

# بررسی تاثیر نوع جریان اعمالی، پارامترهای پالس و افزودن نانو ذرات $TiO_2$ بر خواص خوردگی پوشش Ni-Fe

رضا مهدی زاده<sup>۱\*</sup>، محمد قربانی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی (گرایش خوردگی و حفاظت از مواد)، دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۲</sup> استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

\* نویسنده مسئول: Reza.Mehdizadeh1364@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۴/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۸/۱۳

## چکیده:

در این پژوهش آبرکاری پالسی پوشش Ni-Fe انجام شد و تاثیر نوع جریان اعمالی، پارامترهای پالس و رسوب نانو ذرات  $TiO_2$  بر روی خواص خوردگی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. بررسی مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ انتشار میدانی صورت گرفت. ترکیب شیمیایی پوشش توسط طیف‌نگاری جذب اتمی و تفرق‌سنج طیف الکترونی تعیین شد. خواص خوردگی پوشش توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول NaCl ۳/۵٪ بررسی شد. با تغییر نوع جریان اعمالی از مستقیم به پالس در دانسیته جریان میانگین برابر جریان خوردگی کاهش یافت. در پیک دانسیته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و فرکانس ۱۰ هرتز جریان خوردگی ۰/۳ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع حاصل شد. با تغییر چرخه کار در فرکانس ۱۰ هرتز و پیک دانسیته جریان ۲۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در چرخه کار ۲۵٪ جریان خوردگی به ۰/۱۹ میکرو آمپر بر سانتی متر مربع رسید. در اثر رسوب  $At$  ۲/۵۹٪ تیتانیا مقاومت به خوردگی پوشش Ni-Fe کاهش یافت.

**کلمات کلیدی:** پوشش Ni-Fe، آبرکاری پالسی، نانو ذرات  $TiO_2$ ، پارامترهای پالس، پوشش نانو کامپوزیتی.

# Effect of type of current, pulse parameters and addition of titania nano-particles on corrosion properties of Ni-Fe coating

R. Mehdizadeh<sup>1\*</sup>, M. Ghorbani<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MSc of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

<sup>2</sup> Full Professor, Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

\* Corresponding Author: Reza.Mehdizadeh1364@gmail.com

Submission: 2012 ,07,06      Acceptance: 2013,11 ,04

## Abstract:

In this study, pulse electrodeposition of Ni-Fe coating in sulphate bath was performed and effects of pulse parameters on corrosion properties were investigated. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) was used to study the morphology of coatings. The chemical composition of deposits was examined by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) attached with Scanning Electron Microscopy and Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS). Corrosion testing of coatings by potentiodynamic polarization in solution 3.5% NaCl was investigated. With pulse current technique, corrosion resistance of Ni-Fe coating increased. In  $I_p=20$  (mA/cm<sup>2</sup>) and  $f=10$  (Hz) corrosion current of coating received to 0.3 (μA/cm<sup>2</sup>). With varying the duty cycle at duty cycle of 25%, corrosion current of 0.19 (μA/cm<sup>2</sup>) obtained. Incorporation of 2.59 (At%)  $TiO_2$  in Ni-Fe matrix increased the corrosion current of deposit.

**Keywords:** Pulse electrodeposition, nanocomposite coating, Ni-Fe alloy, Titania nano-particle.

## ۱- مقدمه

کاربرد گسترده لایه‌های آلیاژی نیکل-آهن در صنعت نشان می‌دهد که آن‌ها خواص مغناطیسی پایدار و سودمندی دارند. لایه‌های آلیاژی نیکل-آهن در صنعت الکترونیک برای ذخیره‌سازی، ثبت و ضبط و به عنوان حافظه در رایانه استفاده می‌شوند [۱]. در دهه اخیر توجه زیادی به مطالعه پرمالوی (Permalloy)، (Fe %20-Ni %80) شده است که علت آن گسترش استفاده از این مواد در کاربردهایی از قبیل سیستم‌های مکانیکی میکرو الکترونیک (MEMS) می‌باشد [۲]. به خاطر خواص مغناطیسی و پایداری ابعادی، پوشش‌های نیکل-آهن با روش‌های مختلف از جمله رسوب الکترونیکی تولید می‌شوند [۳]. لایه رسوب داده شده تنش باقیمانده پایین، انرژی مصرفی کم، سرعت رسوب بالا دارد. کنترل ضخامت لایه، قابلیت اعمال روی اشکال هندسی پیچیده، تجهیزات ساده و نگهداری آسان از دیگر ویژگی‌های این رسوب می‌باشد. پرمالوی به عنوان ماده ساختاری برای روش لیگا (LIGA) می‌باشد که برای ساخت قطعات فلزی مجزاء و ریزساختارهایی با نسبت طول به عرض (Aspect Ratio) بالا به کار می‌رود [۲]. هم‌رسوبی ذرات خنثی در پوشش‌های فلزی خواص فیزیکی و مکانیکی این پوشش‌ها را بهبود می‌بخشد و از آنجایی که پوشش‌های کامپوزیتی هم مزیت‌های پوشش زمینه را دارند و هم مزیت‌های ذرات سخت را، پوشش‌های نانو کامپوزیت نیکل-آهن خواص فوق‌العاده‌ای نسبت به پوشش‌های آلیاژی نیکل-آهن نشان می‌دهند [۲]. پوشش‌دهی با جریان پالسی فواید چشمگیری را در مقایسه با جریان مستقیم فراهم می‌کند [۴]. جریان پالسی قادر به رسوب غلظت بالایی از نانو ذرات می‌باشد به گونه‌ای که رنج وسیعی از ترکیب رسوب و خواص تولید می‌گردد [۵]. همچنین در این تکنیک پارامترهای پالس می‌تواند فصل مشترک بین کاتد و محلول را تغییر دهد [۴].

