

# اعمال پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE به روش آبکاری الکتریکی و بررسی

## مقاومت به خوردگی و سایش آنها

رحمان جعفرزاده حسنلوئی، میرقاسم حسینی

آزمایشگاه پژوهشی علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

احسان شالچی، بهزاد آبشت

طاهر ربیع زاده

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز

پژوهشکده رانسگرهای فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۳۰ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۰۳/۳۰)

### چکیده

نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که پوششدهی یکی از راه‌های موثر در افزایش مقاومت به خوردگی و سایش زیرلایه‌های فلزی می‌باشد. همچنین کامپوزیت کردن پوشش اعمالی با استفاده از نانوذرات می‌تواند موجب محافظت هرچه بیشتر زیرلایه شود. در این پژوهش با استفاده از فرایند آبکاری الکتریکی و ذرات PTFE (با غلظت‌های ۱۰، ۲۰ یا ۳۰ گرم بر لیتر)، پوشش‌های Ni-P-PTFE تهیه و خواص خوردگی و سایش آنها مورد بررسی قرار گرفته و با پوشش‌های Ni-P مقایسه شد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و روش پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) به مطالعه مورفولوژی سطح و آنالیز عنصری پوشش‌های مذکور پرداخته و در نهایت با استفاده از تکنیک‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی میزان مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل در محلول NaCl ۳/۵ wt.% مورد ارزیابی قرار گرفت. میکرو سختی و آزمون پین روی دیسک نیز برای بررسی اثر غلظت PTFE بر روی خواص تریبولوژیکی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از مطالعات SEM و EDS تشکیل نانوکامپوزیت‌ها را به اثبات رساندند. مطالعات الکتروشیمیایی نیز نشان دادند که پوشش‌های Ni-P-PTFE در غلظت PTFE ۲۰ g/L از لحاظ الکتروشیمیایی بیشترین مقاومت به خوردگی را دارند. میکروسختی نیز با افزایش ذرات PTFE در پوشش روند کاهشی داشته و به کمترین مقدار خود رسید. با استفاده از آزمون سایش کمترین ضریب اصطکاک بدست آمده در پوشش‌های کامپوزیتی در غلظت ۲۰ گرم بر لیتر حاصل شد که قابلیت کاربرد ذرات PTFE به عنوان یک روانکار جامد در پوشش‌های Ni-P را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: آبکاری الکتریکی، پوشش کامپوزیتی، PTFE، سایش، خوردگی، EIS

## Applying Ni-P-PTFE composite coatings by electrodeposition method and investigating their corrosion and wear resistance

Rahman Jafarzadeh Hasanloooyi, Mir Ghasem Hosseini

Department of Physical Chemistry, Electrochemistry Research Laboratory, University of Tabriz, Tabriz

Taher Rabizadeh

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

Ehsan SHalchi, Behzad Abasht

Space Exploration Research Center, Tabriz, Iran

(Received 20 January 2022, accepted 20 June 2022)

### Abstract

The results of various research activities show that coating is one of the effective ways to increase the corrosion resistance and wear of metallic substrates. Synthesizing composite coatings using nanoparticles can also further protect the substrate. In this study, using electroplating process and PTFE particles (with concentrations of 10, 20 or 30 g/l), Ni-P-PTFE coatings were prepared and their corrosion and abrasion properties were investigated and compared with Ni-P coating. Using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (EDS) methods, the surface morphology and elemental composition of the coatings were studied and finally, using open circuit potential (OCP) techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization techniques, the corrosion resistance of the resulting coatings were evaluated in NaCl solution. Microhardness and pin on disk tests were also utilized to investigate the effect of PTFE concentration on the tribological properties of the coatings. The results of SEM and EDS studies confirmed the formation of nanocomposites. Electrochemical studies also showed that Ni-P-PTFE coatings, at a concentration of 20 g/L PTFE, had the highest electrochemical corrosion resistance. Microhardness decreased with increasing PTFE particles in the coating and reached its lowest value in 20 g/L PTFE. Using the wear test, the lowest coefficient of friction obtained in composite coatings obtained at a concentration of 20 g/L, which shows the applicability of PTFE particles as a solid lubricant in Ni-P coatings.

**Keywords:** electroplating, composite coatings, PTFE, wear, corrosion, EIS.

**Corresponding author:** mg-hosseini@tabrizu.ac.ir.

## مقدمه

اعمال انواع پوشش‌های محافظ یکی از راه‌های کاهش هزینه‌های ناشی از خوردگی و سایش در صنایع مختلف می‌باشد [۱]. از میان انواع روش‌های پوشش‌دهی مانند الکترولس یا فسفات‌ه کردن، آبکاری الکتریکی و ایجاد پوشش‌های مختلف مانند نیکل در صنعت کاربرد بسزایی داشته است [۲ و ۳]. از سال ۱۸۴۳ میلادی که اولین ترکیب شیمیایی حمام آبکاری الکتریکی نیکل در مقیاس صنعتی از محلول نیکل - سولفات آمونیوم معرفی شد، تا به امروز تحقیقات زیادی راجع به بهبود خواص این پوشش‌ها پیشنهاد شده است زیرا این پوشش‌ها کاربردهای وسیعی در صنایع مختلف از قبیل هوافضا، خودروسازی، صنایع شیمیایی مانند نفت و گاز پیدا کرده‌اند [۳]. از مهم‌ترین راهکارها جهت بهبود خواص می‌توان به افزودن عنصر ثانویه مانند آهن [۴] یا فسفر [۵] و یا کامپوزیت کردن پوشش از طریق وارد کردن ذراتی با اندازه میکرونی یا نانو مانند SiC به زمینه پوشش نیکل اشاره کرد [۶ و ۷]. به عنوان مثال گزارش شده است که با افزودن ۱۰ گرم بر لیتر اکسید گرافن به حمام آبکاری نیکل، سرعت خوردگی به میزان ۱/۵ برابر کاهش یافته است [۸]. وجود همزمان عنصر آهن و ذرات سرامیکی TiC در ساختار پوشش نیکل نیز موجب ایجاد چگالی جریان خوردگی ۰/۷۹ میکرو آمپر بر دسی متر مربع شده است [۹].

