

## مقایسه ریزسختی، مقاومت به خوردگی و نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل و پوشش کامپوزیتی $Ni-nano TiO_2$ تولید شده بروش رسوب دهی الکتریکی

امیر صادقی و رسول آذری خسروشاهی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

زهرا صادقیان

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

( دریافت مقاله : ۸۹/۲/۱۲ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱۰/۱۱ )

### چکیده

پوشش کامپوزیتی  $Ni-nano TiO_2$  بر روی فولاد ساده کربنی با غلظت های مختلف ذرات پودر اکسید تیتانیم در حمام واتس و با استفاده از رسوب دهی الکتریکی تهیه شد. خواص سختی، خوردگی و نفوذ هیدروژنی پوشش کامپوزیتی با پوشش نیکل خالص مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. مقایسه خواص سختی پوشش ها حاکی از افزایش چشمگیر ریز سختی پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکل خالص بود. با افزایش غلظت ذرات  $TiO_2$  در حمام آبکاری، به ترتیب از ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ g/lit و به دنبال آن با افزایش درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش های کامپوزیتی، سختی افزایش بیشتری را از خود نشان داد. مطالعات خوردگی حاصل از روش پلاریزاسیون تافلی در محیط اسید سولفوریک ۵٪ با pH حدود ۱، بیانگر کاهش چندین مرتبه ای نرخ خوردگی در پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکل خالص بود. افزایش درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش های کامپوزیتی منجر به بهبود مقاومت به خوردگی این گونه پوشش ها شد. علاوه بر خواص مکانیکی و خوردگی، آزمایش مقاومت به نفوذ هیدروژنی پوشش کامپوزیتی  $Ni-nano TiO_2$  و نیکل خالص با روش الکتروشیمیایی پیل دو ائتان<sup>۱</sup> از طریق شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن توسط منبع تغذیه و ثبت جریان نفوذی هیدروژن بر حسب زمان در دستگاه پتانسیوستات انجام پذیرفت. تجزیه و تحلیل نتایج حاکی از مقاومت و طول عمر بیشتر پوشش کامپوزیتی در برابر نفوذ اتم های هیدروژن در مقایسه با پوشش نیکل خالص بود.

واژه های کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی،  $Ni-TiO_2$  سختی، خوردگی، مقاومت به نفوذ هیدروژنی.

## Comparison of micro-hardness, corrosion resistance and hydrogen permeation of $Ni-nanoTiO_2$ composite coating and pure Ni coating fabricated by electro-deposition

A. Sadeghi and R. Azari Khosroshahi

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Z. Sadeghian

Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

### Abstract

Ni-nano  $TiO_2$  composite coatings on low carbon steel have been prepared in Watts-bath using the electro deposition process. Characteristics of coatings such as micro-hardness, corrosion and hydrogen permeation were studied and compared with those of pure nickel coating. Micro-hardness results showed a noticeable increase in hardness of composite coatings in respect to the pure nickel coating. It was found that, an increase in  $TiO_2$  particle incorporation lead to the micro-hardness increment of the coatings. The corrosion study of specimens in 5%  $H_2SO_4$  solution with pH=1 acquired through Tafel polarization, revealed several times reduction in the corrosion rate (CR) of composite coatings as compared to the pure nickel coating. Furthermore, hydrogen permeation test was performed on both pure nickel and Ni- $TiO_2$  composite coating by the electrochemical approach (Devanathan-Stachursky) to compare their resistivity against hydrogen atoms through hydrogen charging by a power supply and recording permeation density versus time with a Potentiostat. Analysis of the results showed better resistivity of the composite coating against hydrogen permeation compared to the pure nickel coating.

**Keywords:** Nanocomposite Coating, Ni- $TiO_2$ , Microhardness, Corrosion, Hydrogen Permeation Resistance

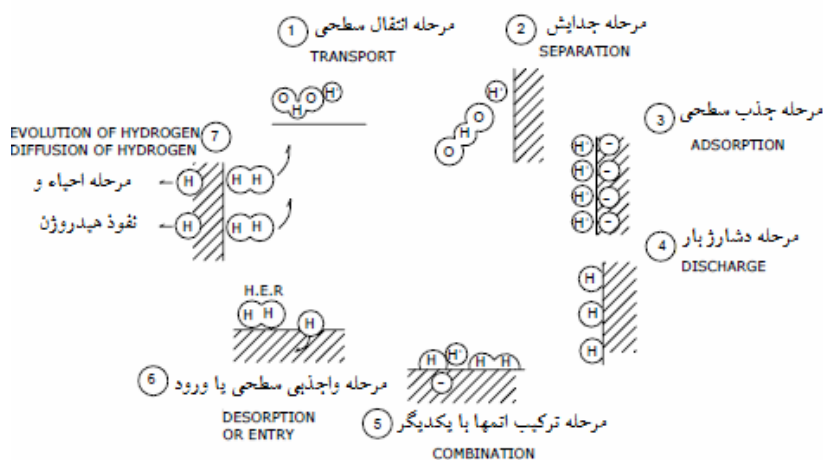
E-mail of corresponding author: a\_sadeghi@sut.ac.ir

## مقدمه

پوشش و نفوذ آن به زیر لایه فولادی، نیاز به بررسی پوششهای سدّی جدیدتر را ضروری نموده است. به طور کلی باید به دو نکته اساسی در انتخاب این گونه پوشش ها توجه نمود: (۱) سرعت خوردگی پایین و آسیب پذیری کمتر پوشش در مقابل نیروهای مکانیکی و (۲) تمایل کمتر به جذب هیدروژن تولیدشده در اثر واکنش احیاء آب و نفوذ متوالی آن به سمت زیرلایه [۳و۱]. در طی سالهای گذشته فلزات و ترکیبات گوناگونی به عنوان موانع هیدروژنی مورد ارزیابی قرار گرفته اند که از جمله آنها می توان به: Al، H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> glass، Sn، Mo، Ni، BN، W، TiN، TiC، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Cr، TiO<sub>2</sub> اشاره نمود [۴]. تا به حال تحقیقات و مقالات گسترده ای نیز بر روی اثرات پوشش های فلزی تک لایه ای و کامپوزیت های لایه ای به عنوان موانع هیدروژنی بروی زمینه های فولادی صورت گرفته است که از جمله می توان به ایجاد پوشش آلیاژی Ni-Zn-P بروش رسوب دهی الکتریکی بر روی فولاد [۱]، لایه اکسیدی ZrO<sub>2</sub> بروش رسوب دهی الکتریکی بر روی فولاد زنگ نزن 430 [۵]، ایجاد لایه های اسپری شده Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt.% TiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی فولاد زنگ نزن [۶] و یا تحقیقی که توسط دکتر عماد رعایایی جهت بررسی نفوذ هیدروژن اتمی به داخل فولاد و تأثیر پوشش های فلزی در جلوگیری از این پدیده انجام پذیرفت [۷]، اشاره کرد.

زمانی که از زیر لایه های فولادی برای کاربردهای مهندسی استفاده می شود، تحت شرایط خوردگی که واکنش دشارژ هیدروژنی رخ می دهد، این سطوح در معرض شدید عیوب ناشی از حضور هیدروژن به خصوص عیب تردی هیدروژنی قرار می گیرند. طی چنین فرآیندی، هیدروژن احیاء شده بر روی سطح فلزی جذب شده و به دنبال آن تعدادی از این هیدروژنهای جذب شده به داخل شبکه کریستالی زیرلایه نفوذ می کنند. از به هم پیوستن اتم های هیدروژن نفوذ یافته ملکول های H<sub>2</sub> تشکیل و در اثر تجمع ملکولی و اتمی هیدروژن عیوبی نظیر ترکدار شدن هیدروژنی، تاول زدن هیدروژنی و... ایجاد و در نهایت منجر به انهدام ساختار فلزی خواهد شد [۱]. تا کنون مکانیزم های گوناگونی برای نفوذ هیدروژن در زمینه های فلزی مطرح شده است، همانطور که در شکل شماتیکی (۱) مشاهده می گردد مراحل مختلف فرآیند احیاء و نفوذ هیدروژن بر طبق مدل McCright بیان شده است [۲].

تا کنون تحقیقات بسیاری در زمینه توسعه پوششهای مقاوم در برابر محیطهای خوردنده بر روی زمینه های فولادی صورت گرفته است. آبکاری Cd [۱] یکی از پوششهای بسیار محافظ خوردگی برای فولاد سخت می باشد که با توجه با سمّی بودن کادمیم و تمایل بسیار آن به جذب هیدروژن بر روی سطح



شکل ۱. فرآیند احیاء و نفوذ هیدروژن بر طبق مدل McCright [۲]

چربی زدایی نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در محلول آستون در دستگاه آلتراسونیک (Cleaner Ultrasonic-50 W) قرار گرفته و سپس یک مرحله شستشوی مجدد با آب مقطر نیز انجام گرفت. برای فعالسازی سطح کاند از اسید ۲۰ % HCl استفاده شد، بنحوی که نمونه ها پس از قرارگیری به مدت ۱/۵ دقیقه در محلول مزبور به خوبی با آب مقطر شستشو داده شده و بلافاصله نمونه ها برای آبکاری استفاده شدند.

#### آماده سازی حمام و رسوب دهی الکتریکی

پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> و Ni خالص توسط حمام معروف واتس و با استفاده از روش متداول رسوب دهی الکتریکی تهیه شدند. ترکیب شیمیایی و شرایط آبکاری در جدول (۱) آورده شده است.

برای آبکاری پوشش نانوکامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> بدین ترتیب عمل شد که ابتدا ۵۰ cc آب مقطر را داخل یک بشر ۱۰۰ cc ریخته، سپس افزودنی SDS را به آن اضافه کرده و به آن اجازه داده می شود تا به مدت ۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گیرد (این کار به این دلیل انجام می شود تا از کف کردن SDS جلوگیری به عمل آید)، سپس مقدار پودر TiO<sub>2</sub> توزین شده را کم کم به آن اضافه نموده تا به مدت یک ساعت به

پوشش های کامپوزیتی پایه فلزی تقویت شده با ذرات به دلیل سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی عالی عموماً کاربردهای مهندسی گسترده ای پیدا کرده اند [۱]. آبکاری الکتریکی بنا بر دارا بودن فوایدی همچون کنترل دمای فرآیند، انجام پذیری در فشار متداول، هزینه پایین، سرعت رسوبدهی بالا، توانایی آن در رسوب دهی نمونه ها با اشکال هندسی پیچیده و تجهیزات ساده [۵]، به عنوان یک روش عملی و اقتصادی جهت تولید پوشش های کامپوزیتی شناخته شده است، لذا هدف از انجام این تحقیق، مطالعه تولید پوشش نانوکامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> تولید شده بر روش رسوب دهی الکتریکی به عنوان یک پوشش سلف هیدروژنی و مقایسه خواص سختی، خوردگی و مقاومت به نفوذ هیدروژنی آن با پوشش مرجع نیکل می باشد.

#### مواد و روش آزمایش ها

##### آماده سازی نمونه

آبکاری نمونه ها بر روی ورق های فولاد کربنی ASTM A366 با ابعاد (۲x۲x۰/۱cm) که یک سمت از آنها توسط لاک عایق شده بود انجام پذیرفت. آماده سازی مکانیکی توسط سنباده های SiC تا شماره ۱۰۰۰ انجام شده و پس از شستشوی اولیه نمونه ها توسط محلول آب مقطر، برای

جدول ۱. ترکیب شیمیایی حمام و شرایط آبکاری نمونه ها

۳۰۰ g/lit	سولفات نیکل NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (MERCK)
۴۰ g/lit	کلرید نیکل NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (MERCK)
۴۰ g/lit	اسید بوریک H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (MERCK)
۰/۵ g/lit	کفی (Sodium Dodecyle Sulfate)
فولاد کربنی ASTM A366 (۱mm x۲cm x۲cm)	کاند
نیکل خالص Inconel (۲mm x۳cm x۲cm)	آند
۰،۱۰،۵۰،۱۰۰ g/lit	اکسید تیتانیم (Degussa)، (۳۰-۵۰nm)
۴±۰/۲	pH
۵۰°C±۰/۱	دما
۲۵۰ rpm	سرعت همزدن در حین آبکاری
۵	دانسیته جریان (A/cm <sup>2</sup> )
۵، ۳۰	زمان (min)

### ارزیابی ریز سختی

آزمایش ریز سختی بر اساس استاندارد ASTM E384 (استاندارد آزمون ریز سختی برای مواد) و استاندارد ASTM B578 (استاندارد آزمون ریز سختی برای پوشش های آبکاری شده) توسط دستگاه میکروسختی سنج مدل MDPEL-M400 GL انجام شد. بار اعمالی 50gf و مدت زمان اثر ۱۰ ثانیه در نظر گرفته شد. بر روی هر نمونه ۱۰ مرتبه آزمایش انجام شد و پس از حذف بیشینه و کمینه اعداد سختی در نهایت میانگین عدد سختی گزارش شد.

### ارزیابی خوردگی

مطالعات الکتروشیمیایی در این تحقیق توسط دستگاه EG&G مدل 273A (مجهز به نرم افزار 35iii Soft Corr) در محلول اسید سولفوریک ۵٪ به این ترتیب انجام شد که پس از تثبیت پتانسیل تعادلی که حدود ۴۵ دقیقه به طول انجامید، منحنی های Tafel با سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه در دمای اتاق به دست آمدند. برای تعیین دانسیته جریان خوردگی از روش برون یابی Tafel استفاده شد، به این ترتیب که در  $\pm 10 \text{ mV}$  نسبت به  $E_0$ ، شیب منحنی آندی و کاتدی رسم و از محل تقاطع آنها، دانسیته جریان خوردگی محاسبه گردید.

### ارزیابی نفوذ هیدروژنی

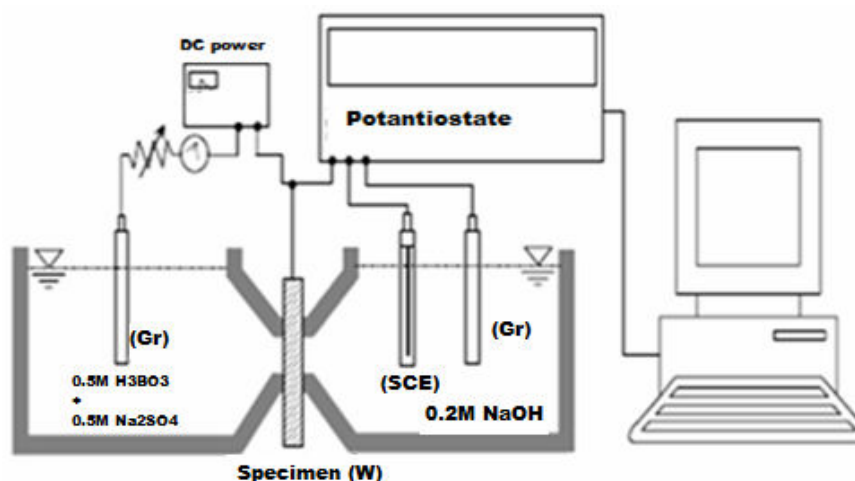
برای مقایسه مقاومت به نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل خالص و پوشش نانوکامپوزیتی (۵۰ g/lit-TiO<sub>2</sub>) از روش الکتروشیمیایی پیل دوانتان مطابق شکل شماتیک (۱) استفاده گردید.

در شکل (۲)، "GI" نمایانگر الکتروود کمکی گرافیت، "SCE" الکتروود مرجع کالومل، "W" نمونه مورد مطالعه می باشد. شارژ هیدروژنی نمونه در سمت چپ سیستم توسط یک منبع جریان DC در حالی صورت می گیرد که الکتروولیت سل ورودی محتوی محلول  $M \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  می باشد. برای کنترل سل خروجی (سل آندی) از یک دستگاه پتانسیواستات EG&G 273A استفاده شد.

هم بخورد. پس از گذشت یک ساعت، بشر حاوی سوسپانسیون آب مقطر و پودر را به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده تا ذرات پودر به خوبی از یکدیگر جدا شوند، پس از آن دوباره بشر محتوی سوسپانسیون در وضعیت هم زدن قرار داده می شود تا به مدت ۱۲ ساعت هم زده شود. پس از ۱۲ ساعت سوسپانسیون را به ۱۰۰ cc حمام واتسی که از قبل در بشر ۲۵۰ cc تهیه شده است اضافه نموده و پس از تنظیم pH در مقدار ۴، اجازه داده می شود تا حمام Ni-TiO<sub>2</sub> آماده شده به مدت ۱۲ ساعت دیگر با یک سرعت ثابت (۳۰۰ rpm) توسط دستگاه هیتر- همزن (آلفا مدل D500) به هم زده شود. پس از پایان سیکل ۲۴ ساعته هم خوردن، به مدت ۳۰ دقیقه قبل از انجام اولین آبکاری محلول را تحت امواج آلتراسونیک قرار داده تا از جدا شدن ذرات اطمینان حاصل شود. همچنین قبل از انجام سایر آزمون ها نیز به حمام فرصت داده می شود تا سرد شود و پس از انجام تغییرات لازمه و تنظیم pH، بشر حاوی حمام آبکاری مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه دیگر در دستگاه آلتراسونیک قرار داده می شود تا حداکثر امکان از آگلومره شدن ذرات ممانعت به عمل آید.