در رسوب‌دهی پالسی پوشش‌ها از نظر دانه‌بندی نسبت به حالت مستقیم، ریزتر شده و بدون رشد دندردیتی می‌باشد. تعداد حفره کمتر و افزایش انعطاف‌پذیری پوشش از دیگر مزایای رسوب‌دهی پالسی می‌باشد [۶]. جریان پالس شامل سه پارامتر مستقل (بر خلاف جریان مستقیم که دانسیته جریان تنها پارامتر مستقل است): زمان روشنی (Ton)، زمان خاموشی (Toff) و پیک دانسیته جریان (Ip) و دو پارامتر غیر مستقل: چرخه کار ( $\gamma$ )، فرکانس (f) و دانسیته جریان متوسط ( $I_A$ ) می‌باشد.

$$\gamma = T_{on} / (T_{on} + T_{off}) \quad (1)$$

$$f = 1 / (T_{on} + T_{off}) \quad (2)$$

$$I_A = I_p \times \gamma \quad (3)$$

در سه سال اخیر مقالات متعددی مرتبط با مقاله حاضر به چاپ رسیده است. لاجوردی و همکارانش در مقاله‌ای به تاثیر پارامترهای پالس بر خواص پوشش Ni-TiO<sub>2</sub> پرداخته همچنین حامد عطایی و همکارانش نیز به بررسی تاثیر ذرات SiC بر خواص پوشش آهن-نیکل پرداخته‌اند. اخیراً هو و همکارانش نیز تاثیر پارامترهای پالس بر خواص پوشش Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را مورد بررسی قرار داده‌اند.

## ۲- مواد و روش تحقیق

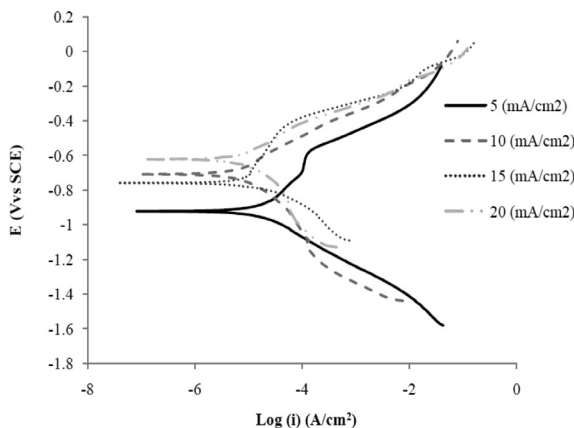
ترکیب شیمیایی در جدول ۱ و شرایط حمام برای رسوب دهی در جدول ۲ آمده است. مقادیر جدول ۱ با روش سعی و خطا بدست آمد به عبارتی حمام با ترکیبات مختلف مورد استفاده قرار گرفت اما در حمام مورد بحث پوشش حاصل شد. اطلاعات موجود در جدول ۲ نیز با استناد به مقالات علمی معتبر مختلف که در زمینه پالس کار شده‌اند مورد استفاده قرار گرفته‌اند البته روش سعی و خطا هم در انتخاب آن‌ها بی تاثیر نبوده است. ضخامت تمامی پوشش‌ها با استفاده از روش مقطع اندازه‌گیری شد که همگی در محدوده ۲۵-۲۸ میکرومتر بودند. برای آماده‌سازی حمام از مواد با خلوص آزمایشگاهی و آب دو بار تقطیر استفاده شد. سدیم دو سیل سولفات به عنوان پخش‌کننده ذرات به حمام اضافه گردید. از پودر تیتانیا ساخت شرکت U.S nano با اندازه کمتر از ۱۰ nm و فاز آناتاس استفاده شد. در حین رسوب‌دهی با استفاده از هم‌زن مغناطیسی عمل هم‌زدن صورت گرفت تا ذرات، معلق باقی بمانند. از فولاد ساده کربنی (st۱۲) به عنوان کاتد و از فولاد زنگ‌نزن به عنوان آند استفاده شد. عمل سنباده‌زنی زیرلایه تا سنباده ۳۰۰۰ انجام شد و در ادامه در محلول حاوی ذرات ۰/۳ و ۰/۰۵ میکرون آلومینا پولیش صورت گرفت. ترکیب شیمیایی رسوبات آلیاژی نیکل-آهن توسط دستگاه طیف‌نگاری جذب اتمی (AAS) ساخت شرکت GBC مدل Avanta PM بررسی گردید. رسوبات آلیاژی از روی سطح زیرلایه تراشیده شد، سپس در محلول تیزاب (به نسبت حجمی سه به یک کلریدریک اسید و نیتریک اسید) حل و توسط دستگاه طیف‌نگاری جذب اتمی آنالیز شیمیایی صورت گرفت. همچنین ترکیب شیمیایی پوشش حاوی ذره توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی

جریان‌های مختلف و در جدول ۳ نتایج حاصل از این منحنی‌ها آورده شده است. با افزایش پیک دانسیته جریان ابتدا جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت کاهش جریان خوردگی را می‌توان به ریزتر شدن دانه‌ها در اثر افزایش پیک دانسیته جریان طبق رابطه ۴ ربط داد. مرز دانه‌ها به علت داشتن عیوب و ساختار نامنظم مکان‌های ترجیحی برای خوردگی هستند. با افزایش دانسیته مرز دانه، مکان‌های ترجیحی خوردگی بیشتری برای زمینه فراهم می‌شود بنابراین این جریان خوردگی کاهش می‌یابد [۷].

$$v = K_1 \exp(-K_2/|\eta|) \quad ۴$$

که  $K_1$  یک ثابت نسبی است،  $K_2$  که شامل IP نیز می‌شود، مقدار انرژی مورد نیاز برای جوانه‌زنی است،  $\eta$ ، پتانسیل اضافی تبلور و  $v$  سرعت جوانه‌زنی است. از معادله بالا استنباط می‌شود به محض اینکه جریان افزایش یابد  $\eta$  افزایش یافته در نتیجه سرعت جوانه‌زنی زیاد می‌شود که این امر باعث ریز شدن کریستال‌ها می‌گردد. برای افزایش پتانسیل اضافی تبلور، دانسیته جریان متوسط بایستی افزایش یابد که این امر طبق رابطه ۳ با افزایش پیک دانسیته جریان و چرخه کار رخ می‌دهد. در روش جریان مستقیم ما چرخه کار نداریم و تنها با افزایش دانسیته جریان متوسط که همان دانسیته جریان پیک هم است این اتفاق رخ می‌دهد.

از طرف دیگر در پوشش‌های نیکل-آهن با افزایش میزان آهن در پوشش مقاومت در برابر خوردگی کاهش می‌یابد [۸]. با افزایش پیک دانسیته جریان با توجه به جدول ۴ میزان آهن در پوشش کاهش می‌یابد پس جریان خوردگی پوشش کمتر می‌شود.



شکل ۱- تاثیر پیک دانسیته جریان بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در  $\gamma = 50\%$  و  $f = 10$  (Hz)

روشنی (SEM) مجهز به EDS ساخت شرکت TESCAN مدل VEGA و مورفولوژی آن توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی انتشار میدانی (FESEM) ساخت شرکت HITACHI مدل S۴۱۶۰ بررسی شد. جهت بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلایزی، آزمایش پلاریزاسیون خطی به وسیله دستگاه Autolab PGSTAT ۳۰۲N در محلول NaCl ۳/۵٪ انجام شد. بدین منظور ابتدا هر نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در محلول قرار گرفت و پس از آن در محدوده ۱- تا ۰/۵ ولت از پتانسیل مدار باز (Open Circuit Potential) آزمایش انجام شد. الکتروود شماره ۱ از جنس گرافیت بوده و از الکتروود مرجع کالومل اشباع (Saturated Calomel Electrode) (SCE) استفاده شد. هر آزمایش با نرخ رویش پتانسیل ۱ (mV/s) انجام شد. جریان و پتانسیل خوردگی با روش پلاریزاسیون تافل تعیین گردیدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام آبکاری.

غلظت (g/l)	اجزاء
۱۳۱/۳	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
۲/۸	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
۲۴/۷	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (Boric Acid)
۳/۵۲	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> (Ascorbic Acid)
۰/۵	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> S (sachharin)
۵	TiO <sub>2</sub>
۰/۳	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S (sodium dodecyl sulfate)

جدول ۲- شرایط آبکاری.

دمای محیط	دمای آبکاری
۲-۲/۲۲	pH
۲۰۰ rpm	سرعت چرخش هم‌زن
۱۲۰ min	زمان آبکاری
۱۰-۱۵-۲۰ mA/cm <sup>2</sup>	پیک دانسیته جریان
۱۰-۲۵-۵۰-۷۵ %	چرخه کار
۰/۱-۱-۱۰-۱۰۰ Hz	فرکانس

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر پیک دانسیته جریان بر مقاومت به خوردگی

در شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در پیک دانسیته

جدول ۴- ترکیب شیمیایی پوشش نیکل-آهن با استفاده از روش AAS در شرایط پالسی مختلف.

میزان نیکل (At%)	میزان آهن (At%)	$\gamma$ (%)	f (Hz)	$I_p$ ( $\frac{mA}{cm^2}$ )
۷۱/۷	۲۸/۳	۵۰	۱۰	۱۰
۹۴/۷	۵/۳	۵۰	۱۰	۲۰
۹۲/۵	۷/۵	۵۰	۱	۲۰
۸۴/۲	۱۵/۸	۲۵	۱۰	۲۰
۸۳/۸	۱۶/۲	۷۵	۱۰	۲۰

