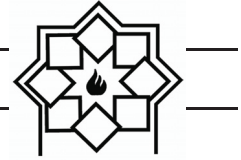
شکل ۴- تصویر SEM و آنالیز mapping از پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$

۳-۲- بررسی رفتار خوردگی

شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های پوشش داده شده در pH های ۳، ۳/۵، ۴ و ۴/۵ را نشان می‌دهد. همچنین جدول ۲ داده‌های حاصله از اکستراپولاسیون تافل، شامل دانسیته جریان خوردگی (I_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، مقاومت پلاریزاسیون (Ω) و سرعت خوردگی (mm/year) را ارائه می‌نماید. برون یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار NOVA 1.11 انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Geary (رابطه ۲) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آنودی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است [۳۱-۳۳]. با توجه به جدول و داده‌ها می‌توان مشاهده نمود که در pH های کمتر از ۴ جریان خوردگی بالا است. همچنین در pH بالاتر از ۴ نیز جریان خوردگی به مقدار قابل توجهی بالاتر رفته است که نشان دهنده کیفیت کم پوشش در این pH است.



شکل ۵- منحنی‌های تافل نمونه‌های پوشش دار در pHهای مختلف

جدول ۲- اطلاعات بدست آمده از منحنی‌های تافل در pHهای مختلف

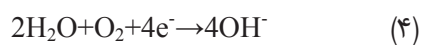
pH	3 (S1)	3.5 (S2)	4 (S3)	4.5 (S4)
I (nA or pA/cm ²)	38.04 nA	620.54 nA	4530 pA	4.47 nA
E (mV)	-328.34	-229.37	-283.96	-308.74
Rp (kΩ or MΩ.cm ²)	106.13 kΩ	22.71 kΩ	12.30 MΩ	7.96 MΩ
Rate (mm/year)	0.00044205	0.0072106	0.00000526	0.00005198

تحقیقات نیز مشاهده شد. بالارگو و همکاران [۸] پوشش کامپوزیتی Ni-P-Al₂O₃ را در مقادیر متفاوت pH بر روی فولاد ساده کربنی رسوب دادند و مشاهده کردند با افزایش pH امپدانس افزایش و سپس کاهش می‌یابد. آنها علت این امر را رسوب بیشتر آلومینا با افزایش pH گزارش کردند. آنها گزارش کردند در pHهای پایین، یون‌های فلزی آزاد ترجیحاً بر روی سطح زیر لایه پوشیده می‌شوند، زیرا یون‌های فلزی آزاد نیاز به انرژی کمتری برای رسوب دارند، با افزایش pH اهمیت معیار انرژی کم می‌شود و رسوب یون‌های Ni و Al₂O₃ افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت

با توجه داده‌های مستخرج از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را نمونه S3 از خود نشان داد. همانطور که از نتایج مشخص است مقاومت پلاریزاسیون نمونه S3 (۱۲/۳۰ MΩcm²) از نمونه S1 (۲۲/۷۱ kΩcm²) و نمونه S2 (۷/۹۶ MΩcm²) و نمونه S4 (۱۰۶/۱۳ kΩcm²) بالاتر است که بیانگر کاهش میزان خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂-TiO₂ رسوب کرده در pH=4 است. با افزایش pH تا مقدار ۴ مقدار ذرات سرامیکی رسوب کرده افزایش پیدا کرد و این موضوع منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شد. این موضوع در سایر



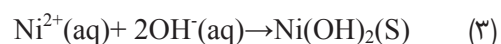
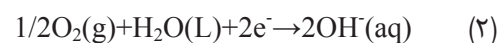
به وجود منافذ و حفرات کمتر در پوشش نسبت داد که دسترسی الکترولیت به سطح فلز را به تاخیر انداخته است. رسیدن الکترولیت به سطح فولاد شروع واکنش‌های الکتروشیمیایی روی سطح را به دنبال خواهد داشت. انجام واکنش زیر (واکنش ۴) در مناطق کاتدی فعال سطح فولاد در حضور اکسیژن و آب باعث تولید یون‌های هیدروکسید می‌شود.