مطالعات مختلف نشان داده است که سایش و اصطکاک جزء فرایندهای پیچیده بوده که مقادیر آنها بستگی به خواص سطحی دو جسم تحت لغزش، شرایط تریبولوژیکی و محیط پیرامون آنها دارند. بسیاری از سیستم‌های دینامیکی توسط مایعات روانکار مختلف، روانکاری می‌شوند. اما یکی از معایب مهم مایعات روانکار، عدم قابلیت استفاده از آنها در دماهای بالا و یا تحت خلأ می‌باشد زیرا اینگونه مواد عموماً عملکرد خود را در این شرایط از دست می‌دهند. بنابراین عمده تحقیقات بر روی دسته دیگری از مواد که ضریب

اصطکاک را کاهش می‌دهند و روانکارهای جامد نامیده می‌شوند متمرکز شده است [۱۰ و ۱۱].

در سال‌های اخیر تحقیقاتی بر روی قابلیت استفاده از ذراتی مانند WS<sub>2</sub> و MoS<sub>2</sub> به عنوان روانکارهای جامد در پوشش‌ها انجام گرفته است [۱۲ و ۱۳]. مشاهده شده است که اگر از روانکارهای جامد در سطح قطعات تحت لغزش استفاده شود یک لایه میان دو سطح در لغزش ایجاد شده و مانع از تماس و جوش خوردن ناهمگونی‌های سطحی آنها با یکدیگر می‌شود. برخی از مواد جامد دارای استحکام برشی کمی بوده و هنگامی که بر روی یک سطح لغزنده قرار می‌گیرند، سایش و اصطکاک را به شدت کاهش می‌دهند. لذا استفاده از روانکارهای جامد بصورت پوشش‌های محافظ ضروری به نظر می‌رسد [۱۴ و ۱۵]. به عنوان مثال نتایج تحقیقات نشان داده است که در حضور WS<sub>2</sub> ضریب اصطکاک پوشش‌های Ni-P بدست آمده به روش آبکاری الکتریکی از ۰/۵ به ۰/۱۷ کاهش می‌یابد [۱۲]. وجود MoS<sub>2</sub> در این نوع پوشش‌ها نیز میزان ضریب اصطکاک را از ۰/۴۵ به ۰/۰۵ کاهش می‌دهد [۱۳].

یکی دیگر از انواع روانکارهای جامد PTFE می‌باشد که تاثیر آن بر کاهش ضریب اصطکاک پوشش‌های مختلف مانند Ni-W مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶]. اما تاثیر حضور این ماده در زمینه پوشش‌های Ni-P به طور جامع مورد مطالعه قرار نگرفته است. همچنین غلظت بهینه‌ای از PTFE که در آن شرایط حداکثر میزان مقاومت به خوردگی یا مقاومت به سایش و سختی مشاهده شود هنوز بررسی نشده است.

در این پژوهش، غلظت‌های مختلفی از PTFE در حمام‌های آبکاری Ni-P-PTFE، بر روی زمینه فولادی رسوب داده شدند و مشخصات کلی پوشش‌ها نظیر ترکیب شیمیایی، میزان مشارکت PTFE در پوشش، مورفولوژی سطح و سختی پوشش مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه اثر درصد مشارکت PTFE در پوشش بر رفتار خوردگی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پلاریزاسیون

گرفتند. در مرحله چربی‌گیری الکترودهای آماده شده به مدت ۱۵ دقیقه در محلول چربی‌گیری قرار داده شدند. سپس الکترودها توسط آب مقطر شستشو و در محلول اسیدشویی به مدت ۱۵ ثانیه قرار داده شدند تا سطح آنها فعال شود. جهت بررسی خواص پوشش‌ها از روش‌های مختلف استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌ها از دستگاه میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan کشور چک در بزرگنمایی‌های مختلف استفاده گردید. از طریق آنالیز EDS میزان درصد عناصر موجود در پوشش‌ها نیز تعیین شدند. آزمون میکرو سختی سنجی با استفاده از دستگاه Z-HV ۱۰۰۰ شرکت PACE Technologies با فرو رونده ویکرز در وسط سطح مقطع پوشش‌ها در بار اعمالی ۵۰ گرم به مدت ۱۵ ثانیه انجام شد.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی و شرایط حمام آبکاری Ni-P-PTFE

صفحات 37 st	کاتد
۳۰	زمان (دقیقه)
۸-۹	pH
۴۵-۵۵	دما (°C)
۰/۰۳۳g/g PTFE	CTAB
۳۰-۰g/L	PTFE
۴۵g/L	اسیدبوریک
۴۵g/L	نیکل کلرید
۲۰۰g/L	نیکل سولفات
۲۵g/L	سدیم هیپوفسفیته مونوهیدراته

برای هر نمونه ۳ اثر ویکرز ایجاد شد و میانگین این ۳ عدد به عنوان ریزسختی پوشش گزارش شد. آزمون سایش با استفاده از دستگاه پین روی دیسک، شرکت

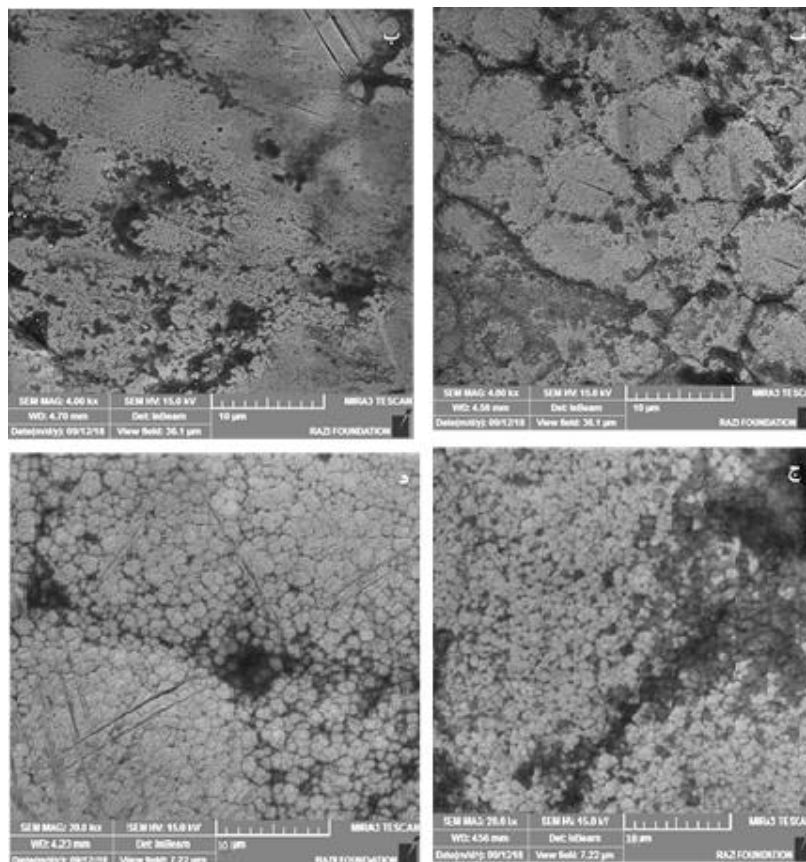
تاغل و روش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها با استفاده از آزمون پین بر روی دیسک مورد بررسی قرار گرفت و اثر درصد مشارکت ذرات PTFE در پوشش بر ضریب اصطکاک مشخص شد.