## ۲-۳- اثر فرکانس بر مقاومت به خوردگی

منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل - آهن در بسامدهای مختلف در شکل ۲ و نتایج حاصل از آن در جدول ۵ آمده است. با توجه به جدول ۴ با افزایش بسامد میزان آهن در پوشش نیکل-آهن کاهش می یابد (هر چند به صورت جزئی). با کاهش میزان آهن در پوشش مقاومت در برابر خوردگی افزایش و جریان خوردگی آن کاهش می یابد. با توجه به نتایج با افزایش فرکانس از ۰/۱ تا ۱۰ (Hz) جریان خوردگی کم می شود ولی در ادامه با افزایش فرکانس از ۱۰ تا ۱۰۰ (Hz) جریان خوردگی افزایش می یابد. در فرکانس های بالا در چرخه کار ثابت، زمان خاموشی بسیار کوتاه می شود (البته با افزایش فرکانس زمان روشنی هم کاهش می یابد و ما می توانیم این روند بر حسب آن هم توضیح دهیم اما پارامتر اصلی در جریان پالس زمان خاموشی می باشد به عبارتی اختلاف خواص پوشش های پالس و پوشش های مستقیم بر اساس همین پارامتر توجیه می شود زیرا تفاوت جریان پالس و مستقیم همین زمان خاموشی می باشد)، با کاهش زمان خاموشی، زمان کافی برای آزاد سازی تنش از پوشش وجود ندارد، با افزایش تنش باقیمانده در پوشش مقاومت در برابر خوردگی کاهش و جریان خوردگی افزایش می یابد [۱۰]. در آبکاری پالسی، در بسامدها بالا به علت کوتاهی و در فرکانس های پایین به علت بلندی زمان خاموشی، چندان نمی توان از مزیت های این تکنیک بهره برد و همانطور که از جدول ۵ بر می آید در بسامدهای ۰/۱ و ۱۰ (Hz) جریان های خوردگی

در حمام های آبکاری رسوب یون رقیق توسط دیفوزیون کنترل و یون غلیظ توسط انتقال بار کنترل می شود [۹]. این امر به راحتی قابل توجیه می باشد، با گذشت مدتی از زمان آبکاری یون های رقیق در کنار سطح کاتد تقریباً محو می شوند در صورتی که یون های غلیظ همچنان موجود هستند بنابراین در ادامه برای رسوب یون رقیق بایستی یون های آن از داخل محلول به مجاورت سطح کاتد نفوذ کنند پس نفوذ یون های رقیق با دیفوزیون یا همان نفوذ کنترل می شود. با توجه به جدول ۳ جریان خوردگی با افزایش پیک دانسیته جریان از ۵ تا  $10 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$   $I_p =$  افزایش می یابد (بر خلاف آنچه که گفته شد). یکی دیگر از عوامل موثر بر جریان خوردگی پوشش علاوه بر ریزساختار، ترکیب شیمیایی آن می باشد. احتمالاً در محدوده  $10-5 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$   $I_p =$  رسوب آهن توسط دیفوزیون کنترل نمی شود و انتقال بار کنترل کننده رسوب می باشد (به عبارتی علاوه بر غلظت، پیک دانسیته جریان نیز بر دیفوزیونی شدن رسوب یک یون موثر است). در محدوده انتقال بار با افزایش پیک دانسیته جریان سرعت رسوب زیاد می شود. به همین علت غلظت آهن در این محدوده از  $I_p$  زیاد می شود.

با منفی تر شدن پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، تمایل به خوردگی از نظر ترمودینامیکی افزایش می یابد. با توجه به نتایج در  $20 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$   $I_p =$  کمترین تمایل به خوردگی را داریم که این امر نیز به علت ریزتر بودن دانه ها در این پیک دانسیته جریان می باشد.

جدول ۳- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با تغییر پیک دانسیته جریان در  $f = 10 \text{ (Hz)}$  و  $\gamma = 50 \%$ 

$I_p$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A/cm}^2$ )
۵	-۹۲۲	۱/۷۶
۱۰	-۷۰۹	۲/۳۴
۱۵	-۷۵۹	۰/۴۹
۲۰	-۶۲۱	۰/۳۰

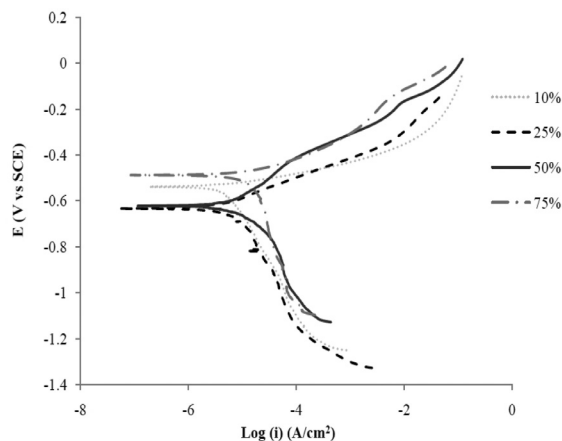
جدول ۵- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با تغییر فرکانس در  $(I_p = 20 \text{ (mAcm}^{-2})$  و  $\gamma = 50\%$

f (Hz)	E <sub>corr</sub> (mV vs SCE)	i <sub>corr</sub> ( $\mu\text{A/cm}^2$ )
۰/۱	-۵۸۴	۰/۴۱
۱	-۶۸۷	۰/۳۵
۱۰	-۶۲۱	۰/۳
۱۰۰	-۷۳۲	۰/۴۸

### ۳-۳- اثر نوع جریان اعمالی بر مقاومت به خوردگی

در شکل ۳ منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در دو دانسیته جریان مختلف و نتایج حاصل از آن در جدول ۶ آمده است. برای حذف اثر ضخامت بر مقاومت به خوردگی زمان آبرکاری در نمونه شماره ۱ جدول ۶ دو ساعت و در نمونه شماره ۲ یک ساعت در نظر گرفته شد. دانسیته جریان میانگین در تمامی نمونه‌های جدول ۵ یکسان و برابر با  $(2\text{-mAcm}^{-2})$  ۱۰ می‌باشد. با توجه به جدول ۶ مشخص می‌شود که در دانسیته جریان میانگین برابر، در صورت استفاده از جریان پالس خوردگی به شدت کاهش می‌یابد. این امر در تمامی فرکانس‌های مورد بررسی رخ داده است (برای مقایسه پوشش پالس و پوشش مستقیم بایستی هر دو در دانسیته جریان متوسط برابر تولید شده باشند این امر در نمونه‌های جدول ۵ و نمونه شماره ۲ جدول ۶ رخ داده است). علت این رخداد را می‌توان به ریزساختار پوشش ربط داد. با توجه مطالب گفته شده در قبل، اندازه دانه در فرآیند پالس نسبت به مستقیم ریزتر است. هر چه دانه‌ها ریزتر مقاومت به خوردگی بیشتر می‌شود. در ضمن همانطور که گفته شد تنش باقیمانده در پوشش در فرآیند پالس نسبت به مستقیم کمتر است پس مقاومت به خوردگی در فرآیند پالس بیشتر است [۷، ۱۱، ۱۲]. با توجه به جدول ۶ با افزایش جریان مستقیم (در جریان مستقیم ما تنها یک متغیر داریم و دانسیته جریان متوسط و پیک دانسیته جریان همان دانسیته جریان مستقیم هستند)، مقاومت به خوردگی کمتر می‌شود. همزمان با افزایش جریان علاوه بر ریزتر شدن دانه‌ها تصاعد هیدروژن نیز بیشتر می‌شود. در اثر تصاعد هیدروژن پوشش متخلخل می‌گردد. با افزایش تخلخل مقاومت به خوردگی کاهش و جریان خوردگی زیاد می‌شود. افزایش تخلخل باعث افزایش سطح تماس پوشش با محیط خورنده می‌شود پس خوردگی بیشتر می‌شود. ضمن اینکه تخلخل باعث تشکیل آند موضعی در سطح می‌شود و پوشش از همان محل تخلخل به شدت خورده می‌شود. در داخل تخلخل اکسیژن نسبت به سطح تخلخل

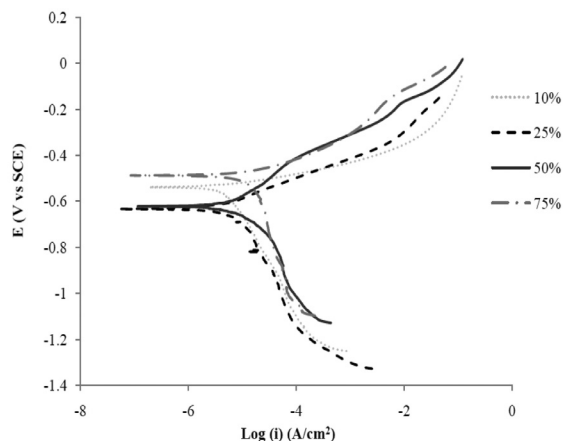
بسیار به هم نزدیک هستند. از طرف دیگر در فرکانس‌های بالا به فرآیند جریان مستقیم نزدیک می‌شود، در فرآیند پوشش دهی با جریان مستقیم رسوب غیرعادی آهن را خواهد داشت. پس در فرکانس‌های بالا با افزایش فرکانس، میزان آهن افزایش (بر خلاف فرکانس‌های پایین) و به پدیده هم‌رسوبی غیرعادی نزدیک می‌شود. احیاء نیکل و آهن تحت کنترل دیفوزیونی یا انتقال جرم رخ داده و رسوب الکتریکی آن‌ها یک هم‌رسوبی غیرعادی Anomalous Codeposition را نشان می‌دهد. یکی دیگر از محسنات آبرکاری پالسی، حصول پوشش‌های آلیاژی است که در شرایط جریان مستقیم امکان بدست آوردن آن وجود ندارد. در آبرکاری آلیاژی Ni-Fe این مطلب به وضوح دیده می‌شود. در آبرکاری نیکل-آهن با توجه به پتانسیل احیاء استاندارد نیکل و آهن انتظار می‌رود که نیکل به عنوان فلز نجیب‌تر در پوشش سهم بیشتری داشته باشد. اما در عمل پوشش بدست آمده نسبت به آهن غنی‌تر است. رسوب دهی بیشتر فلز فعال‌تر (آهن) نسبت به فلز نجیب‌تر (نیکل) را اصطلاحاً هم‌رسوبی غیرعادی می‌نامند. در آبرکاری پالسی نیکل-آهن با انتخاب پارامترهای مناسب پالس، امکان جلوگیری از پدیده هم‌رسوبی غیرعادی وجود دارد. با افزایش فرکانس پتانسیل خوردگی منفی‌تر می‌شود و تمایل به خوردگی افزایش می‌یابد، دلیل آن می‌تواند کاهش زمان خاموشی و کمبود زمان کافی برای آزاد سازی تنش باقیمانده از پوشش باشد. پتانسیل خوردگی نیز در بسامد  $(100 \text{ Hz})$  نسبت به سایر فرکانس‌ها منفی‌تر است یعنی تمایل به خوردگی در این فرکانس بیشتر است که علت آن می‌تواند به افزایش میزان آهن در پوشش بر گردد.



شکل ۲- تاثیر فرکانس بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در  $\gamma = 50\%$  و  $I_p = 20 \text{ (mAcm}^{-2})$



به تنش باقیمانده می‌باشد. با افزایش چرخه کار در پیک دانسیته جریان ثابت، دانسیته جریان متوسط طبق رابطه ۳ افزایش و طبق رابطه ۴ سرعت جوانه زنی دانه‌ها بیشتر و دانه‌ها ریزتر می‌شوند.



شکل ۴- تاثیر چرخه کار بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در  $f=100$  (Hz) و  $I_p=20$  ( $mAcm^{-2}$ )

جدول ۷- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با تغییر چرخه کار در  $I_p=20$  ( $mAcm^{-2}$ ) و  $f=100$  (Hz)

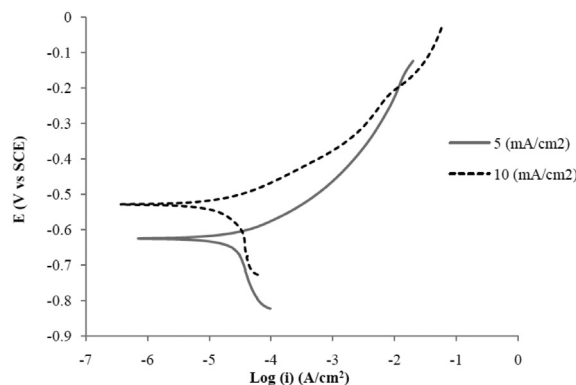
$\gamma$ (%)	$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$i_{Corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
۱۰	-۵۳۸	۲/۲۹
۲۵	-۶۳۳	۰/۱۹
۵۰	-۶۲۱	۰/۳۰
۷۵	-۴۸۷	۳/۲۸

### ۳-۵- اثر رسوب ذرات $TiO_2$ بر مقاومت به خوردگی

شکل ۵ تاثیر افزودن نانو ذرات تیتانیا به پوشش نیکل-آهن و جدول ۸ جریان و پتانسیل خوردگی بدست آمده از این منحنی‌ها را نشان می‌دهد. با مقایسه نتایج موجود در جدول مشخص می‌شود که حضور ذرات در پوشش در شرایط یکسان از پوشش دهی، باعث افزایش جریان خوردگی می‌گردد.

از نظر پتانسیل الکتروشیمیایی، ذرات تیتانیا نسبت به زمینه نیکل-آهن نجیب تر هستند پس در محیط خورنده این ذرات به عنوان کاتد (ذرات تیتانیا نیمه‌هادی هستند) عمل می‌کنند و زمینه آند می‌شود. بنابر این پیل گالوانیک در سطح تشکیل شده و خوردگی تشدید می‌شود و جریان خوردگی افزایش می‌یابد. به عبارتی در سطح پوشش نقاط آندی و کاتدی موضعی ایجاد می‌گردد و خوردگی از حالت یکنواخت خارج و به صورت موضعی در می‌آید. پتانسیل

کمتر است پس داخل تخلخل آند می‌شود. در همین جدول پتانسیل خوردگی با افزایش دانسیته جریان مثبت تر می‌شود که علت آن ریزتر شدن دانه‌ها و کاهش تمایل به خوردگی می‌باشد.



شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در فرآیند جریان مستقیم.

جدول ۶- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در دانسیته جریان‌های مختلف

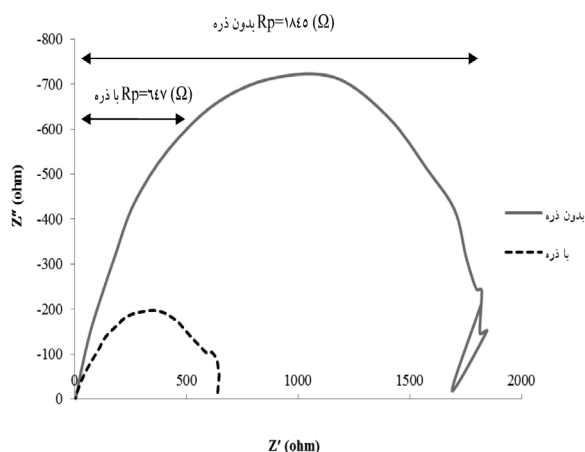
$I_A$ ( $mA/cm^2$ )	$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$i_{Corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
۵	-۶۲۵	۹/۶۴
۱۰	-۵۲۸	۱۳/۱۰

### ۳-۴- اثر چرخه کار بر مقاومت به خوردگی

تاثیر چرخه کار بر منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن در شکل ۴ و نتایج حاصل از منحنی‌ها در جدول ۷ آمده است. گفته شد تنش باقیمانده نیز بر روی جریان خوردگی موثر است. در چرخه کار ۵۰٪ زمان خاموشی نسبت به چرخه کار ۲۵٪ کوتاه تر است. پس زمان برای آزاد سازی تنش کمتر و تنش باقیمانده بیشتر است و مقاومت در برابر خوردگی کمتر خواهد بود. با افزایش چرخه کار تا ۷۵٪ زمان خاموشی بسیار کوتاه می‌شود و تنش باقیمانده در پوشش نسبت به چرخه کار ۵۰٪ باز هم افزایش می‌یابد پس جریان خوردگی باز هم بیشتر می‌شود. با افزایش چرخه کار به فرآیند جریان مستقیم نزدیک می‌شویم. جریان خوردگی در فرآیند جریان مستقیم نسبت به جریان پالس بیشتر است چرا که تنش باقیمانده در پوشش بیشتر است. این روند با افزایش چرخه کار از ۲۵٪ قابل مشاهده است. در چرخه کار کمتر از ۲۵٪، با افزایش چرخه کار جریان خوردگی کاهش می‌یابد که علت آن تاثیر بیشتر اندازه دانه بر روی جریان خوردگی نسبت

موجب کاهش پلاریزاسیون مقاومتی می شود.  $R_p$  برابر با قطر منحنی در جهت محور  $Z'$  می باشد و  $C_{dl}$  که از رابطه ۵ با دانستن فرکانس و  $Z''$  در بالاترین نقطه دایره قابل محاسبه است.

$$C_{dl} = 1/2 \pi f Z''$$

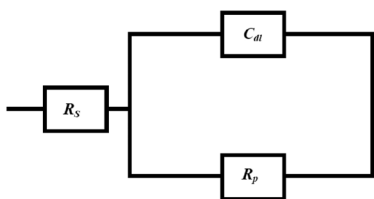


شکل ۶- منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن با ذره و بدون ذره در  $y = 50\%$  و  $f = 10$  (Hz),  $I_p = (\text{mAcm}^{-2})$

جدول ۹- نتایج حاصل از منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن با و بدون ذره در  $TiO_2$  در  $f = 10$  (Hz) و  $y = 50\%$  ( $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ )

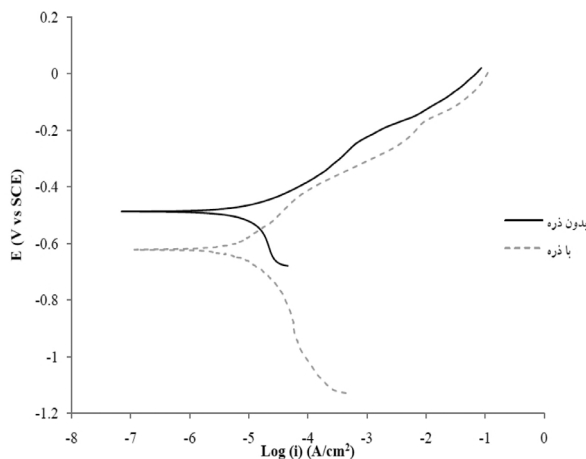
نمونه	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_{dl}$ ( $\mu F$ )
بدون ذره	۱۸۴۵	۱۹۰
با ذره	۶۴۷	۴۳۱

در شکل ۷ و ۸ مدار معادل منحنی نایکوئیست برای پوشش با ذره و بدون ذره آمده است. امپدانس ذرات با مقاومت فصل مشترک و ظرفیت خازنی موازی می شود در نتیجه ظرفیت خازنی افزایش و مقاومت فصل مشترک کاهش می یابد. این دو پدیده باعث کاهش مقاومت به خوردگی می شوند. با توجه به اینکه که مقاومت محلول ( $R_s$ ) بسیار ناچیز بوده، در منحنی نایکوئیست چندان قابل رویت نیست.



شکل ۷- مدار معادل برای منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن در  $y = 50\%$  و  $f = 10$  (Hz),  $I_p = 20$  ( $\text{mAcm}^{-2}$ )

خوردگی در پوشش حاوی ذره نسبت به پوشش بدون ذره در شرایط یکسان از رسوب دهی، مثبت تر شده است که علت آن به ذرات بر می گردد. در واقع ذرات از نظر الکتروشیمیایی خنثی بوده و باعث افزایش پتانسیل خوردگی می گردند.



شکل ۵- تاثیر افزودن ۲/۵۹At% نانو ذرات  $TiO_2$  به پوشش نیکل-آهن بر منحنی پلاریزاسیون آن.

جدول ۸- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون پوشش نیکل-آهن با ۲/۵۹At% ذره و بدون ذره.

نوع پوشش	$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
بدون ذره	-۶۲۱	۰/۳۰
با ذره	-۴۸۸	۲/۲۵

در شکل ۶ منحنی نایکوئیست Nyquist برای پوشش نیکل-آهن و پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Fe/ $TiO_2$  حاوی ۲/۵۹ %At آمده است. جدول ۹ نتایج حاصل از منحنی ها را نشان می دهد. با توجه به نتایج در اثر حضور ذرات در رسوب، مقاومت فصل مشترک پوشش با محلول ( $R_p$ ) کاهش می یابد بنابر این جریان خوردگی بیشتر و مقاومت به خوردگی کمتر می شود. خازن نماینده باردار شدن فصل مشترک است پس به راحتی می توان ظرفیت لایه دوگانه را بدست آورد. هر چه ظرفیت لایه دوگانه بیشتر باشد تخلیه آن از یون بیشتر طول می کشد. بعد از تخلیه لایه دوگانه خوردگی به شدت کاهش می یابد چرا که دیفوزیون کنترل کننده آن می شود و دیگر انتقال بار کنترل کننده نیست. دیفوزیون سخت تر از انتقال بار می باشد چرا که یون ها از الکترون ها سنگین تر هستند. ظرفیت خازنی فصل مشترک ( $C_{dl}$ ) با حضور ذرات در رسوب افزایش یافته که این امر

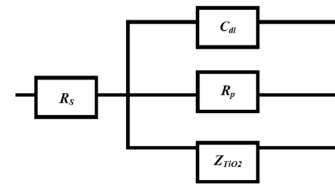


### نتیجه گیری

(۱) با تغییر نوع جریان اعمالی از مستقیم به پالس در دانسیته جریان میانگین برابر، بدون تغییر حمام مقاومت به خوردگی افزایش می یابد.  
 (۲) در دانسیته جریان پیک بالا مقاومت به خوردگی پوشش بالاتر خواهد بود. با افزایش دانسیته جریان پیک ابتدا جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) افزایش و سپس کاهش و به  $0.3 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$  می رسد.  
 (۳) مقاومت به خوردگی بالاتر در فرکانس های پایین حاصل می شود. با توجه به نتایج با افزایش فرکانس از  $0.1$  تا  $10 \text{ (Hz)}$  جریان خوردگی کم می شود ولی در ادامه با افزایش فرکانس از  $10$  تا  $100 \text{ (Hz)}$  جریان خوردگی افزایش می یابد.  
 (۴) در چرخه کار بالا با نزدیکی به حالت مستقیم و دانه بندی درشت تر مقاومت به خوردگی کاهش می یابد. با افزایش چرخه کار ابتدا جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) کاهش و به  $0.19 \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$  می رسد و سپس افزایش می یابد.  
 (۵) در اثر رسوب ذرات تیتانیا در پوشش، پیل گالوانیک تشکیل می شود که این امر موجب افزایش جریان خوردگی و کاهش مقاومت به خوردگی می شود.

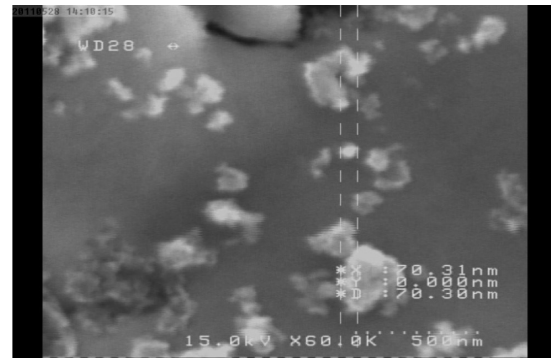
### تشکر و قدردانی

از تمامی کسانی که در تحقق این پروژه مرا یاری کردند، تشکر و سپاس فراوان می نمایم.



شکل ۸- مدار معادل برای منحنی نایکوئیست پوشش نیکل-آهن-نانوذرات تیتانیا در  $f=10 \text{ (Hz)}$  و  $y=50\%$  و  $I_p 20= \text{ (mAcm}^{-2}\text{)}$

در شکل ۹ نحوه توزیع ذرات در پوشش Ni-Fe آورده شده است. با توجه به تصویر در برخی از نقاط تجمع نسبی از ذرات مشاهده می شود هر چند که در برخی از نقاط رسوب با ابعاد نانو وجود دارد.



شکل ۹- تصویر SEM از سطح پوشش نیکل-آهن با  $2/59 \text{ At\%}$  نانو ذرات تیتانیا.

### مراجع

- [1] M. Ghorbani, A. Irajzi zad, A. Dolati, R. Ghasempour, The effect of the Cr and Mo on the physical properties of electrodeposited Ni-Fe alloy films, Journal of Alloys and Compounds 386, 2005, Pp. 43-46.
- [2] Hamed Atae-Esfahani, M.R. Vaezia, Leila Nikzada, Bahare Yazdania, S.K. Sadmezhaad, Influence of SiC nanoparticles and saccharin on the structure and properties of electrodeposited Ni-Fe/SiC nanocomposite coatings, Journal of Alloys and Compounds 484, 2009, Pp. 540-544.
- [3] Chang-wei Su, Feng-jiao He, Hui Ju, Yu-bin Zhang, Er-li Wang, Electrodeposition of Ni, Fe and Ni-Fe alloys on a 316 stainless steel surface in a fluoroborate bath, Electrochimica Acta 54, 2009, Pp. 6257-6263.
- [4] Hadi Adelkhani, Mohammad Reza Arshadi, Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition, Journal of Alloys and Compounds 476, 2009, Pp.234-237.
- [5] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit, Surface & Coatings Technology 201, 2006, Pp. 371-383.
- [6] ه. عادلخانی، آبکاری آلیاژی آهن، نیکل، کروم با جریان پالسی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۷۹.
- [7] G. Heidari, H. Tavakoli, and S. M. Mousavi Khoie, Nano SiC-Nickel Composite Coatings from a Sulfamat Bath Using Direct Current and Pulsed Direct Current, Journal of Materials Engineering and Performance, 2010.
- [8] M. E. Browning, Plating and Electroplating, ASM Handbook, ASM International Publication, 5, 1944, Pp. 201-211, 266-269.
- [9] