

## ترسیب الکتروشیمیایی و بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

Ni-W-P/SiO<sub>2</sub>

مهدی عبدالملکی

گروه شیمی - دانشگاه سیدجمال‌الدین اسدآبادی - اسدآباد - ایران

رضا گلبداغی

تهران - دانشگاه پیام نور - گروه شیمی

سمیه احمدیه

تبریز - دانشگاه تبریز - دانشکده فنی مهندسی مکانیک - گروه مهندسی مواد

(دریافت مقاله: ۹۹/۰۹/۰۷ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۱/۲۲)

## چکیده

در این تحقیق، پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> با هم‌رسوبی الکتروشیمیایی نانوذرات SiO<sub>2</sub> با آلیاژ Ni-W-P و در محلولهایی با مقادیر مختلف این نانوذرات بر روی سطح مس ایجاد شده‌اند. ترکیب و ساختار پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مطالعه شد. نتایج نشان داد که مشارکت نانوذرات سیلیس در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> موجب افزایش یکنواختی و صافی سطح پوشش‌ها می‌شود. تکنیک‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون نافل در محلول ۳/۵٪ NaCl جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی این پوششها استفاده شد. نتایج این مطالعات نشان داد که پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاصل در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-W-P از مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری برخوردارند. با افزودن نانو ذرات SiO<sub>2</sub> به محلول پوشش دهی در ابتدا مقاومت به خوردگی افزایش و سپس به دلیل آگلومره شدن نانو ذرات کاهش می‌یابد. بیشترین مقاومت به خوردگی برای پوشش کامپوزیتی سنتز شده از محلولی حاوی ۹ g/L از نانو ذرات SiO<sub>2</sub> بدست آمد. از دلایل اصلی مقاومت به خوردگی بالای این پوشش می‌توان به دارا بودن بیشترین مقدار ذرات تقویت کننده SiO<sub>2</sub> در ماتریکس فلزی و ساختاری نانومتری و فاقد عیوب سطحی و میکروتورک اشاره کرد. واژه‌های کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub>، هم‌رسوبی، رفتار خوردگی، طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی

## Electrodeposition and Investigation of Corrosion Resistance of Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings

Mehdi Abdolmaleki

Department of Chemistry, Sayyed Jamaleddin Asadabadi University, Asadabad 6541853096, Iran

Reza Golbedaghi

Department of Chemistry, Payamme Noor University, 19395-4697, Tehran, Iran

Somayeh Ahmadiyeh

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

(Received 27 November 2020, accepted 11 April 2021)

## Abstract

In this study, the nanocomposite coatings of Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> were produced by electrochemical co-deposition of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with Ni-W-P alloy in solutions with different amounts of these nanoparticles on the copper surface. The composition and structure of the coatings were studied with Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The results showed that the incorporation of SiO<sub>2</sub> particles in the Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> composite coatings increases the surface uniformity and smoothness of the coating. The open circuit potential (OCP), electrochemical Impedance (EIS) and potentiodynamic polarization (Tafel) techniques were used to evaluate the corrosion resistance of the coatings in 3.5% NaCl solution. The corrosion results showed that the Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings were much higher corrosion resistance than pure Ni-W-P coating. By adding SiO<sub>2</sub> nanoparticles to the solution, first the corrosion resistance increases and then decreases due to the agglomeration of the nanoparticles. The highest corrosion resistance was obtained for the synthesized composite coating from a solution containing 9 g/L SiO<sub>2</sub> nanoparticles. The main reasons for the high corrosion resistance of this coating are the maximum amount of SiO<sub>2</sub> reinforcing particles in metal matrix, nanometer structure without surface defects and micro-cracks.

**Keywords:** Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating, Codeposition, Corrosion behavior, Electrochemical impedance spectroscopy.

**Email of corresponding Author:** m.abdolmaleki@sjau.ac.ir.

## مقدمه

فلزی، به عنوان ذره تقویت‌کننده در پوشش‌های کامپوزیتی بسیار مورد توجه قرار گرفته و مصارف ویژه ای در حوزه صنایع الکتریکی داشته است [۱۲، ۱۳]. ورود ذرات تقویت کننده  $\text{SiO}_2$  به پوشش‌های پایه نیکلی باعث ریزتر شدن اندازه دانه و همچنین صافی سطح بیشتر پوشش می‌شود [۱۴، ۱۵]. بر اساس مطالعات ایمانیان و همکاران [۱۶] افزودن ذرات  $\text{SiO}_2$  به پوشش Ni-Co باعث بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود. بطوریکه پوشش حاصل از حمام دارای  $20 \text{ g/L}$  از نانو ذرات  $\text{SiO}_2$  دارای کمترین جریان خوردگی است. در مقادیر بیشتر از نانو ذرات، به دلیل آگلومره شدن ذرات در الکترولیت و در نتیجه کاهش درصد وزنی ذرات رسوبی در پوشش، مقاومت به خوردگی افت میکند.

در پژوهش حاضر با استفاده از غلظت‌های مختلف  $\text{SiO}_2$  در حمام‌های آبکاری Ni-W-P، پوشش حاوی درصد‌های مختلف  $\text{SiO}_2$  بر روی زمینه مسی رسوب داده شد و مشخصات کلی پوشش نظیر ترکیب شیمیایی، میزان مشارکت  $\text{SiO}_2$  در پوشش و مورفولوژی سطح پوشش مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه اثر درصد مشارکت  $\text{SiO}_2$  در پوشش بر رفتار خوردگی آن‌ها با استفاده از تکنیک پتانسیل مدار باز (OCP)<sup>۱</sup>، آزمون پلاریزاسیون تافل<sup>۲</sup> و روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> (EIS) در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید مورد مطالعه قرار گرفت.