### مواد و روش آزمایش

در این پژوهش فرایند آبکاری، پس از تهیه و آماده سازی زیرلایه‌هایی از جنس فولاد st 37 و محلول آبکاری، در یک بشر شیشه ای ۱۰۰ میلی لیتری، انجام گرفت. آند که قطب مثبت حمام آبکاری می باشد، از جنس نیکل با مساحت هندسی ۲۰ سانتی متر مربع انتخاب و زیرلایه‌های آماده سازی شده به عنوان کاتد که قطب منفی سل خواهد بود، استفاده شدند. دمای حمام‌های آبکاری در محدوده‌ی ۴۰-۶۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. شرایط حمام آبکاری جهت اعمال پوشش‌ها در جدول ۱ آورده شده است. هر یک از صفحات برش داده شده به ابعاد یک سانتیمتر مربع به یک سیم مسی میله‌ای به طول ۱۵ سانتیمتر لحیم کاری شدند. جهت جلوگیری از خطاهای آزمایش در طی آزمایش‌های خوردگی و آبکاری قطعات برش داده شده نیز توسط پلی استر مایع در قالب‌های مخصوص مانت شدند. پس از سفت شدن مانت و خارج کردن الکترودها از قالب، الکترودهای حاضر به ترتیب با استفاده از سنباده‌های با شماره ۶۰۰، ۸۰۰، ۲۵۰۰، ۳۰۰۰ به صورت مکانیکی سنباده زده شدند تا سطح آنها به جلای آینه‌ای برسد. پس از آماده سازی اولیه، الکترودها در محلول چربی‌گیری که حاوی فسفات سدیم ده آبه به غلظت ۲۰g/L، کربنات سدیم به غلظت ۳۰g/L، سود به غلظت ۳۰g/L و سیلیکات سدیم به غلظت ۱۵g/L در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه شستشو داده شده و سپس در محلول پراکسید هیدروژن ۱۰٪ وزنی بعلاوه سولفوریک اسید ۱۰٪ وزنی جهت اسیدشویی قرار

کالومل به ترتیب به عنوان الکترودهای کمکی و مرجع استفاده شدند. منحنی های پتانسیل بر حسب لگاریتم جریان با استفاده از دستگاه Origa Flex مجهز به نرم افزار OrigaMaster5 با سرعت اسکن ۱ میلی ولت بر ثانیه رسم شد و سپس منحنی‌ها با استفاده از همین نرم افزار جهت پیدا کردن شیب‌های آندی و کاتدی، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی آنالیز شدند. جهت مطالعات EIS، سیگنال متناوبی با دامنه پتانسیل  $\pm 5\text{mV}$  به الکترودکاری در محدوده فرکانس  $10\text{ mHz} - 100\text{ kHz}$  اعمال گردید. امپدانس نمونه توسط دستگاه Origa Flex و اجزاء حقیقی و موهومی امپدانس در محدوده فرکانس ذکر شده به صورت نمودار نایکویست رسم گردید. در این روش نیز از سل سه الکترودی بکار برده شده در روش پلاریزاسیون استفاده شد. جهت آنالیز داده‌ها از نرم افزار Zview II استفاده شد.

تجهیز صنعت نصر (مدل TSN WTC - 03) بر اساس استاندارد ASTM G99 انجام شد. نیروی اعمالی ۵۰۰ گرم و سرعت چرخش دیسک ۹۵ rpm و مسافت طی شده ۲۰۰ متر در نظر گرفته شد. پین مورد استفاده از جنس فولاد ۵۲۱۰۰ با سختی ۶۴ راکول C است. شرایط آزمون سایش برای تمامی نمونه‌ها یکسان بود و سایش در دمای محیط انجام گرفت. ضریب اصطکاک با اندازه‌گیری نیروی شعاعی وارده بر حسگر نیرو و ثبت مداوم آن توسط رایانه اندازه‌گیری شده است. برای تعیین میزان خوردگی پوشش‌ها از دو روش امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون Tafel استفاده شده است. در روش پلاریزاسیون الکترود کار با اعمال پتانسیلی در دو طرف ناحیه آندی و کاتدی پتانسیل مدار باز پلاریزه می‌شود. الکترود کار نمونه فولاد آبکاری شده است در نظر گرفته شد که در داخل یک بشر ۱۰۰ میلی لیتر حاوی ۳/۵ درصد وزنی NaCl قرار داده شد. الکترود پلاتین و الکترود

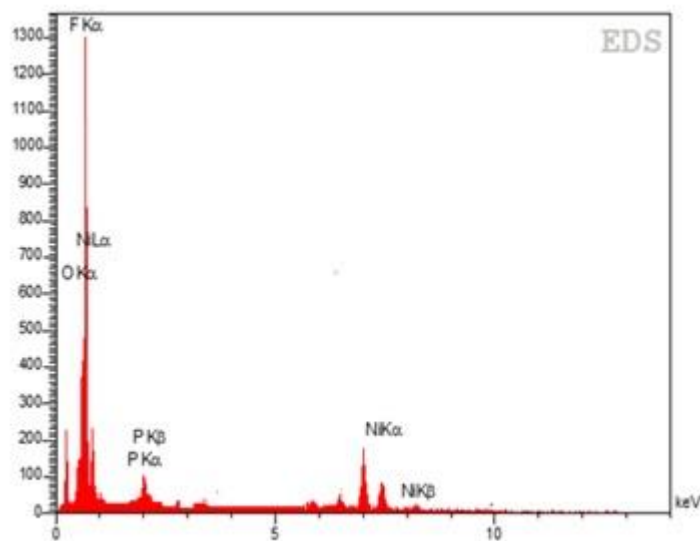


شکل ۱. تصاویر SEM پوشش‌های Ni-P-PTFE در حمام‌های حاوی غلظت‌های مختلفی از PTFE (الف) ۰.۱ g/L، (ب) ۱.۰ g/L، (ج) ۲۰.۰ g/L، (د) ۳۰.۰ g/L

## نتایج و بحث

شکل ۱ مورفولوژی سطحی پوشش Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE را که از محلول‌هایی حاوی ۱۰، ۲۰، یا ۳۰ گرم بر لیتر PTFE ترسیب داده شده‌اند، را نشان می‌دهد. پیشنهاد شده است که یک مکانیزم پنج مرحله‌ای برای هم‌رسوبی ذرات کامپوزیتی با فلزات وجود دارد. در مرحله اول، ذرات PTFE در محلول، گونه‌های یونی را جذب می‌کنند. در مرحله دوم و سوم، این ذرات با همرفت و نفوذ، به سمت کاتد منتقل می‌شوند. در مرحله چهارم، بر روی سطح کاتد جذب شده، بطوریکه هنوز توسط ابر یونی احاطه شده‌اند و در مرحله آخر، ذرات در نتیجه احیای بعضی از کاتیون‌های فلزی جذب شده و درون شبکه فلزی جای می‌گیرند [۱۷]. فرق بین مورفولوژی سطح پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی حاوی PTFE در این است که اندازه ذرات پوشش Ni-P بزرگتر و مرز بین دانه‌ای بیشتری مشاهده می‌شود (شکل ۱، الف). در مورد پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE می‌توان مشاهده کرد که سطح پوشش یکنواخت‌تر، مرزدانه کمتر و اندازه ذرات کوچکتر شده است. با این اوصاف، انتظار می‌رود که مقاومت به خوردگی برای این پوشش‌ها افزایش یابد. از تصاویر پوشش‌های نانوکامپوزیتی پیداست که با افزایش غلظت PTFE و به دنبال آن پر شدن مرزهای بین دانه‌ها در پوشش، با ذرات PTFE، سطح یکنواخت شده و انتظار می‌رود نفوذ محلول خورنده به زیرلایه کمتر شود. البته تا غلظت مشخصی این یکنواختی افزایش یافته و پس از آن با تجمع بیش از حد ذرات PTFE در سطح، یکنواختی پوشش‌ها کمتر شده و سطح پوشش با جزایری از پلیمرهای تفلون پوشیده شود، که باعث زبری سطح شده است. با توجه به تصاویر، در بین پوشش‌های نانوکامپوزیتی، غلظتی که تا آن حد پوشش یکنواخت شده و بعد از آن، از یکنواختی پوشش کاسته می‌شود، غلظت PTFE ۲۰g/L (شکل ۱، ج) می‌باشد. آنالیز EDS برای پوشش‌های Ni-P و پوشش کامپوزیتی

Ni-P-PTFE ترسیب داده شده از محلولی با غلظت‌های مختلف از PTFE انجام گرفت. به عنوان مثال حضور پیک‌های مربوط به عناصر F و C در طیف مربوط به پوشش بدست آمده از حمام حاوی ۲۰g/L ذره PTFE، تاییدکننده‌ی حضور ذرات PTFE در زمینه پوشش‌های Ni-P می‌باشد (شکل ۲). جدول ۲ درصد عناصر موجود در پوشش‌های ترسیب داده شده را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که پوشش Ni-P حاوی حدود ۹ درصد وزنی فسفر می‌باشد. همچنین در حضور ۱۰ گرم بر لیتر نانوذرات مقدار فسفر به ۶/۲۲ کاهش پیدا می‌کند و مقدار عنصر فلئور اندازه‌گیری شده ۳/۶۷ می‌باشد. با افزایش غلظت نانوذرات PTFE از ۱۰ گرم بر لیتر به ۲۰ گرم بر لیتر مقدار عنصر F در پوشش افزایش می‌یابد اما افزایش غلظت نانو ذرات PTFE در حمام به ۳۰ گرم بر لیتر موجب کلوخه شدن ذرات در حمام می‌شود که موجب کاهش ورود ذرات به ساختار کرسطالی پوشش و در نتیجه کاهش میزان عنصر F تشخیص داده توسط آنالیز EDS شده است. بطور کلی پوشش‌های Ni-P به علت داشتن فسفر در ساختارشان، بسته به میزان فسفر و شرایط ترسیب، ساختاری آمورف و یا نانوکریستالی داشته و مقاومت به خوردگی آن‌ها در مقایسه با پوشش Ni بیشتر می‌باشد. با توجه به جدول مذکور، در پوشش‌های Ni-P و Ni-P-PTFE مقدار بهینه برای PTFE وجود دارد که این میزان ۲۰ گرم بر لیتر می‌باشد، که در این غلظت به علت جوانه زنی سریع، کریستال‌های ریزتر شکل می‌گیرند. در نتیجه پوشش صافتر و براق‌تری بدست می‌آید. افزایش غلظت PTFE بعد از نقطه بهینه در حمام منجر به کاهش سرعت رسوب‌گذاری می‌شود. مطابق شکل ۱ سطح پوشش Ni-P زبرتر از پوشش Ni-P-PTFE بوده و برآمدگی‌هایی با ابعاد مختلف دارد که قطر آنها از چند میکرومتر تا چند نانومتر متغیر است. اما ابعاد برآمدگی‌ها در پوشش Ni-P-PTFE کوچکتر از پوشش Ni-P بوده است.



شکل ۲. طیف EDS پوشش کامپوزیتی Ni-P-PTFE اعمال شده از حمام با ۲۰ گرم بر لیتر PTFE

جدول ۲. درصد وزنی عناصر موجود در پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی Ni-P-PTFE