انجام واکنش فوق باعث افزایش مقدار pH می‌شود. با افزایش موضعی pH بر روی مناطق کاتدی، چسبندگی پوشش به زیر لایه در این مناطق کم شده و در نتیجه پوشش از سطح جدا می‌شود. ایجاد محصولات خوردگی در فصل مشترک نیز می‌تواند باعث تسریع جدایش پوشش از سطح فلز شود. پوشش کامپوزیتی اعمال شده روی سطح فلز علاوه بر این که از دسترسی یون‌های خورنده به سطح فلز جلوگیری می‌کند، با نشست اکسیدهای تیتانیوم و زیرکونیوم یک خاصیت ممانعت‌کنندگی ایجاد می‌کند [۲۸]. یکی از اهداف فرآیندهای پوشش دهی جلوگیری یا کند کردن سرعت واکنش‌های خوردگی زیرلایه است. در این حالت هرچه 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 اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش در pH=4، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. حضور ذرات فاز تقویت‌کننده مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر را بهتر می‌کند. در پوشش‌های کامپوزیتی حضور ذرات اکسیدی در ساختار

در پوشش افزایش می‌یابد، در نتیجه جریان خوردگی کم و امپدانس افزایش می‌یابد.

لی و همکارانش [۳۴] گزارش کردند زمانی که پوشش‌های با زمینه نیکل خورده می‌شوند، نیکل بصورت ترجیحی شروع به انحلال می‌کند (واکنش ۱). یکی از واکنش‌های کاتدی که در مورد پوشش‌های نیکل در محیط در تماس با یون‌های کلر اتفاق می‌افتد احیای اکسیژن حل شده است (واکنش ۲). فرآیند احیا منجر به افزایش موضعی pH در سطح پوشش شده و سبب تشکیل هیدروکسید نیکل می‌شود (واکنش ۳):



تشکیل هیدروکسید نیکل مقدمه‌ای برای رشد بیشتر محصولات خوردگی می‌شود که این پدیده وابسته به ترکیبات محلول خورنده است. محصولات خوردگی می‌تواند شامل NiCO_3 ، $\text{Ni}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ، $\text{Ni}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ و مخلوطی از این‌ها باشد [۲۴]. بدلیل انحلال پذیری بسیار پایین محصولات تولید شده که بر روی سطح فلز رسوب کرده‌اند سطحی پسیو ایجاد شده و باعث می‌شود واکنش‌های خوردگی بسختی انجام گیرد [۳۴ و ۳۵]. حضور هر چه بیشتر اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش، سطح موثر و مقدار نیکل را کاهش داده و در نتیجه تشکیل رسوب کرده در pH=4 تشکیل هیدروکسید نیکل و سایر محصولات خوردگی محدود می‌شود.

علاوه بر این مقاومت به خوردگی بهتر نمونه S3 را می‌توان



- پوشش ایجاد شده در pH=4 سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- پوشش ایجاد شده در pH=4 حاوی بیشترین مقدار ذرات سرامیکی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم بود.
- نتایج آزمون پلاریزاسیون در محلول 3.5% NaCl نشان داد که نمونه پوشش داده شده در pH=4 دارای بیشترین مقاومت خوردگی ($12/30 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$) و کمترین دانسیته جریان خوردگی (4530 pA) نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده در pHهای 3، 3/5 و 4/5 است.

مراجع

- [1] P. Bagheri, M. Farzam, A. B. Mousavi, M. Hosseini, "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear", Surface and Coatings Technology, Vol. 204, Pp. 3804-3810. 2010.
- [2] قربانی م، ۱۳۸۵، پوشش‌دهی فلزات جلد ۲، ویرایش آخر، موسسه انتشارات علمی، تهران، ایران، ۳۵۵.
- [3] D. Thiemig, A. Bund, "Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 202, Pp. 2976-2984, 2008.
- [4] F. A. Abed, "Deposition of Ni-CO/TiO₂ Nanocomposite Coating by Electroplating", International Journal of Advanced Research, Vol. 3, Pp. 241-246, 2015.
- [5] Y. Wang, S. L. Tay, S. Wei, C. Xiong,

پوشش از طریق مکانیزم‌هایی همچون: تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی، تشکیل میکروسول‌های گالوانیک بین ذره و زمینه، انسداد مسیره‌های خوردگی توسط ذرات اکسیدی و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۳۶]. حضور ذرات غیررسانا و نجیب اکسید تیتانیوم در زمینه کامپوزیتی پوشش و پوشیده شدن بخشی از سطح پوشش با این ذرات نجیب، مقداری از سطح که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد را کاهش می‌دهد و نیز این ذرات در شیارها و شکاف‌های میکرونی فرورفته و آنها را پر می‌کنند. طبیعتاً شانس زیادی برای پر کردن این حفرات دارند. از طرف دیگر نیز با اضافه شدن ذرات تقویت کننده خنثی و نجیب به زمینه کامپوزیتی پوشش مناطق فعال زمینه کاهش می‌یابد که باعث کاهش سطح مؤثر برای احیای کاتدیک می‌شود و این موضوع باعث می‌شود که انحلال آندیک کاهش یافته و مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی بهبود یابد [۳۷].

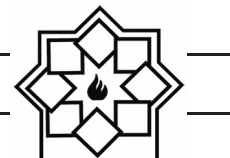
در مورد پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂-ZrO₂ مشاهده می‌شود که پوشش حاصل از اعمال دانسیته جریان ۴۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع و استفاده از غلظت ۳۰ گرم بر لیتر تیتانیا و ۲۰ گرم بر لیتر زیرکونیا در دمای ۶۵-۶۰ درجه سانتیگراد و pH=4 ساختاری با نقص کمتری داشته که نتیجه آن بهبود مقاومت خوردگی زیر لایه فولادی می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

- پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO₂-TiO₂ به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم در مقادیر متفاوت pH بر روی زیرلایه فولادی AISI 316L ایجاد شد.



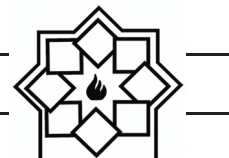
- [10] Y. I. Wu, H. E. Liu, B. Shen, L. Liu, W. Hu "The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite" Tribology International, Vol.39. Pp. 553-559, 2006.
- [11] Y. S. Huang, X. T. Zeng, I. Annergren, F. M. Liu "Development of electroless Ni-P-PTFE-SiC composite coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 167, Pp. 207-211, 2003.
- [12] Y. W. Song, D. Y. Shan, R. S. Chen & E.-H. Han, Study on electroless Ni-P-ZrO₂ composite coatings on AZ91D magnesium alloys, Surface Engineering, Vol. 23. Pp. 334-338, 2013.
- [13] 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.
- [14] 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 Corrosion, Vol. 64, Pp. 908-913, 2013.
- [15] X. Y. Yang, X. Y. Jun, Y. Fang, L. C. Yang, L. J. Shun, "Preparation of Ni-ZrO₂-CeO₂ Nanocomposite Coatings by Pulse Electrodeposition", Applied W. Gao, R. A. Shakoor, "Microstructure and properties of sol-enhanced Ni-Co-TiO₂ nano-composite coatings on mild steel", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 694, Pp. 222-228, 2015.
- [6] L. Chen, L. Wang, Z. Zeng, J. Zhang, "Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings", Materials Science and Engineering. A 434(1-2): Pp. 319-325, 2006.
- [7] Hamdy, M. A. Shoeib, H. Hady, O. F. Abdel Salam, "Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution", Surface and Coatings Technology, Vol. 202. Pp.162-171, 2007.
- [8] J. N. Balaraju, Kalavati, K.S. Rajam, "Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coating", Surface and Coatings Technology, Vol. 200, Pp. 3933-3941, 2006.
- [9] J. N. Balaraju, Kalavati, K. S. Rajam, "Electroless ternary Ni-W-P alloys containing micron size Al₂O₃ particles" Surface and Coatings Technology, Vol. 205, Pp. 575-581, 2010.



- Vol. 153. Pp.200-212, 2019.
- [21] H. Ebrahimifar, M. Zandrahimi, Oxidation and Electrical Behavior of a Ferritic Stainless Steel with a Mn–Co-Based Coating for SOFC Interconnect Applications, Oxidation of metals, Vo. 84. Pp.329-344, 2015.
- [22] G. A. Dibari, " Modern Electroplating – Electrodeposition of nickel", University of Windsor, Windsor Ontario, Canada, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc, 79-114.G.A.D. BARI, Modern Electroplating-Electroplating of nickel. Pp. 79-114., 2010.
- [23] E. C. Lee, J. W. C., "A study on the mechanism of formation of electrocodeposited Ni–diamond coatings", Surface and Coatings Technology,. Vol. 148, Pp. 234-240. 2001.
- [24] J. Li, D.Wang., C. Dai, X. Hu, "Microstructure characteristics of the nickel matrix in electrodeposited Ni–PSZ gradient coating", Trans. IMF, Vol. 76, Pp. 131-134, 1998.
- [25] Y. Xuetao, W. Yu., S. Dongbai, Y. Hongying, "Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposits", Surf. Coat. Technol, Vol. 202, Pp.1895-1903, 2008.
- Mechanics and Materials, Vols. 395-396, Pp. 174-178, 2013.
- [16] R. Arghavanian, N. Parvini Ahmadi (2011)."Electrodeposition of Ni–ZrO₂ composite coatings and evaluation of particle distribution and corrosion resistance, Surface Engineering, Vol. 27. Pp. 649-654, 2011.
- [17] L. Tian, J. Xu, S. Xiao, "The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition", Vacuum, Vol. 86. Pp. 27-33, 2011.
- [18] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson, X. Liu, DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, Journal of Power Sources, Vol. 177. Pp.376-385, 2008,.
- [19] F. Saeedpur, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Evaluation of pulse electroplated cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44. Pp. 3157-3169, 2019,
- [20] F. Saeedpur, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect, Corrosion Science,



- behavior of Al₂O₃-Ni nano composite coatings”, *Electrochimica Acta* Vol. 53, Pp. 4557-4563, 2008.
- [33] 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.* Vol. 482, Pp. 339-344, 2009.
- [34] M. j. palimi, m.rostami, m.mahdavian, B Ramazanzade, “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”, *J. Coating Technol. Res.* Vol. 12, Pp. 277-295, 2015.
- [35] T. Borkar and S. P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, Pp. 4124-4134, 2011,.
- [36] Y. Yao, and L. Zhang, "Preparation, mechanical properties and wear resistance of Ni- W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Science and Technology*, Vol. 24, Pp. 237-240, 2008.
- [26] The Measurement of zeta potential using an autotitrator: effect of conductivity. Application Note by Malvern Instruments.
- [27] Chen, L., et al., “Effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ composite coatings”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 434, Pp. 319-325, 2006.
- [28] D. Thiemig, and A. Bund, “Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings”. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, Pp. 2976-2984, 2008.
- [29] S. Seal, S. K. B., and S. K. Roy, “Improvement in the Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels by Superficially Applied, Cerium Oxide Coatings”. *Oxidation of Metals*, Vol. 41, Pp. 139-178, 1994.
- [30] ACI 222R-01, Protection of Metals in Concrete Against Corrosion, American Concrete Institute, Michigan, USA, 2001, 25.
- [31] A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ 1996.
- [32] A. C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, “Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion



- [37] 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.