## مواد و روش تحقیق

صفحات مسی با ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  به عنوان کاتد استفاده شدند و پوشش‌های مورد بررسی روی این زمینه اعمال شدند. همچنین از یک قطعه نیکل با خلوص تجاری به ابعاد  $6 \times 3 \text{ cm}^2$  به عنوان آند استفاده شد. ورقه‌های مسی بریده شده و بعد از مانع، ابتدا به وسیله کاغذهای سنباده

اخیراً پوشش‌های آلیاژی Ni-W-B به دلیل خواص خوردگی خوب و ویژگی‌های تریبولوژی عالی مانند سختی و سایش بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. معایب و محدودیتهای این پوشش این است که خواص مطلوب فقط در ساختار آمورف این پوشش آلیاژی مشاهده می‌شود بطوریکه درصد بالای بور موجب تشکیل ساختارهای آمورف و در نتیجه حذف میکروتورها و نقصهای سطحی می‌شود. دلیل این پدیده به انرژی ترکیبی بالای بور با عنصر نیکل مربوط می‌شود [۱-۴]. این پوشش‌ها را می‌توان از حمام‌های Ni-W حاوی ترکیبات بوریک مانند بورات‌ها [۵، ۶]، دی‌متیل‌آمینو بوران [۷، ۲]، تری‌متیل‌آمین بوران [۳] و یا فسفات بوران [۴] رسوب داد. از آنجایی‌که رسوب دهی الکتروشیمیایی فرآیندی نسبتاً ارزان بوده و نسبت به دیگر روش‌ها تجهیزات ساده تر و دمای کارکرد بسیار پایین‌تری دارد، در اعمال پوشش‌های پایه نیکلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از دیگر فواید این روش می‌توان به سرعت پوشش دهی و توان عملیاتی بسیار بالا، و کنترل آسان ترکیب و ضخامت پوشش اشاره کرد [۸].

به علاوه رسوب دهی الکتریکی، روشی مناسب برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی و بویژه به منظور اهدافی مانند مقاومت به خوردگی است. معمولاً این پوشش‌ها شامل ذرات اکسیدی، نیتریدی و یا کاربیدی مانند  $\text{SiC}$ ،  $\text{BC}$ ،  $\text{WC}$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Si}_3\text{N}_4$  در زمینه فلزی مانند نیکل هستند [۹-۱۱]. بهبود خواص پوشش‌های فلزی با این ذرات عمدتاً بستگی به اندازه، درصد و ویژگی ذاتی این ذرات رسوبی و همچنین نحوه توزیع آن‌ها در زمینه فلزی دارد.

در بین نانو ذراتی که به منظور تقویت خواص پوشش‌ها ترسیب میشوند، نانو ذرات  $\text{SiO}_2$  به دلیل مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی بالا و توزیع مناسب در زمینه‌های

<sup>1</sup> Open Circuit Potential (OCP)

<sup>2</sup> Tafel Polarization

<sup>3</sup> Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

شده، سپس در الکل غوطه ور شده و با اعمال هوای گرم خشک شدند.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3 TESCAN ساخت کشور جمهوری چک به منظور بررسی مورفولوژی سطح پوشش‌ها، استفاده شد. برای تعیین درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده زمینه آلیاژی و ذرات تقویت کننده درون پوشش‌ها، از آنالیزگر ترکیب شیمیایی (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) متصل به دستگاه FE-SEM استفاده شد.

به منظور اندازه گیری مقاومت به خوردگی پوشش‌ها از روش های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی (Tafel) توسط یک دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات پیشرفته Ivium (مدل Vertex IA) مجهز به نرم افزار Iviumsoft انجام گرفت. در این آزمایش‌ها از یک ورقه پلاتینی (مساحت هندسی  $20 \text{ cm}^2$ ) به عنوان الکترود کمکی استفاده شد و تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکترود مرجع کالومل (SCE) اندازه گیری شد. پیش از اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافل، به منظور رسیدن به پتانسیل حالت پایا و تعادل، نمونه‌ها در محلول  $3/5 \text{ wt.} \% \text{ NaCl}$  و به مدت یک ساعت غوطه‌ور شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل  $\pm 0/2 \text{ V}$  نسبت به OCP و با سرعت روبش پتانسیل  $0/2 \text{ mV/s}$  و اندازه گیری‌های امپدانس نیز در محدوده بسامد  $10 \text{ mHz} - 100 \text{ KHz}$  انجام شد.

## نتایج و بحث

### بررسی مورفولوژی سطح و ساختار پوشش‌ها

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش‌های کامپوزیتی مختلف را نشان می‌دهد. تصویر الف مربوط به پوشش Ni-W-P خالص و شکل‌های (ب-و) مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده از محلول‌هایی با غلظت‌های ۳، ۶، ۹ و  $12 \text{ g/L}$  نانوذرات  $\text{SiO}_2$  است.

زنی شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰ پولیش مکانیکی شده و سپس جهت چربی زدایی به مدت ۵ دقیقه درون محلول چربی گیر ( $30 \text{ g/L NaOH}$ ) در دمای  $40^\circ \text{C}$  غوطه ور و سپس با آب مقطر شسته شدند. برای فعال سازی سطح نمونه‌های مسی از محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ حجمی استفاده شد، به این صورت که نمونه‌ها به مدت یک دقیقه در اسید سولفوریک ۱۰٪ قرار داده شده و پس از شستشو با آب مقطر، تحت رسوب دهی قرار گرفتند. قبل از هر مرحله عملیات رسوب دهی، آند نیکلی نیز پولیش مکانیکی شد تا آلودگی‌ها و لایه‌های اکسیدی احتمالی آن حذف شود. برای رسوب دهی الکتریکی پوشش‌های مختلف از حمام‌های متفاوتی استفاده می‌شود که ترکیب شیمیایی این حمام‌ها و شرایط آبکاری در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی حمام و پارامترهای آبکاری در پوشش دهی

الکتریکی  $\text{Ni-W-P-P/SiO}_2$

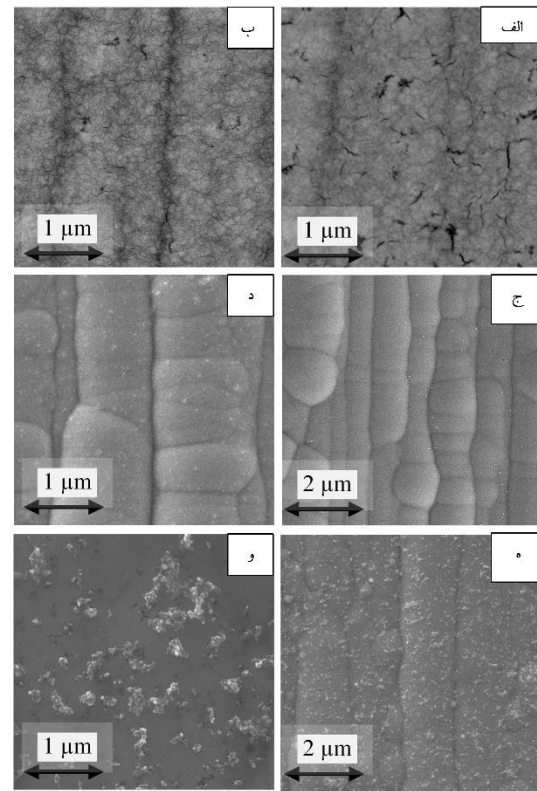
شرایط آبکاری	غلظت (گرم بر لیتر)	ترکیب شیمیایی
جریان: $20 \text{ mA/cm}^2$	۱۵	نیکل سولفات
دما: $50^\circ \text{C}$	۷۰	سدیم تنگستات
زمان: ۳۰ min	۱۰۰	سدیم پتاسیم تارتارات
pH: ۶	۲۵	اسید فسفرو
آند: نیکل	۰-۱۲	سیلیس

از نانوذرات  $\text{SiO}_2$  با اندازه  $80 \text{ nm}$  به عنوان ذرات تقویت کننده برای رسوب دهی پوشش‌های کامپوزیتی استفاده شد. پیش از شروع آبکاری و به منظور توزیع یکنواخت نانو ذرات درون الکترولیت، حمام حاوی نانو ذرات سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) به مدت ۶ ساعت تحت هم زدن مغناطیسی و پس از آن پس به مدت نیم ساعت در معرض امواج آلتراسونیک قرار گرفت. در پایان عملیات رسوب دهی، به منظور حذف مواد پسمانده روی سطح و جلوگیری از لکه دار شدن پوشش‌ها، نمونه‌ها بعد از خارج شدن از درون الکترولیت با آب مقطر شسته

۱- مرحله جذب ضعیف با ماهیت فیزیکی: در این مرحله ذراتی که بر روی سطح شان یک لایه از یون‌ها تشکیل شده (کمپلکس ذره-یون)، در نتیجه نیروهای هیدرودینامیکی و الکتروفورزیس وارد لایه دوگانه هلمهولتز شده و به طور ضعیف جذب سطح کاتد می‌شوند.

۲- مرحله جذب قوی با ماهیت الکتروشیمیایی: در این مرحله به واسطه میدان‌های الکتریکی اطراف کاتد، بین ذرات و سطح کاتد یک واکنش الکتروشیمیایی رخ می‌دهد که باعث احیاء ابر یونی اطراف ذره می‌شود. با احیاء یون‌های فلزی، ذرات قویاً جذب پوشش می‌شوند و این ذرات به تدریج در زیر لایه‌های احیاء شده بعدی، مدفون شده و پوشش کامپوزیتی حاصل می‌شود. این ذرات هم‌رسوب شده در زمینه فلزی، خود مکان ترجیحی مناسبی برای احیا و رسوب یونهای نیکل بوده و باعث تشکیل ساختاری فشرده و یکنواخت می‌شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های کامپوزیتی ترسیب شده از محلول‌هایی با غلظت‌های ۶ و ۹ گرم بر لیتر از  $\text{SiO}_2$  در شکل ۱-ج و د، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نانو ذرات سیلیس پراکندگی همگن خود را در زمینه آلیاژ نیکل-تنگستن-فسفر حفظ کرده و ساختار کروی شکل با فشردگی بیشتر و عاری از هرگونه ترک یا حفره را از خود نشان می‌دهند. این ساختارهای کروی یا گوی مانند به همراه ساختارهای گل کلمی جزو مشخصه‌های بارز هم‌رسوبی سطحی نانو ذرات سرامیکی در زمینه‌های آلیاژی بوده و در صورتی که همراه با تجمع ذرات نباشد می‌تواند باعث بهبود خواص نهایی پوشش گردد [۲۳]. با افزایش غلظت  $\text{SiO}_2$  در حمام به ۱۲ گرم بر لیتر (شکل ۱-و)، به دلیل تجمع ذرات و کلوخه شدن تراکم و یکنواختی سطح از بین رفته است. انتظار می‌رود این عدم یکنواختی سطح، باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش (که در ادامه مورد بررسی قرار خواهد گرفت) شود.

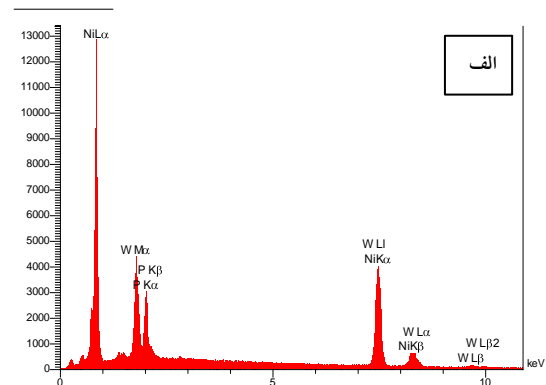
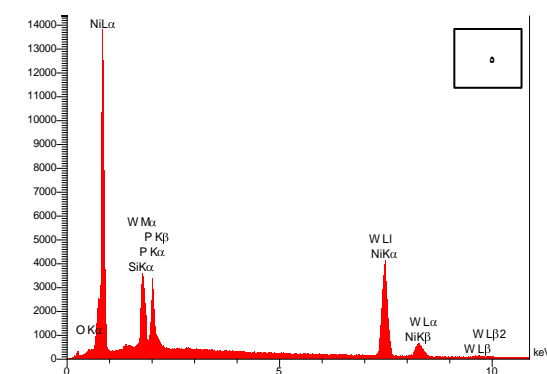
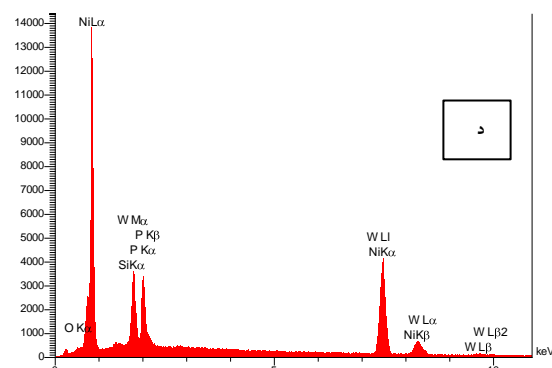
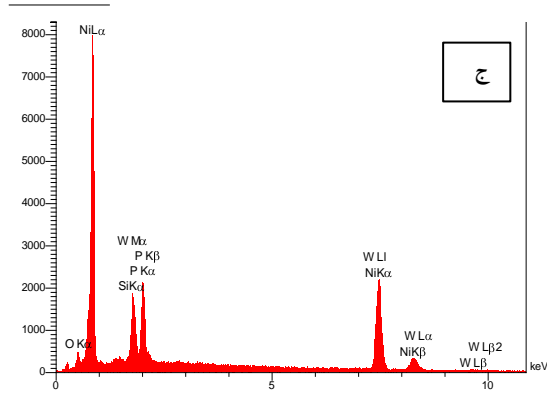


شکل ۱. تصویر FE-SEM پوشش‌های الف) Ni-W-P، ب) Ni-W-P، ج)  $\text{Ni-W-P/SiO}_2$  3 g/L، د)  $\text{Ni-W-P/SiO}_2$  6 g/L، و)  $\text{Ni-W-P/SiO}_2$  9 g/L، ه)  $\text{Ni-W-P/SiO}_2$  12 g/L

بر اساس شکل ۱-الف، عیوب ریزساختاری و میکرو ترکیب‌های فراوانی در پوشش آلیاژی Ni-W-P دیده می‌شود. هم‌رسوبی نانو ذرات سیلیس در پوشش آلیاژی Ni-W-P (شکل ۱-ب)، باعث تقویت ساختار و کاهش عیوب سطحی (ترکها و حفرات) شده است، بطوریکه با افزایش نرخ جوانه زنی و کاهش میزان رشد دانه‌ها، پوششی یکنواخت‌تر، متراکم‌تر و ریزدانه‌تر حاصل می‌شود [۱۷-۱۹]. در تحقیقات متعددی [۲۰، ۲۱]، تاثیر نانو ذرات سرامیکی بر یکنواختی و ریز شدن رسوبات فلزی که به روش‌های الکتروشیمیایی تهیه شده‌اند مورد بحث و آزمایش قرار گرفته است که در این پژوهش نیز در مقایسه شکل‌های الف و ب کاملاً مشخص است. گاگلیمی با استفاده از یک مدل جذب دو مرحله‌ای مکانیزم هم‌رسوبی ذرات تقویت‌کننده در ماتریکس‌های فلزی را بصورت زیر توصیف نموده است [۲۲]:

نتایج حاصل از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) پوشش‌های Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> در شکل ۲ نشان داده شده است. درصد اتمی هریک از عناصر تشکیل دهنده پوشش‌های فوق در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود آنالیز EDS پوشش Ni-W-P شامل پیک‌های نیکل، تنگستن و فسفر در مقادیر مختلف انرژی پراش می‌باشد.

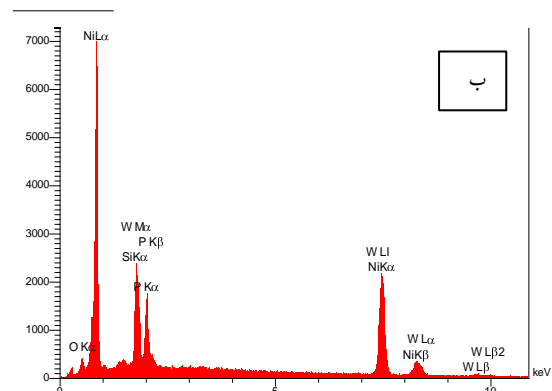
با افزودن ۳ تا ۱۲ گرم بر لیتر سیلیس به حمام Ni-W-P آلیاژی، پیک مربوط به K $\alpha$  سیلیسیم و اکسیژن در شکل‌های ۲ ب- مشاهده شده است که این خود موید سنتز درست پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> می‌باشد. بطور کلی از روی طیف‌های EDS و نتایج جدول ۲، می‌توان دریافت که با افزایش مقدار نانو ذرات سیلیس در حمام تا غلظت ۹ گرم بر لیتر (شکل ۲-د)، شدت پیک ایجاد شده برای سیلیسیم افزایش می‌یابد که حاکی از افزایش مقدار سیلیس در ریزساختار به مقدار ۴/۸ درصد اتمی می‌باشد. در طی روند اضافه نمودن بیشتر نانو ذرات سیلیس تا مقدار ۱۲ گرم بر لیتر به دلیل آگلومره شدن ذرات در حمام، ارتفاع پیک مربوط به سیلیسیم کاهش یافته و مقدار آن در ترکیب شیمیایی نیز به ۴/۳ درصد اتمی کاهش می‌یابد.



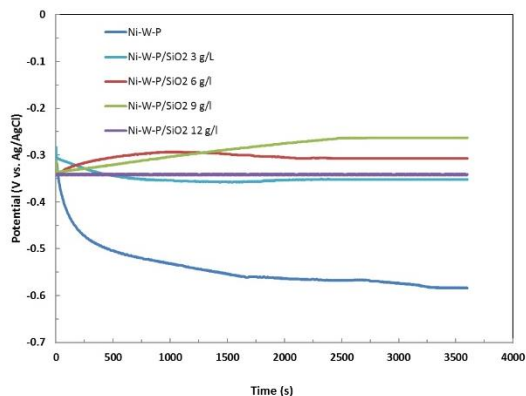
شکل ۲. آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) پوشش‌های الف) Ni-W-

P خالص، ب) Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> 3 g/L، ج) Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> 6 g/L، د) Ni-

W-P/SiO<sub>2</sub> 9 g/L و ه) Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> 12 g/L



مقاومت به خوردگی این پوشش در مقایسه با سایر پوششها است.



شکل ۳. نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> در محلول NaCl ۳/۵٪

### اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۴، منحنی‌های نایکویست امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> در محلول NaCl ۳/۵٪ به همراه بهترین مدار معادل پیشنهادی که با اطلاعات تجربی منطبق است، نشان داده شده است. در واقع نمودارهای نایکویست از دو لوپ خازنی در هم ادغام شده تشکیل شده اند. این دو لوپ خازنی نشان دهنده یک لایه سطحی (پوشش) در فرکانسهای بالا و یک انتقال بار در سطح مشترک لایه سطحی و فلز در فرکانسهای پایین (لایه دوگانه الکتریکی) می باشد. در مدار معادل پیشنهادی عناصر R<sub>1</sub>، R<sub>2</sub> و R<sub>3</sub> به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت فصل مشترک محلول/پوشش و همچنین مقاومت فصل مشترک پوشش/زیرلایه تعریف شده است. همچنین CPE1 و CPE2 عناصر فاز ثابت به ترتیب مربوط به محلول/پوشش و پوشش/زیرلایه است. مقدار امپدانس عنصر فاز ثابت (Z)، با دو پارامتر P و T و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می شود [۲۴]:

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (1)$$

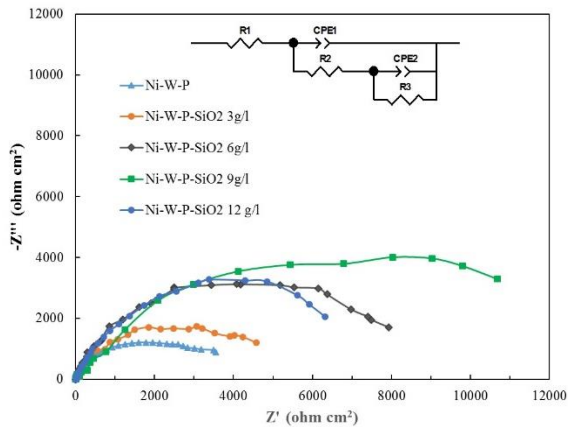
جدول ۲. ترکیب شیمیایی و درصد اتمی عناصر موجود در پوششهای کامپوزیتی

پوشش	درصد نیکل	٪ تنگستن	٪ فسفر	٪ سیلیس	٪ اکسیژن
Ni-W-P	۷۵/۶	۹/۱	۱۵/۳	۰	۰
Ni-W-P/SiO <sub>2</sub> ۳ g/L	۷۱/۵	۶/۴	۱۵/۱	۲/۱	۴/۹
Ni-W-P/SiO <sub>2</sub> ۶ g/L	۶۵/۳	۷/۳	۱۴/۱	۳/۲	۱۰/۱
Ni-W-P/SiO <sub>2</sub> ۹ g/L	۶۲/۷	۵/۵	۱۳/۸	۴/۸	۱۳/۲
Ni-W-P/SiO <sub>2</sub> ۱۲ g/L	۶۲/۲	۶/۴	۱۵/۳	۴/۳	۱۱/۸

### بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

#### اندازه گیری پتانسیل مدار باز با زمان

شکل ۳، تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان را برای پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> در محلول خورنده NaCl ۳/۵٪ نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، میانگین پتانسیل مدار باز پوشش آلیاژی Ni-W-P بعد از تثبیت، حدوداً ۵۷۰ mV- است. با افزودن نانو ذرات SiO<sub>2</sub> به حمام و هم رسوبی این ذرات در شبکه فلزی آلیاژ، مقادیر پتانسیل مدار باز پوشش کامپوزیتی که از حمامی با غلظت ۳ g/L از SiO<sub>2</sub> ترسیب شده است به مقادیر مثبت تر (۳۴۰ mV-) شیفتمی یابد که نشان دهنده بهبود قابل توجه در رفتار خوردگی است. افزایش مقدار SiO<sub>2</sub> به ۶ و ۹ g/L منجر به افزایش بیشتر پتانسیل مدار باز (به ترتیب ۳۰۰ mV- و ۲۵۰ mV-) و یا پسیوتر شدن سطح میشود. با افزایش بیشتر از ۹ g/L از SiO<sub>2</sub> در محلول پوشش دهی، مقدار E<sub>OCP</sub> کاهش یافته و به مقدار ۳۳۰ mV- می رسد. در نتیجه مقدار E<sub>OCP</sub> برای پوشش کامپوزیتی که از حمام با غلظت ۹ g/L SiO<sub>2</sub> ترسیب داده شده است از همه مثبتتر بوده که نشان دهنده بیشترین



شکل ۴. منحنی‌های نایکویست آزمایش طیف سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی برای پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P-SiO<sub>2</sub> در محلول ۳/۵٪ NaCl

جدول ۳. نتایج حاصل از فیت کردن منحنیهای نایکویست توسط مدار معادل الکتریکی

عناصر مدار	۰g/L	۳g/L	۶g/L	۹g/L	۱۲g/L
R1 (Ω cm <sup>2</sup> )	۷/۶۰	۵/۲۰۷	۵/۲۵۸	۶/۱۳۳	۷/۳۹۶
CPE1-T (F cm <sup>2</sup> )	۰/۰۰۰۴۸	۰/۰۰۰۲۱	۰/۰۰۰۰۷	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۱۱
CPE1-P	۰/۸۴۷۹	۰/۸۸۴۰	۰/۸۶۴۸	۰/۹۰۱۷	۰/۸۶۲۲
R2 (Ω cm <sup>2</sup> )	۳۰۵۴	۱۱۵/۶	۱۳۵۶	۱۲۹/۲	۲۵۳/۳
CPE2-T (F cm <sup>2</sup> )	۰/۰۰۰۷۷	۰/۰۰۰۱۶	۰/۰۰۰۰۵	۰/۰۰۰۰۳	۰/۰۰۰۰۶
CPE2-P	۰/۵۷۱۸	۰/۶۲۱۰	۰/۶۵۳۵	۰/۷۸۱۹	۰/۶۸۷۵
R3 (Ω cm <sup>2</sup> )	۴۲۱۱	۵۳۲۵	۸۷۰۷	۱۱۶۸۸	۸۹۵۶

#### اندازه گیری پلاریزاسیون تافلی

در شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های کامپوزیتی سنتز شده در محلول ۳/۵٪ NaCl جهت تایید نتایج امپدانس الکتروشیمیایی آورده شده است. همچنین در جدول ۴، مقادیر پتانسیل خوردگی (E<sub>Corr</sub>) و چگالی جریان خوردگی (i<sub>Corr</sub>) از منحنی‌های پلاریزاسیون گزارش شده است.

که در آن،  $\omega$  بسامد زاویه ای، T (CPE-T) ظرفیت خازنی و P (CPE-P) ضریب غیر یکنواختی سطح است. به طور کلی هرچه قدر پارامتر P به یک نزدیک‌تر باشد، میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده‌آل عمل می‌کند. هرپوششی که در نمودار نایکویست قطر نیم‌دایره بزرگ‌تری داشته مقاومت انتقال بار (R<sub>3</sub>) آن بیش‌تر است، و در نتیجه از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردار خواهد بود. جدول ۳ مقادیر عناصر مدار معادل که از انطباق نمودارها به دست آمده را نشان می‌دهد.

همان‌طوری که از شکل ۴ و داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت SiO<sub>2</sub> در محلول از ۰ به ۳ g/L، مقدار مقاومت انتقال بار (R<sub>3</sub>) از ۴۲۱۱ Ω cm<sup>2</sup> به مقدار ۵۳۲۵ cm<sup>2</sup> افزایش می‌یابد. در ادامه با افزایش بیشتر این ذرات تقویت‌کننده فاز ثانویه به ۶ و ۹ g/L، مقاومت انتقال بار بیشتر شده بطوری که بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش کامپوزیتی ترسیب شده از محلولی حاوی SiO<sub>2</sub> ۹ g/L می‌باشد (۱۱۶۸۸ Ω cm<sup>2</sup>). با افزایش بیشتر غلظت نانو ذرات SiO<sub>2</sub> به ۱۲ g/L، مقاومت انتقال بار کاهش یافته که احتمالاً به دلیل وجود ذرات آگلومره شده در سطح پوشش است که خود مکان ترجیحی و اولیه برای شروع و گسترش خوردگی هستند.

نکته دیگر این است که بالاتر بودن مقدار عنصر فاز ثابت CPE2-P در پوشش Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> ۹ g/L نسبت به سایر پوشش‌ها، نشان دهنده صاف بودن بیشتر سطح است که موجب تشکیل سطح موثر کمتری در برابر محلول خورنده شده و در نتیجه موجب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود [۲۶، ۲۵، ۵]. زیرا ذرات سرامیکی از جمله SiO<sub>2</sub> مانند ماده خنثی در برابر خوردگی عمل کرده و با ایجاد مانع فیزیکی در برابر محلول خورنده شروع و گسترش خوردگی را به تاخیر انداخته و همچنین با جلوگیری از ایجاد پیل گالوانیک و خوردگی موضعی باعث بهبود رفتار خوردگی پوشش می‌شود [۲۷-۲۹]

پلاریزاسیون تافلی از توافق بالایی با نتایج پتانسیل مدار باز و امپدانس الکتروشیمیایی برخوردار است.

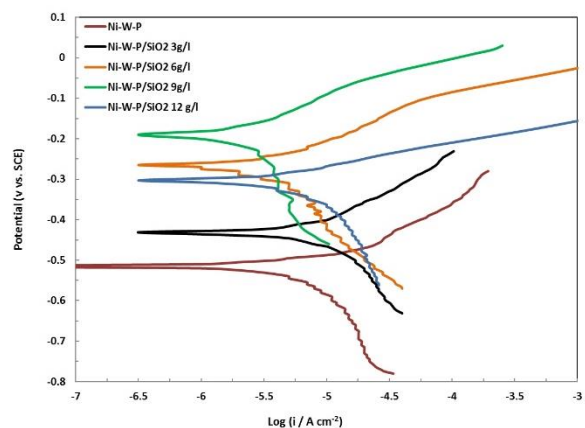
### نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، پس از ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> از یک حمام تارتاراته و در حضور غلظت‌های مختلفی از ذرات SiO<sub>2</sub>، مورفولوژی سطح و ساختار آنها مطالعه شد و در نهایت رفتار خوردگی آنها در محلول NaCl ۳/۵٪ با استفاده از تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی بررسی گردید.

۱- نتایج بررسی مورفولوژی پوشش‌ها نشان داد که پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> در مقایسه با پوشش آلیاژی خالص Ni-W-P صافتر، یکنواخت تر و فاقد عیوب سطحی و با رنج اندازه ذرات ۷۰-۳۰ nm هستند. این نتایج نشان می دهد وجود SiO<sub>2</sub> در پوشش موجب بهبود ساختار کامپوزیتها شده است. البته در مقادیر بیشتر SiO<sub>2</sub> در محلول (در غلظت ۱۲ g/L از SiO<sub>2</sub>)، ذرات بصورت توده ای و یا آگلومره شده در ساختار ظاهر می شود که تا حدودی باعث افت یکنواختی سطح می شود.

۲- مطابق با نتایج آنالیز EDS، درصد سیلیس در پوشش‌های کامپوزیتی با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت تا ۹ g/L، افزایش می یابد و با افزایش بیشتر از این مقدار به دلیل آگلومره شدن ذرات در محلول و در نتیجه کاهش هم‌رسوبی در پوشش، کم می شود.

۳- نتایج تست‌های خوردگی نشان داد که وجود سیلیس در پوشش‌های کامپوزیتی، موجب شیفت پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت تر و کاهش بیشتر دانسیته جریان خوردگی در مقایسه با پوشش آلیاژی خالص Ni-W-P می شود. این افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی در نتیجه یکنواختی و صافی سطح و کاهش سطح فعال فلزی در برابر مایع خورنده می باشد. در بین پوشش‌های سنتز شده، پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub>



شکل ۵. منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W-P-SiO<sub>2</sub> در محلول NaCl ۳/۵٪

جدول ۴. مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی مختلف

انواع پوشش	E <sub>corr</sub> (mV vs SCE)	i <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )
Ni-W-P	-۵۴۵	۸/۵۱
Ni-W-P-P/SiO <sub>2</sub> 3 g/l	-۴۲۰	۷/۷۶
Ni-W-P-P/SiO <sub>2</sub> 6 g/l	-۲۶۵	۴/۲۱
Ni-W-P-P/SiO <sub>2</sub> 9 g/l	-۲۱۵	۲/۰۹
Ni-W-P-P/SiO <sub>2</sub> 12 g/l	-۳۳۱	۳/۵۷

همانطور که از نتایج پلاریزاسیون تافلی مشاهده می شود، دانسیته جریان خوردگی تمام پوشش‌های نانوکامپوزیتی از پوشش آلیاژی خالص Ni-W-P کمتر و پتانسیل خوردگی آنها از پوشش آلیاژی بیشتر است. به طوری که پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W-P/SiO<sub>2</sub> که از محلولی با غلظت ۹ g/L از SiO<sub>2</sub> ترسیب شده است از کمترین چگالی جریان خوردگی (۲/۰۹ μA cm<sup>-2</sup>) و همچنین بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (-۲۱۵ mV) در بین همه پوشش‌ها برخوردار است. این افزایش مقاومت به خوردگی به علت مورفولوژی فشرده و یکنواخت و عاری از عیوب سطحی در این غلظت از SiO<sub>2</sub> است. در غلظت بیشتر SiO<sub>2</sub> در محلول پوشش دهی (۱۲ g/L)، به دلیل آگلومره شدن ذرات، دانسیته جریان خوردگی افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. بطور کلی نتایج



7. Y. Fang-Zu, M. Zhao-Hai, H. Ling, X. Shu-Kai, Z. Shao-Min, *Electrodeposition and Properties of an Amorphous Ni-W-B Alloy before and after Heat Treatment*, Chinese Journal of Chemistry, 24 (2006) 114-118.
8. V. Torabinejad, M. Aliofkhaezai, A.S. Rouhaghdam, M.H. Allahyarzadeh, *Tribological properties of Ni-Fe-Co multilayer coatings fabricated by pulse electrodeposition*, Tribology International, 106 (2017) 34-40.
9. E. Beltowska-Lehman, A. Bigos, P. Indyka, A. Chojnacka, A. Drewienkiewicz, S. Zimowski, M. Kot, M.J. Szczerba, *Optimisation of the electrodeposition process of Ni-W/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 813 (2018) 39-51.
10. N.P. Wasekar, S.M. Latha, M. Ramakrishna, D.S. Rao, G. Sundararajan, *Pulsed electrodeposition and mechanical properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings*, Materials & Design, 112 (2016) 140-150.
11. W. Zhang, B. Li, C. Ji, *Synthesis and characterization of Ni-W/TiN nanocomposite coating with enhanced wear and corrosion resistance deposited by pulse electrodeposition*, Ceramics International, 45 (2019) 14015-14028.
12. W. Sassi, L. Dhouibi, P. Berçot, M. Rezrazi, *The effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersion on physico-chemical properties of modified Ni-W nanocomposite coatings*, Applied Surface Science, 324 (2015) 369-379.
13. Y. Wang, Q. Zhou, K. Li, Q. Zhong, Q.B. Bui, *Preparation of Ni-W-SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance*, Ceramics International, 41 (2015) 79-84.
14. R.A. Shakoor, U.S. Waware, R. Kahraman, A. Popelka, M.M. Yusuf, *Corrosion Behavior of Electrodeposited Ni-B Coatings Modified with SiO<sub>2</sub> Particles*, International Journal of Electrochemical Science, 12 (2017) 4384-4391.
15. R. Li, Y. Hou, J. Liang, *Electro-codeposition of Ni-SiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with improved corrosion resistance*, Applied Surface Science, 367 (2016) 449-458.
16. S.I. Ghazanlou, S. Ahmadiyah, Yavari, *Investigation of pulse electrodeposited Ni-Co/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating*, Surface Engineering, 33 (2017) 337-347.

که از محلولی با غلظت ۹ g/L از SiO<sub>2</sub> ترسیب شده است از کمترین دانسیته جریان خوردگی ( $2/09 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) و در نتیجه بالاترین مقاومت به خوردگی ( $11688 \Omega \text{ cm}^2$ ) برخوردار است.

۴- بطور کلی نتایج آنالیزهای خوردگی یکدیگر را تأیید کرده و ارتباط بسیار بالایی با نتایج بررسی مورفولوژی سطح و ساختار پوششها دارند.

#### تشکر و قدردانی

از حمایت‌های دانشگاه سیدجمال الدین اسدآبادی در طول این پروژه تشکر و قدردانی می‌گردد.

#### مراجع

1. F.-Z. Yang, Z.-H. Ma, L. Huang, S.-K. Xu, S.-M. Zhou, *Electrodeposition and Properties of an Amorphous Ni-W-B Alloy before and after Heat Treatment*, Chinese Journal of Chemistry, 24 (2006) 114-118.
2. V.M. Krutskikh, A.B. Drovosekov, M.V. Ivanov, *Studies of chemical-catalytic formation of Ni-Re (Mo, W)-B alloys*, Russian Journal of Electrochemistry, 52 (2016) 873-884.
3. K. Harachai, J. Qin, Y. Boonyongmaneerat, P. Jaroenapibal, *Influences of Boron Concentration on Mechanical Properties of Ni-W-B Composite Coatings*, Key Engineering Materials, 801 (2019) 166-171.
4. R.A.C. Santana, S. Prasad, A.R.N. Campos, F.O. Araújo, G.P.d. Silva, P.d. Lima-Neto, *Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy*, Journal of Applied Electrochemistry, 36 (2006) 105-113.
5. M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, H. Ebrahimzadeh, S.A.S. Sadjadi, *Effect of 2-Butyne-1, 4-Diol on the Nanostructure and Corrosion Resistance Properties of Electrodeposited Ni-W-B Coatings*, International Journal of Electrochemical Science, 6 (2011) 1189-1205.
6. M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, M.R.B. S.A. Seyed Sadjadi, M.R.Arshadi, H. Khoshvaght, *Electrodeposition of Ni-W-B nanocomposite from tartrate electrolyte as alternative to chromium plating*, Surface Engineering, 25 (2009) 382-388.

- electrochemistry and mechanical properties*, Surface Engineering, 35 (2018) 861-872.
27. R.A. Shakoar, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao, *Properties of Electrodeposited Ni-B-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings*, International Journal of Electrochemical Science, 10 (2015) 2110-2119.
28. S. Dehghani, R. Amini, M. Alizadeh, *Microstructure and corrosion resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique*, Journal of Alloys and Compounds, 692 (2017) 622-628.
29. Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, *Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite coatings prepared by sediment co-deposition*, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 4137-4144.
17. S. Mohajeri, A. Dolati, S. Rezagholibeiki, *Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution*, Materials Chemistry and Physics, 129 (2011) 746-750.
18. N. Elkhoshkhany, A. Hafnway, A. Khaled, *Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating*, Journal of Alloys and Compounds, 695 (2017) 1505-1514.
19. M.G. Hosseini, S. Ahmadiyeh, A. Rasooli, *Pulse plating of Ni-B/WC nanocomposite coating and study of its corrosion and wear resistance*, Materials Science and Technology, 35 (2019) 1248-1256.
20. B. Bakhit, A. Akbari, *A comparative study of the effects of saccharin and  $\beta$ -SiC nanoparticles on the properties of Ni and Ni-Co alloy coatings*, Surface and Coatings Technology, 253 (2014) 76-82.
21. S. Singh, M. Sribalaji, N.P. Wasekar, S. Joshi, G. Sundararajan, R. Singh, A.K. Keshri, *Microstructural, phase evolution and corrosion properties of silicon carbide reinforced pulse electrodeposited nickel-tungsten composite coatings*, Applied Surface Science, 364 (2016) 264-272.
22. Guglielmi, *Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths*, Journal of the Electrochemical Society 119 (1972) 1009-1012.
23. M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, J. Ghahremani, *Investigation of corrosion resistance of electrodeposited Ni-W/SiC composite coatings*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 49 (2013) 247-253.
24. M.G. Hosseini, S. Ahmadiyeh, A. Rasooli, S. Khameneh-asl, *Pulse Plating of Ni-W-B Coating and Study of Its Corrosion and Wear Resistance*, Metallurgical and Materials Transactions A, 50 (2019) 5510-5524.
25. F. Nasirpouri, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, *An investigation on the effect of surface morphology and crystalline texture on corrosion behavior, structural and magnetic properties of electrodeposited nanocrystalline nickel films*, Applied Surface Science, 292 (2014) 795-805.
26. S. Ahmadiyeh, A. Rasooli, M.G. Hosseini, *Ni-B/SiC nanocomposite coating obtained by pulse plating and evaluation of its*