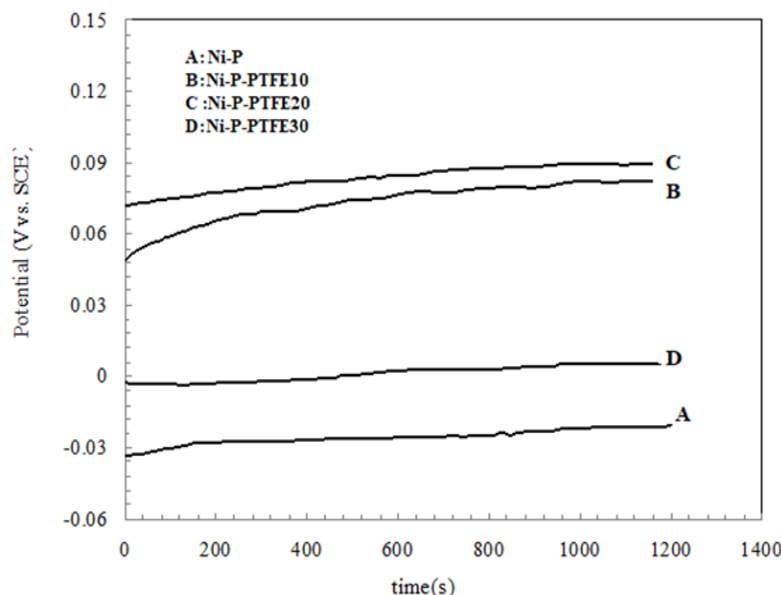
	Ni (% wt)	F (% wt)	O (% wt)	P (% wt)	C (% wt)
Ni-P	۹۱/۵۴	-	۰/۵۶	۹/۰۲	-
Ni-P-PTFE (۱۰g/L)	۶۹/۳۵	۳/۶۷	۳/۹۵	۶/۸۱	۲۰/۱۷
Ni-P-PTFE (۲۰g/L)	۶۱/۹۶	۴/۹۶	۱/۰۷	۶/۲۲	۲۶/۸۶
Ni-P-PTFE (۳۰g/L)	۷۴/۵۹	۳/۷۷	۲/۸۳	۷/۲۵	۱۱/۵۶

(۲) جذب یون‌های هیپوفسفیت و تشکیل یک لایه محافظ که از انحلال اتم‌های نیکل در سطح جلوگیری می‌کند (۳) با انحلال اولیه اتم‌های نیکل یک لایه غنی از فسفر در سطح ایجاد می‌شود که از انحلال نیکل از لایه‌های زیرین جلوگیری می‌کند [۱۸]. همچنین بر اساس این منحنی، پوشش کامپوزیتی حاصل از حمام شامل  $PTFE_{20g/L}$  مثبت‌ترین مقدار OCP را دارد و این موضوع نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بالای این پوشش در مقایسه با پوشش‌های دیگر می‌باشد. بر اساس جدول ۲ بیشترین میزان PTFE هم‌رسوب شده در پوشش‌های کامپوزیتی

شکل ۳ تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) با زمان را برای پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی Ni-P-PTFE در محلول  $NaCl$  ۳/۵ %wt نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش PTFE، پتانسیل مدار باز نمونه‌ها مثبت‌تر می‌شود، که این موضوع احتمالاً بدلیل افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی حاصل در مقایسه با پوشش Ni-P است. مکانیزم‌های متنوعی برای مقاومت به خوردگی بالای پوشش‌های نیکل - فسفر ارائه شده است به عنوان مثال (۱) تشکیل لایه محافظ فسفات نیکل که به عنوان یک سد در برابر نفوذ محلول‌های خوردنده عمل می‌کند،

پوشش‌های فلزی در اثر کامپوزیت کردن با نانوذرات در تحقیقات دیگر نیز مشاهده است [۱۹].

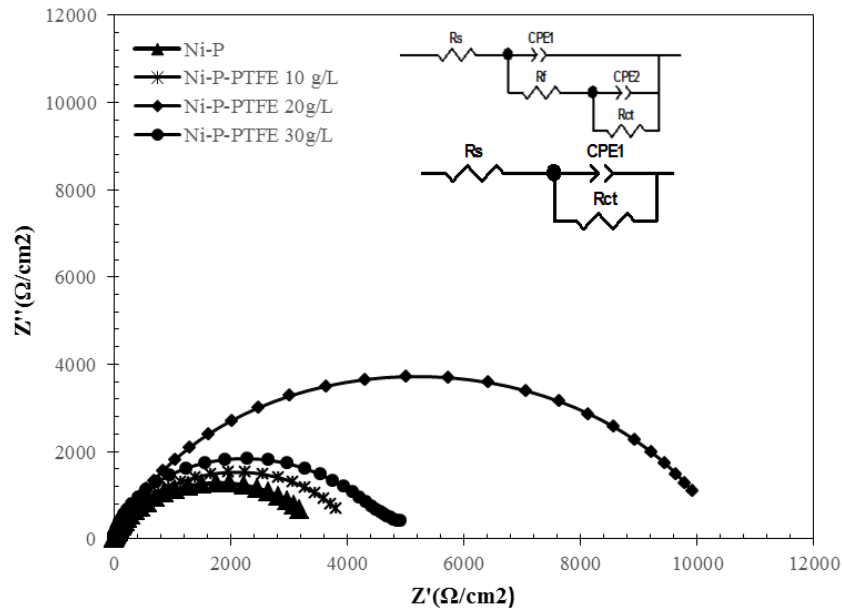
مربوط به حمام شامل  $20 \text{ g/L}$  PTFE می باشد که به دلیل ایجاد یک سد محافظتی در برابر نفوذ یون‌های خورنده به درون پوشش زمینه و زیرلایه موجب بالا رفتن پتانسیل مدار باز پوشش شده است. افزایش پتانسیل مدار باز



شکل ۳. نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان پوشش‌های Ni-P و نانوکامپوزیت Ni-P-PTFE در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

مقاومت انتقال بار برای تمام پوشش‌های نانوکامپوزیتی، بیشتر از پوشش Ni-P می‌باشد. افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با پوشش‌های آلیاژی Ni-P خالص می‌توان پیشنهاد داد. دلیل اول این است که هم‌رسوبی ذرات PTFE، پوششی یکنواخت و متراکمی را ایجاد می‌کند، به طوری که ترکها و خلل و فرج پوشش بسیار ناچیز بوده و الکترولیت نمی‌تواند از پوشش عبور کرده و خوردگی فلز زیرلایه را تسریع کند. دلیل دوم این است که PTFE، یک ذره غیر قطبی است پس وجود این ذرات در پوشش موجب می‌شود که سطح فعال فلزی کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و در نتیجه مقاومت به خوردگی کامپوزیت افزایش یابد [۱۶].

شکل ۴ نمودارهای نایکوئیست همراه با مدار معادل پوشش‌های Ni-P و نانوکامپوزیت Ni-P-PTFE بدست آمده در محلول ۳/۵ wt.% NaCl را نشان می‌دهد. این دو مدار معادل پیشنهاد شده بیشترین تطابق را با نتایج تجربی دارد. با مقایسه داده‌های امپدانس خلاصه شده در جدول ۳ و نمودارهای نایکوئیست می‌توان دریافت که در حضور PTFE و با افزودن غلظت آن‌ها از ۱۰ تا ۲۰ گرم بر لیتر، مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) که نشان‌دهنده مقاومت پوشش در برابر خوردگی می‌باشد، افزایش شدیدی پیدا می‌کند و با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات، مقادیر این پارامتر به تدریج کاهش می‌یابد. به طور کلی به دلیل صاف بودن پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش Ni-P، مقادیر



شکل ۴. نمودارهای نایکیویست برای پوشش‌های Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

جدول ۳. مقادیر عناصر مدار معادل بدست آمده از برازش نمودارها مربوط به نمودارهای نایکیویست برای پوشش‌های Ni-P و پوشش‌های کامپوزیتی

Ni-P-PTFE در محلول ۳/۵ wt.% NaCl

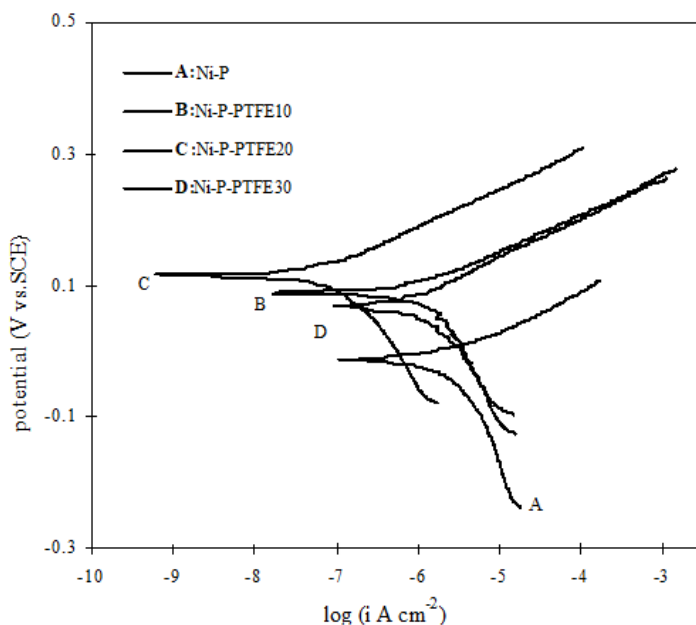
Element	Ni-P	Ni-P-PTFE(۱۰g/L)	Ni-P-PTFE(۲۰g/L)	Ni-P-PTFE(۳۰g/L)
$R_s$	۷/۵۷۲	۷/۳۷۶	۱۰/۴۱	۷/۶۰۳
$CPE_1-T$	۰/۰۰۰۰۵۶۲	۰/۰۰۰۰۳۸۹	۰/۰۰۰۰۱۰۸	۰/۰۰۰۰۳۰۹
$CPE_1-P$	۰/۷۹۲	۰/۸۹۷	۰/۸۹۳	۰/۸۷۲
$R_T$	۳۵۷۵	۲۶۷/۵	۳۲۴/۹	۲۵۱
$CPE_T-T$	-	۰/۰۰۰۰۷۳۹	۰/۰۰۰۰۱۹۳	۰/۰۰۰۰۲۱۳
$CPE_T-P$	-	۰/۷۷۰۳	۰/۷۱۲	۰/۰۴۳۸
$R_T (\Omega \text{ cm}^2)$	-	۳۸۹۰	۱۰۱۴۱	۵۵۶۹

پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) و دانسیته جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) این پوشش‌ها آورده شده است. با توجه به داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت خوردگی مربوط به پوشش ترسیب شده از محلول حاوی ۲۰g/L پلی‌تترافلورواتیلن می‌باشد. در این غلظت، هسته زایی سریع بوده و سرعت رشد کریستال‌ها کاهش یافته است. این خود موجب صاف و یکنواخت‌تر

منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های Ni-P و نانوکامپوزیتی Ni-P-PTFE در محلول ۳/۵ wt NaCl در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود، افزایش غلظت PTFE باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی و جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر و افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها شده است. در جدول ۴ مقادیر



شدن پوشش شده و افزایش مقاومت به خوردگی آن  
نسبت به پوشش‌های دیگر می‌شود. به این ترتیب نتایج  
اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون، نتایج مطالعات EIS را تایید  
می‌کند.



شکل ۵. منحنی پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های Ni-P و Ni-P-PTFE در محلول NaCl ۳/۵ wt.% با سرعت اسکن  $0.2 \text{ mV S}^{-1}$ .

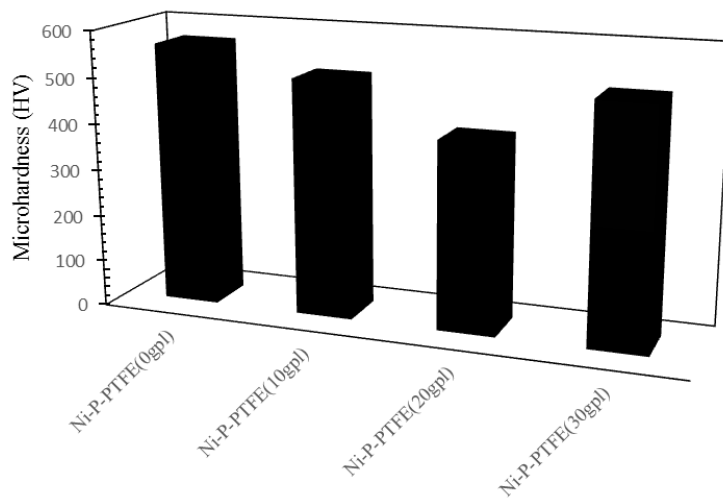
جدول ۴. مقادیر  $i_{\text{corr}}$  و  $E_{\text{corr}}$  پوشش‌های Ni-P و کامپوزیتی Ni-P-PTFE در محلول NaCl ۳/۵ wt.%

	$E_{\text{corr}}$ (mV vs. SCE)	$i_{\text{corr}}$ ( $\text{A cm}^{-2}$ )
Ni-P	-۱۱/۲۳	$5/0 \times 10^{-6}$
Ni-P-PTFE (۱۰g/L)	۸۹/۰۶	$1/0 \times 10^{-6}$
Ni-P-PTFE (۲۰g/L)	۱۱۶/۴۷	$1/0 \times 10^{-7}$
Ni-P-PTFE (۳۰g/L)	۶۹/۹۲	$1/0 \times 10^{-6}$

پوشش میکرو سختی دوباره افزایش یافته است. ذرات نرم مثل PVDF، PTFE و... سختی پوشش کامپوزیتی را کاهش می‌دهند و سختی با افزایش کسر حجمی ذرات روانکار در پوشش کاهش می‌یابد که دلیل آن افزایش تغییر پلاستیک پوشش به دلیل وجود ذرات نرم در پوشش می‌باشد. این روند در مورد تغییرات میکروسختی در

باتوجه به نتایج میکروسختی‌های بدست آمده در شکل ۶ با افزایش غلظت ذرات PTFE در پوشش سختی ابتدا کاهش یافته و به یک مقدار حداقل رسیده است و سپس روند صعودی پیدا کرده است. در مقادیر بهینه (غلظت ۲۰g/L)، به دلیل وجود بیشترین مقدار ذرات PTFE در ساختار پوشش میکرو سختی کاهش یافته است و در غلظت ۳۰ g/L PTFE به دلیل کاهش مقدار ذرات در

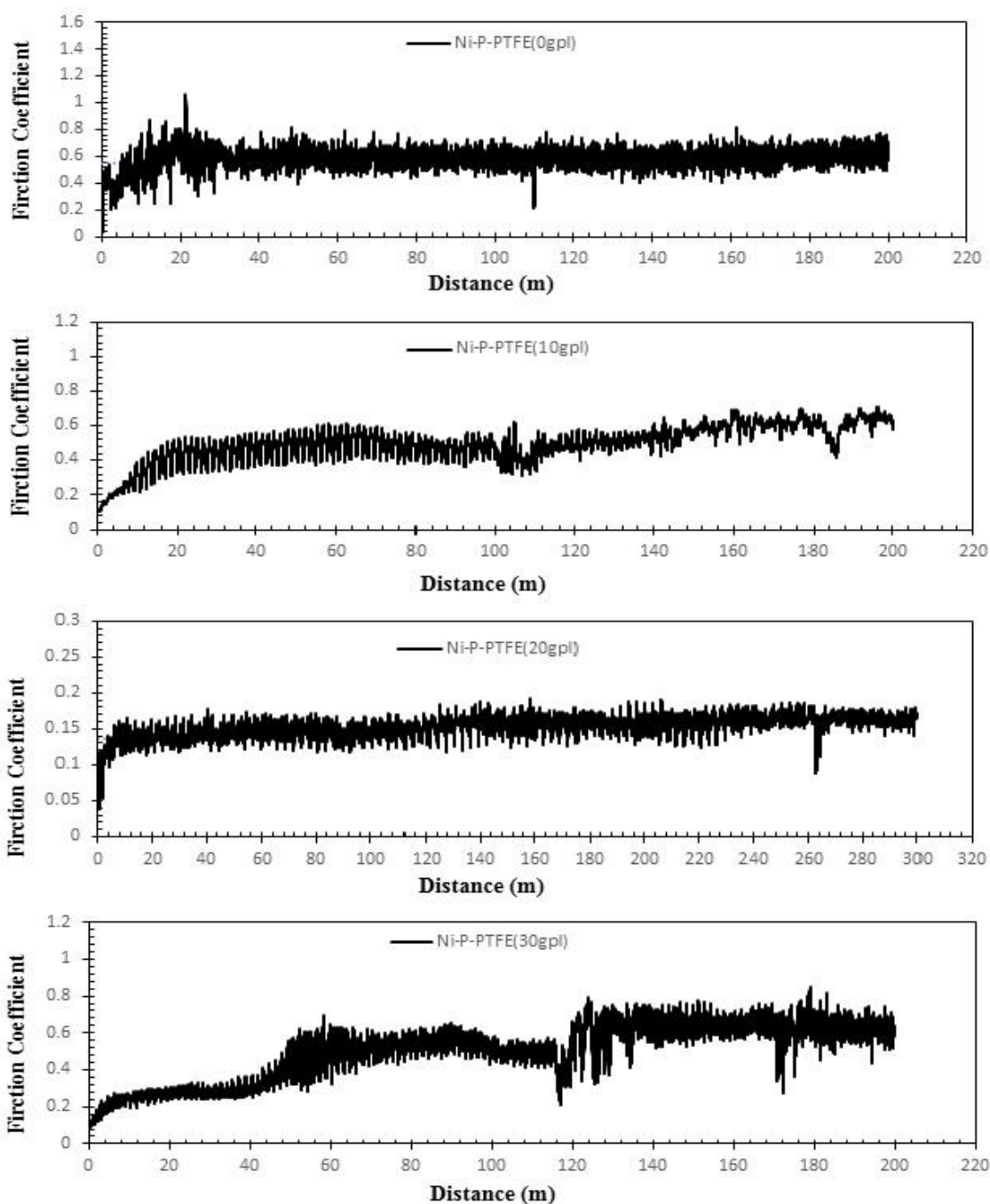
حضور ذرات PTFE در پوشش Ni-Cu-P-PTFE ترسیب داده شده به روش الکترولس نیز گزارش شده است [۱۹].



شکل ۶. اثر غلظت ذرات PTFE در حمام آبرکاری بر میکروسختی پوشش Ni-P-PTFE

نیز مشاهده شده است، بطوریکه در غلظت ۲۰ گرم بر لیتر کمترین مقدار سختی بدست آمده است. در حضور ۱۰ گرم بر لیتر ذره PTFE روند کاهشی ضریب اصطکاک نیز تا مقدار ۰/۴ مشاهده شده است. همچنین در حضور ۳۰ گرم بر لیتر بدلیل آگلومره شدن ذرات در حمام آبرکاری و تجمع ذرات PTFE در نقاط مختلفی از پوشش ضریب اصطکاک روند افزایشی را از خود نشان داده است. در حالت کلی می توان بیان کرد که یکی از عوامل تغییرات مقاومت سایشی، ضریب اصطکاک است و تعامل دو عامل سختی و ضریب اصطکاک موجب تغییر مقاومت سایشی می شود. با کنار هم گذاشتن نتایج حاصل از ضریب اصطکاک نمونه‌ها دیده می‌شود که پوشش بدست آمده در حضور ۲۰ گرم بر لیتر PTFE بهترین شرایط مقاومت به سایش را دارد. به طور مشابه بهبود مقامت به سایش پوشش های برنز آبرکاری الکتریکی شده در حضور ذرات PTFE نیز گزارش شده است [۲۰].

برای بررسی مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک پوشش‌های ایجاد شده با غلظت‌های مختلف از PTFE آزمایش پین بر دیسک بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. نتایج مربوط به این آزمایش برای بررسی تاثیر غلظت PTFE بر میزان سایش و ضریب اصطکاک در ادامه آورده شده است. با توجه به شکل ۷ کمترین ضریب اصطکاک بدست آمده مربوط به پوشش کامپوزیتی بدست آمده از حمام ۲۰ گرم بر لیتر PTFE می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رود با اضافه شدن ذرات تقویت کننده درون پوشش کامپوزیتی، ضرایب اصطکاک از حدود ۰/۶ در غیاب ذرات PTFE به حدود ۰/۱۵ در پوشش کامپوزیتی بدست آمده از حمام ۲۰ گرم بر لیتر PTFE کاهش پیدا کرده است. در این خصوص می توان بیان کرد که از آنجایی که PTFE یک ذره ی نرم می‌باشد بعنوان یک عامل روانکار جامد عمل کرده و ضریب اصطکاک را کاهش داده است. این موضوع در مورد کاهش سختی پوشش‌های کامپوزیتی



شکل ۷. تغییرات ضریب اصطکاک و مقاومت سایشی پوشش Ni-P-PTFE حاوی مقادیر مختلف ذرات PTFE برحسب مسافت سایش.

به میزان ذرات PTFE دارد. همچنین مطالعات الکتروشیمیایی و تریبولوژیکی نیز نشان دادند که پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE، در غلظت های g/L ۲۰ از ذرات PTFE، از لحاظ الکتروشیمیایی بیشترین مقاومت به خوردگی را دارند. بررسی میکروسختی

نتیجه‌گیری  
پوشش‌های Ni-P-PTFE از طریق آبکاری الکتریکی در حمام وات، در حضور عامل فعال سطحی کاتیونی CTAB و غلظت های مختلفی از PTFE تهیه شدند. مشاهده شد که مورفولوژی و خواص الکتروشیمیایی این پوشش‌ها بستگی

9. M. Ganji. H. Yousefnia. Z.S. Seyedraoufi. *The corrosion behavior of Ni-Fe and Ni-Fe-TiC nanoparticles deposited using pulse electrodeposition on low-carbon steel*. Journal of the Australian Ceramic Society, 7 (2022). 1-13.

10. J.-Y. Lee. D.-P. Lim. D.-S. Lim. *Tribological behavior of PTFE nanocomposite films reinforced with carbon nanoparticles*. Composites Part B: Engineering. 38 (2007) 810-816.

11. R. Kumar. H.K. Banga. H. Singh, *An outline on modern day applications of solid lubricants*. Materials Today: Proceedings. 28 (2020). 1962-1967.

12. Y. He. W.T. Sun. S.C. Wang. *An electrodeposited Ni-P-WS<sub>2</sub> coating with combined super-hydrophobicity and self-lubricating properties*. Electrochimica Acta. 245 (2017). 872-882.

13. Y. He. S.C. Wang. F.C. Walsh. *Self-lubricating Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings*. Surface and Coatings Technology. 307 (2016) 926-934.

14. M.D. Ger. K. Hou. L. Wang. B.J. Hwang. *The friction and wear of Ni-P-PTFE composite deposits under water lubrication*, Materials Chemistry and Physics. 77 (2003) 755-764.

15. I.R. Mafi. C. Dehghanian, *Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni-P/PTFE composites prepared by different types of surfactants*. Applied Surface Science. 257 (2011) 8653-8658.

16. S. Sangeetha. G.P. Kalaignan. J.T. Anthuvan. *Pulse electrodeposition of self-lubricating Ni-W/PTFE nanocomposite coatings on mild steel surface*. Applied Surface Science. 359 (2015). 412-419.

17. S. Ghanbari. F. Mahboubi. *Corrosion resistance of electrodeposited Ni-Al composite coatings on the aluminum substrate*. Materials & Design. 32(2011). 1859-1864.

18. S. Li. G. Song. Y. Zhang. *Graphene-Reinforced Zn-Ni Alloy Composite Coating on Iron Substrates by Pulsed Reverse Electrodeposition and Its High Corrosion Resistance*, ACS omega, 6(2021). 13728-13741.

19. C. Yanhai. R. Lu. M. Xianliang. *Effect of PTFE Addition on the Properties of Electroless Ni-Cu-P-PTFE Deposits*. Rare Metal Materials and Engineering, 43 (2014). 1025-1030.

20. R. Balaji. M. Pushpavanam. K.Y. Kumar, *Electrodeposition of bronze-PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics*. Surface and Coatings Technology, 201(2006). 3205-3211.

پوشش‌ها نشان داد که کمترین میکروسختی پوشش Ni-P-PTFE نیز در غلظت بهینه ۲۰ گرم بر لیتر از PTFE حاصل گردید. با استفاده از آزمون پین روی دیسک کمترین ضریب اصطکاک بدست آمده در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-P-PTFE، در غلظت ۲۰ گرم بر لیتر حاصل شد که با افزایش بیش از حد این مقادیر بدلیل کلوخه شدن ذرات و تجمع (آگلومره شدن) ذرات PTFE ضریب اصطکاک روند افزایشی را بخود گرفته است.

## مراجع

1. A. Lelevic. F.C. Walsh. *Electrodeposition of NiP alloy coatings: a review*. Surface and Coatings Technology. 369 (2019) 198-220.
2. M. Hosseini. M. Abdolmaleki. S.S. Sadjadi. *Electrodeposition and mechanical properties of Ni-WB composites from tartrate bath*. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 46 (2010). 117-122.
3. G. A. Di Bari: *Electrodeposition of Ni*, in *Modern electroplating*, 5<sup>th</sup> ed., (eds. M. Schlesinger and M. Paunovic) 79-114 (2010), Hoboken, John Wiley & Sons.
4. V. Torabinejad. M. Aliofkhae. *Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatings-A review*. Journal of Alloys and Compounds. 691. (2017). 841-859.
5. V. Hasannaemi. S. Mukherjee. *highly catalytic amorphous Ni-P synthesized via pulsed electrodeposition*. Advanced Engineering Materials, 21. (2019), 1801122-1801129.
6. M. Hosseini. M. Abdolmaleki. J. Ghahremani. *Investigation of corrosion resistance of electrodeposited Ni-W/SiC composite coatings*. Corrosion Engineering, Science and Technology. 49 (2014) 247-253.
7. C.R. Raghavendra. S. Basavarajappa. I. Sogalad. *Electrodeposition of Ni-nano composite coatings: a review*. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 48(2018.) 583-598.
8. V. Tseluikin. A. Dzhumieva. A. Yakovlev. *Electrodeposition and Corrosion Properties of Nickel-Graphene Oxide Composite Coatings*. Materials. 14(2021). 5624.