### ارزیابی میکروسکپی و آنالیز نمونه ها

برای تهیه تصاویر میکروسکپی مقطع نمونه ها، از دستگاه SEM مدل OXFORD استفاده گردید. بدین منظور نمونه ها در ابعاد ۱cm x ۱cm بریده شد و پس از تمیز کردن با الکل در دستگاه آلتراسونیک، با استفاده از میکروسکپ الکترونی مورفولوژی پوشش ها بررسی شد. برای آنالیز پوشش ها و تعیین درصد ذرات اکسید تیتانیم و همچنین تهیه نقشه پرتو ایکس در آنها از دستگاه EDS متصل به دستگاه SEM استفاده شد. لازم به ذکر است، غلظت حجمی ذرات اکسید تیتانیم به دام افتاده در پوششهای کامپوزیتی بر اساس نتایج حاصل از EDS نمونه ها بدون احتساب عنصر کربن (عنصر کربن ممکن است در اثر وجود آلودگی های احتمالی در نتایج آشکار گردد) محاسبه گردیده است.



شکل ۲. شماتیک اصلاح شده سل Devanathan-Stachursky برای نفوذ هیدروژنی

۳. افزودن محلول به سل خروجی و شروع پلاریزاسیون (run کردن نرم افزار در حالت پتانسیواستاتیک).

۴. زمانی که دانسیته جریان ثبت شده در نرم افزار به مقدار حدود  $0.5/5 \mu A$  رسید، محلول سل ورودی را به آن افزوده و جریان ( $10 A/dm^2$ ) توسط منبع تغذیه اعمال می شود.

۵. با رسیدن جریان نفوذی به یک مقدار ثابت، دانسیته جریان اعمالی قطع شده و در حالی که سل ورودی را از محلول تخلیه می کنیم (تا از شدت خوردگی کاسته شود) اجازه می دهیم تا هیدروژن خارج شده از نمونه به صورت تابعی از جریان- زمان توسط نرم افزار ثبت شود.

لازم به ذکر است جهت کاهش زمان نفوذ اتم های هیدروژن در آزمون فوق، رسوب دهی الکتریکی نمونه های مورد آزمایش به مدت ۵ دقیقه به طول انجامید تا ضخامت اندکی را برای پوشش ها فراهم نماید.

### نتایج و بحث

مقایسه ریزسختی پوشش ها و رابطه آن با غلظت ذرات

#### TiO<sub>2</sub> در پوشش

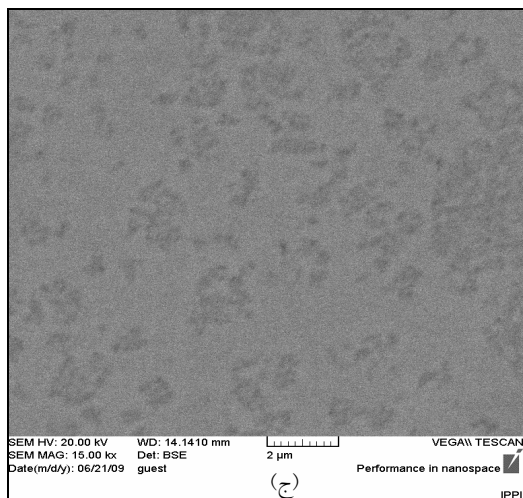
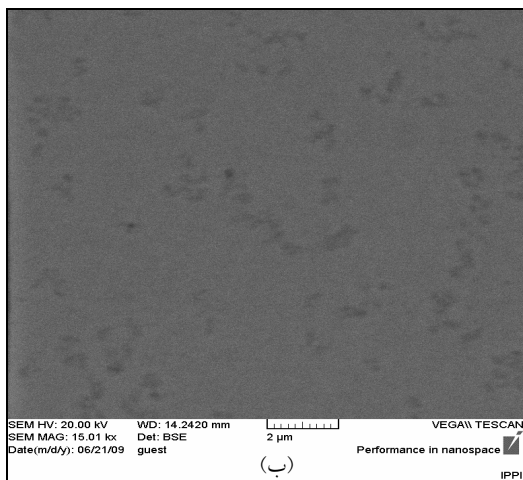
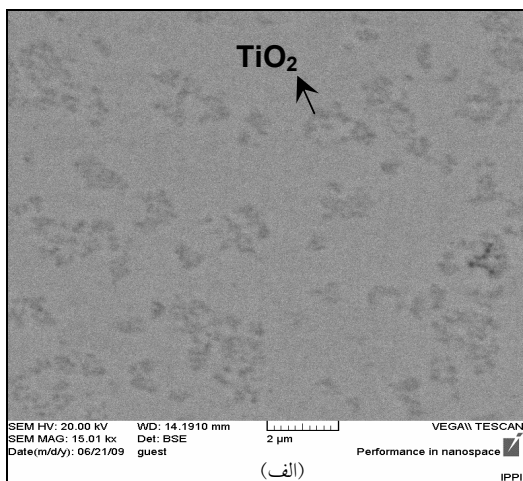
در نمودار شکل (۳) نتایج حاصل از ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> در مقادیر مختلف  $50g/lit$ ،  $10g/lit$  و  $100g/lit$  اکسید تیتانیم در الکترولیت و در دانسیته جریان  $5 A/dm^2$  آورده شده است:

این دستگاه دارای حالت های مختلفی از جمله پتانسیواستاتیک، گالوانواستاتیک، پتانسیودینامیک و گالوانودینامیک و... می باشد. در این تحقیق از شرایط پتانسیواستاتیک استفاده شد. اهمیت انتخاب این روش ضرورت ثبت نفوذ پذیری هیدروژن (دانسیته جریان) می باشد. برای پیشگیری از فرآیند خوردگی در قسمت سل خروجی از یک محلول سود NaOH  $0.2M$  استفاده شد. از منبع تغذیه DC جهت اعمال جریان در قسمت ورودی و در نتیجه القای هیدروژن استفاده شد. به طور کلی دو امکان جهت اعمال بار با عنوان های گالوانواستاتیک (دانسیته ثابت) و پتانسیواستاتیک (پتانسیل ثابت) وجود دارد. در روش پتانسیواستاتیک نوسانات جریان در سمت ورودی، در صورت وجود می بایست کوچک باشد. بنابراین با توجه به نوسانات قابل توجه در این شرایط بهتر آن بود که از روش گالوانواستاتیک جهت شارژ هیدروژنی استفاده شود.

به طور کلی مراحل نفوذ هیدروژن به ترتیب شامل موارد زیر می باشد:

۱. برپایی تجهیزات مطابق شکل (۲).

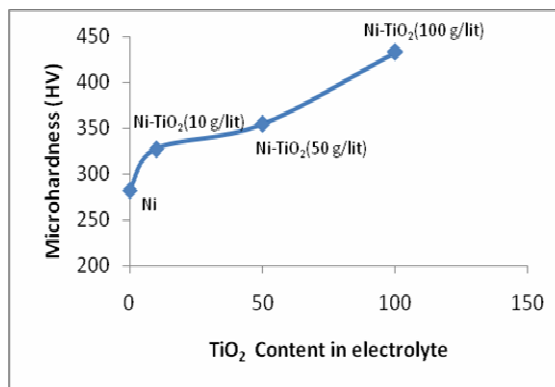
۲. آماده سازی نرم افزار (35iii Soft Corr) در حالت پتانسیواستاتیک مطابق با پتانسیل مدار باز برای نمونه، سپس انتخاب الکتروود مرجع و سطح مقطع نمونه جهت نفوذ ( $mm^2$ )  $(A=28/26)$ .



شکل ۴. تصاویر SEM مقاطع مانده پوشش های کامپوزیتی

۱۰ g/lit TiO<sub>2</sub> (الف) حاوی Ni-TiO<sub>2</sub>

۱۰۰ g/lit TiO<sub>2</sub> (ج) ۵۰ g/lit TiO<sub>2</sub> (ب)

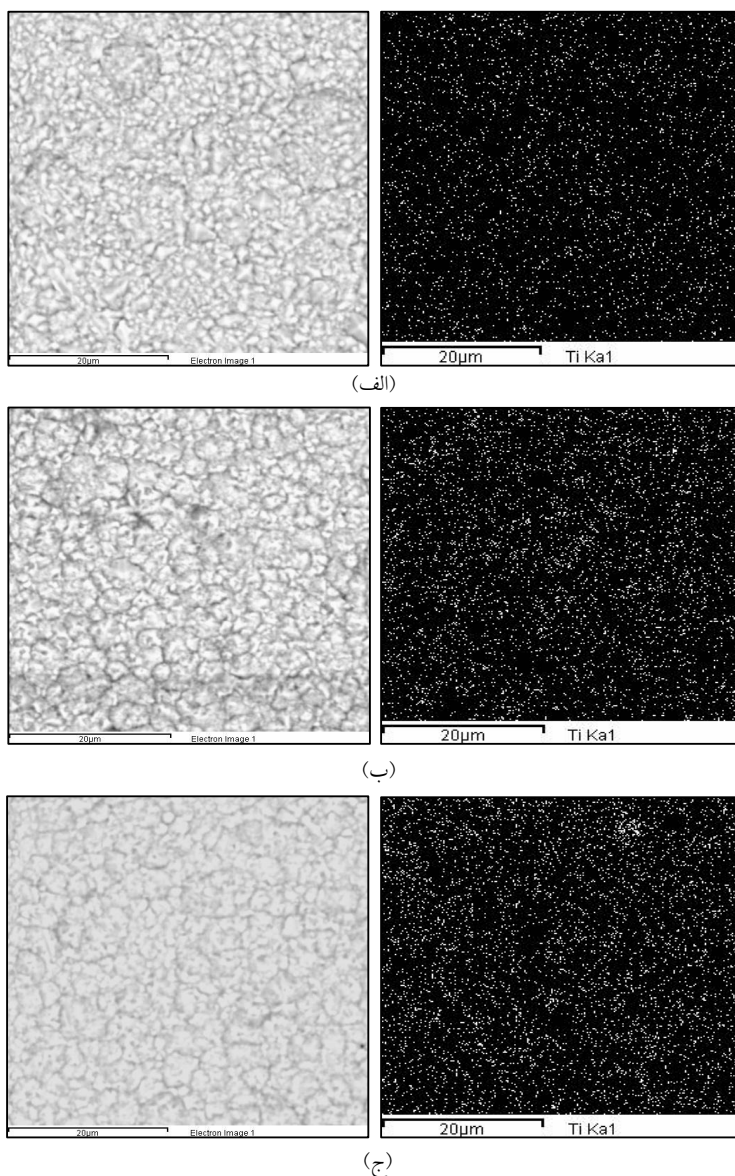


شکل ۳. اثر غلظت ذرات اکسید تیتانیم بر ریزسختی پوشش کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> در دانسیته جریان ۵A/dm<sup>2</sup>

مقادیر میکروسختی برای پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> با مقادیر ۱۰g/lit، ۵۰g/lit و ۱۰۰g/lit ذرات اکسید تیتانیم در حمام، به ترتیب ۳۲۷، ۳۵۴، و ۴۳۳ HV به دست آمد. مشخص شد که مقادیر سختی تمامی این پوشش های کامپوزیتی بیشتر از مقدار سختی پوشش نیکل خالص در شرایط آبکاری مشابه (۲۸۲ HV) می باشد. افزایش در سختی پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> را می توان بر اساس توزیع یکنواخت ذرات نانومتری TiO<sub>2</sub> در زمینه نیکلی توضیح داد. بدین صورت که این ذرات بر اساس مکانیزم استحکام دهی ریزدانه‌گی و استحکام دهی پراکنده‌گی مانع از رشد دانه های نیکل و تغییر فرم پلاستیکی زمینه می شوند [۸-۱۰]. بنحوی که این اثرات با افزایش میزان ذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش ملموس تر شده، بنابراین سختی پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> با افزایش میزان ذرات TiO<sub>2</sub> افزایش می یابد.

در شکل های (۴) و (۵) به ترتیب تصاویر SEM و نتایج نقشه پرتو ایکس تیتانیم حاصل از EDS پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> با غلظت های مختلف TiO<sub>2</sub> آورده شده است.

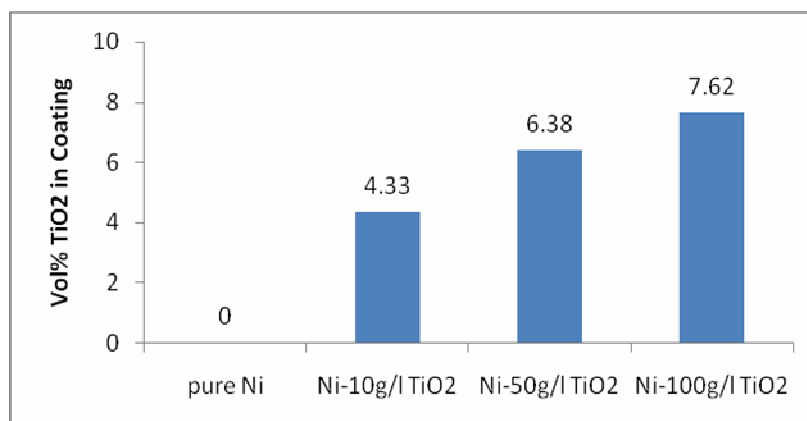
تصاویر SEM و نقشه پرتو ایکس بیانگر این امر است که با افزایش غلظت ذرات TiO<sub>2</sub> در الکترولیت، درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش نیز افزایش می یابد. بر اساس نتایج حاصل از EDS، نشان داده شد که هم‌رسوبی الکترولیتی



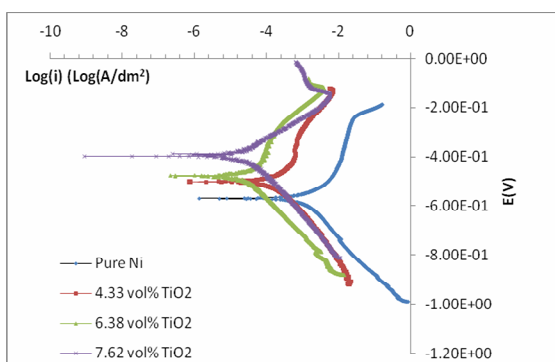
شکل ۵. الگوی پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی  $Ni-TiO_2$  (در دانسیته جریان ثابت  $5 A/dm^2$ ) در مقادیر  $1.0 g/lit$ ،  $5.0 g/lit$  و  $10.0 g/lit$  در ۱۰۰ ذرات  $TiO_2$  در الکترولیت

علاوه بر آن مطابق تصاویر SEM مشاهده می گردد که با افزایش غلظت ذرات در پوشش های کامپوزیتی، درصد کلوخه ای شدن ذرات  $TiO_2$  نیز بیشتر می شود. تا به حال مطالعات زیادی جهت بررسی مکانیزم همرسوبی ذرات خنثی از حمام های الکترولیتی صورت گرفته است. اولین مدل تنوریکی توسط Guglielmi ارائه شد که مکانیزم همرسوبی در آن بر اساس جذب یونهای فلزی بر روی ذرات توضیح داده شده است [۱۱].

پوششهای  $Ni-TiO_2$  بستگی به میزان پودر  $TiO_2$  در حمام دارد. مطابق نمودار شکل (۵) با افزایش میزان پودر  $TiO_2$  در حمام (در دانسیته جریان  $5 A/dm^2$ ) از  $1.0 g/lit$  تا  $10.0 g/lit$ ، افزایشی در مقدار ذرات رسوب یافته در پوشش از  $4/3\%$  تا  $7/6 vol\%$  مشاهده شد. همانطور که در شکل های بالا نیز نشان داده شده نتایج حاصل از SEM، نقشه پرتو ایکس نیز تأییدی بر افزایش مقدار ذرات  $TiO_2$  رسوب یافته در پوشش با افزایش ذرات در حمام می باشند.



شکل ۶. اثر غلظت ذرات اکسید تیتانیوم موجود در الکترولیت بر درصد حجمی ذرات TiO<sub>2</sub> موجود در پوشش



شکل ۷. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پوشش های نیکل خالص و کامپوزیتی تولید شده در دانسیته جریان ۵A/dm<sup>2</sup> در محلول اسید سولفوریک ۵٪ در دمای محیط با نرخ روبش ۱mV/s و محدوده روبش ۴۰۰- تا ۴۰۰+ میلی ولت

خوردگی (CR) و شیب آندی/کاتدی ( $\beta_a, \beta_c$ ) از این منحنی ها به دست آمدند. نرخ خوردگی (CR) از معادله زیر قابل محاسبه است:

$$CR(\text{mpy}) = 0.13 I_{\text{corr}}(\text{eq.wt.})/d$$

در جایی که (eq.wt.) اکی والان وزنی (g/Ah) و ۱/۰۹۵ و d چگالی نیکل (g/cm<sup>3</sup>) ۸/۹ می باشد. نتایج خوردگی پلاریزاسیونی در جدول (۲) خلاصه شده است. مطابق با نتایج حاصل از خوردگی پوشش ها مشاهده می شود در پوشش های کامپوزیتی، پتانسیل خوردگی تابعی از میزان ذرات اکسید تیتانیوم رسوب کرده در داخل پوشش بوده و با افزایش درصد حجمی ذرات در پوشش، به دلیل خستگی بودن

ذرات TiO<sub>2</sub> با جذب پروتن ها و یونهای نیکل به صورت مثبت باردار شده و می توانند در حین فرآیند آبکاری به همراه نیکل رسوب یابند. از این رو، میزان یونهای Ni<sup>2+</sup> جذب شده بر روی سطح ذرات TiO<sub>2</sub> با افزایش در میزان پودر TiO<sub>2</sub> در حمام، افزایش می یابد. با کمک میدان الکتریکی، ذرات TiO<sub>2</sub> به همراه یونهای نیکل به سمت سطح کاتد حرکت کرده در آنجا یونهای Ni<sup>2+</sup> جذب شده دشارژ شده، در نتیجه بر روی سطح کاتد رسوب کرده و منجر به حبس شدگی ذرات TiO<sub>2</sub> در رسوب می شود [۱۲]. به عبارت دیگر، با افزایش بیشتر ذرات TiO<sub>2</sub> در الکترولیت سرعت جذب ذرات افزایش یافته و در نتیجه منجر به همسویی بیشتر نانو ذرات TiO<sub>2</sub> خواهد شد [۱۳].

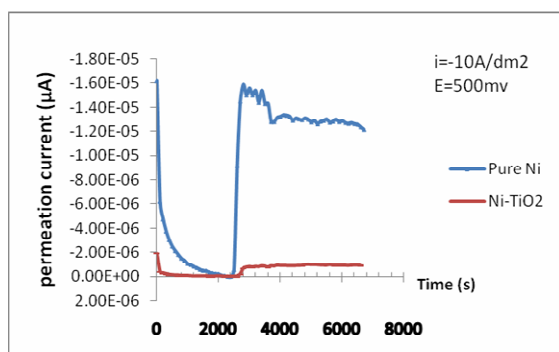
### نتایج و تحلیل خوردگی

شکل (۷) نتایج الکتروشیمیایی به دست آمده از مطالعات پلاریزاسیونی برای پوشش نیکل خالص و پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> با مقادیر مختلف TiO<sub>2</sub>، در محلول اسید سولفوریک ۵٪ در دمای محیط و pH= ۱ را با نرخ روبش ۱ mv/s و محدوده روبش پتانسیلی ۴۰۰- تا ۴۰۰+ میلی ولت (نسبت به SCE) را نشان می دهد. برای قابل مقایسه نمودن نتایج، ضخامت تمامی پوشش ها با هم برابر بوده و حدوداً برابر ۲۰ μm در نظر گرفته شد. ویژگی های خوردگی از جمله پتانسیل خوردگی (E<sub>corr</sub>)، نرخ



جدول ۲. نتایج حاصل از خوردگی پلاریزاسیونی نمونه ها در محیط اسید سولفوریک ۵٪ در دمای محیط

نوع پوشش	$\beta_a(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$i_{\text{Corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{Corr}}(\text{mV})$	CR(mpy)
Pure Ni	62	-147	$3 \times 10^{-3}$	-559	0.41
Ni-TiO <sub>2</sub> (10 g/l)	233	-64	$6.4 \times 10^{-4}$	-533	0.08
Ni-TiO <sub>2</sub> (50 g/l)	120	-126	$7.5 \times 10^{-5}$	-480	0.01
Ni-TiO <sub>2</sub> (100 g/l)	83	-85	$4.6 \times 10^{-5}$	-398	0.006



شکل ۸. منحنی نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل خالص و پوشش کامپوزیتی (Ni-TiO<sub>2</sub>) در دانسیته جریان ثابت ۱۰ A/dm<sup>2</sup>

همانطور که مشاهده می شود ماکزیمم جریان نفوذی هیدروژن (سرعت نفوذ هیدروژن) برای پوشش نیکل خالص حدود ۱۶ µA و برای پوشش کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> با ضخامت مشابه حدود ۱ µA می باشد که این نمایانگر قدرت بیشتر پوشش کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> در جلوگیری از نفوذ هیدروژن در مقایسه با نمونه پوشش نیکل خالص است.

همانطور که از بخش های پیشین نتیجه گیری شد، پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> در مقایسه با پوشش نیکل خالص ساختار ریزتر و فشرده تری را دارا می باشند. با توجه به آنکه مرزخانه ها به عنوان محل هایی جهت حبس شدگی غیر برگشت پذیر (irreversible trapping sites) برای هیدروژن، نقش ایفا می کنند لذا با ریزتر شدن دانه ها و به دنبال آن افزایش مرزخانه ها، محل های بیشتری برای به دام افتادن اتم های هیدروژن بوجود می آید و نتیجه هیدروژن با سرعت کمتری به داخل نمونه کامپوزیتی نفوذ می کند [۱۵۳].

این ذرات از لحاظ الکتروشیمیایی، پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تری (از -۵۵۹ mV تا -۳۹۸ mV) نسبت به پوشش نیکل خالص افزایش می یابد. براساس نتایج به دست آمده از جدول به روشنی واضح است که حضور نانوذرات TiO<sub>2</sub> منجر به بهبود قابل توجهی در مقاومت به خوردگی نسبت به پوشش نیکل خالص شده است. همچنین با افزایش غلظت حجمی ذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش کامپوزیتی از ۴/۳۳ تا ۷/۶۲٪، چگالی جریان خوردگی از ۰/۰۰۳ به ۰/۰۰۳ A/cm<sup>2</sup> کاهش یافته و به عبارت دیگر نرخ خوردگی از ۴/۶x۱۰<sup>-۵</sup> mpy به مقدار ۰/۰۰۶ mpy کاهش می یابد. TiO<sub>2</sub> طبق دو مکانیزم زیر نقش مهمی در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش ها ایفا می کند. اول آنکه این ذرات به عنوان موانع فیزیکی خشی در مقابل شیوع و توسعه خوردگی عمل کرده و با بهبود ریزساختار لایه نیکلی منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود [۱۴]. دوم آنکه توزیع ذرات TiO<sub>2</sub> در پوشش نیکلی باعث ایجاد تعداد زیادی میکرو سل های خوردگی می شود که در آنها با توجه به آنکه TiO<sub>2</sub> پتانسیل استاندارد مثبت تری نسبت به نیکل دارد، TiO<sub>2</sub> نقش کاتد و نیکل نقش آندی دارد. در واقع وجود این سل های خوردگی منجر به تسریع پلاریزاسیون آندی می شود. بنابراین حضور ذرات TiO<sub>2</sub> مانع از خوردگی موضعی شده و اساساً خوردگی یکنواخت رخ می دهد [۱۴].

بررسی مقاومت به نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل خالص و Ni-TiO<sub>2</sub> در شکل (۸) نمودار I-t حاصل از آزمایش دوانتان برای

یافته در پوشش از ۴/۳۳٪ تا ۷/۶۲٪، نرخ خوردگی (CR) از ۰/۴۱ به ۰/۰۶ mpy کاهش می یابد.

۴- با مطالعه نفوذ هیدروژنی پوشش های نیکل خالص و پوشش کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> به روش الکتروشیمیایی مشخص گردید که پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش ساده نیکلی مقاومت بهتری در مقابل نفوذ اتم های هیدروژن از خود نشان می دهد، به عبارت دیگر سرعت نفوذ هیدروژن در پوشش کامپوزیتی در جریان بسیار کمتری نسبت به پوشش نیکلی ثابت می شود.

#### منابع

1. B. Veeraraghavan, H. Kim, B. HaranandB. Popov, *Comparison of mechanical, corrosion, and hydrogen permeation properties of electroless Ni-Zn-P alloys with electrolytic Zn-Ni and Cd coatings*, Corrosion Science Section, 59(Nov 2003)1003.
2. G. Chalaftris, *Evaluation of aluminum-based coating for cadmium replacement*, Doctoral Thesis, Granfield University, December 2003.
3. S. C. Mamani, *Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: Predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration*, M.sc thesis, Mechanical Department, University of Puerto Rico, (2005)5-49.
4. P. Korinko, T. Adams and G. Creech, *Hydrogen permeation resistant coatings*, Materials Science & Technology 2005 Conf., Pittsburg, PA, USA, (2005)25-28.
5. S. K. Yen, I. B. Huang, Z. S. Yen, *Effects of electrolytic zirconium oxide coating on hydrogen permeation of AISI 430 Stainless Steel*, Corrosion Journal, 56(2000)998.
6. R. G. Song, *Hydrogen permeation resistance of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%wt TiO<sub>2</sub> ceramic coatings on austenitic stainless steel*, Surface and Coating Technology, 168(2003)191-194.
۷. دکتر عماد رعایایی، مریم برازنده و محمدرضا فردی، بررسی نفوذ هیدروژن اتمی به داخل فولاد و تأثیر پوشش های فلزی در جلوگیری از این پدیده، اولین کنگره ملی خوردگی ایران، دانشگاه تهران، ۱۳۶۷.

همچنین می توان دلیل افزایش مقاومت به نفوذ هیدروژنی برای پوشش کامپوزیتی Ni-TiO<sub>2</sub> در مقایسه با پوشش نیکل خالص را به حضور ذرات TiO<sub>2</sub> در این گونه پوشش ها مربوط دانست. با توجه به خاصیت کاتالیستی TiO<sub>2</sub> [۱۶] حضور این ذرات در پوشش باعث تسریع بخشیدن به واکنش احیاء اتم های هیدروژن و کاهش غلظت این اتم ها بر روی سطح فلز و در نتیجه کاهش نفوذ آنها به داخل شبکه کریستالی فلز پایه می شود. حضور اندکی از این ذرات کاتالیستی در پوشش کافی است تا هیدروژن های اتمی بواسطه مواجه شدن با پتانسیل اضافی کمتر در مواضع پوشش داده شده بدان موضع مهاجرت کرده و به هیدروژن ملکولی تبدیل شوند [۷].

مطابق منحنی شکل (۸) یکی از محدودیت ها و ایرادات در حین انجام آزمون، ظاهر شدن نویز و پارازیت در نمودار جریان-زمان می باشد که در واقع بیانگر وقوع خوردگی شیاری در نمونه می باشد و علت آن بر می گردد به نحوه قرارگیری و آب بندی نمونه در وسط سل دوانتان، بنحوی که ممکن است نمونه آنقدر سفت در محل خود آب بندی شده باشد که منجر به ایجاد پیچش در آن شود و یا آنقدر شل در محل خود قرار گرفته باشد که در محل قرارگیری آن نشتی بوجود آید [۱۷].

#### نتیجه گیری

۱- مقدار ذرات رسوب یافته در پوشش با میزان ذرات معلق در حمام رابطه مستقیم دارد. بدین معنی که با افزایش غلظت ذرات TiO<sub>2</sub> از ۱۰g/lit تا ۱۰۰g/lit در حمام، درصد حجمی ذرات رسوب یافته در پوشش از ۴/۳۳٪ تا ۷/۶۲ افزایش یافت.

۲- با افزایش درصد ذرات رسوب یافته TiO<sub>2</sub> در پوششهای کامپوزیتی و بر اساس مکانیزم استحکام دهی ریزدانه‌گی و استحکام دهی پراکندگی سختی پوشش ها افزایش می یابد.

۳- پوششهای کامپوزیتی در مقایسه با پوشش نیکل خالص مقاومت به خوردگی بهتری در اسید سولفوریک ۵٪ از خود نشان داده و از طرفی با افزایش درصد حجمی ذرات رسوب

8. T. Ohashi, *Three dimensional structure of the geometrically necessary dislocation in matrix inclusion systems under uniaxial tensile loading*, International Journal of Plasticity, 20(2004)1093-1109.
9. F. Hou, W. Wang and H. Guo, *Effect of the dispensability of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles of nanocomposite coatings*, Applied Surface Science, 54 (2005)134-143.
10. L. Dua, *Preparation, microstructure and tribiological properties of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni brush plated composite coatings*, Surface & Coatings Technology, 192(2005)311-316.
11. N. Guglielmi, *Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix*, Journal of Electrochemistry Society, 119(1972) 1009-1016.
12. C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, C. H. Chang, *Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> composite coatings*, Surface & Coatings Technology, 200(2006)3690.
13. L. Shi, C. Sun, P. Guo, F. Zhou, W. Liu, *Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating*, Applied Surface Science, 252(2006)3591-3599.
14. P. K. Datta, J.S. Burnell-Gray, *Advanced in Surface Engineering*, Vol. 3, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, (1994) 3.
15. B. St pie, A. Gierlotka, D. Budniok, *Composite layers in Ni-P system containing TiO<sub>2</sub> and PTFE*, Thin Solid Films, 349(1999)43-50.
16. "Titanium-Oxide Photocatalyst", Three Bond Technical News Issued, Part 62, (2004).
17. Stephen Leonard Amey, *The determination of hydrogen behavior in low carbon steel as a function of surface treatment*, PhD thesis, Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, (1993).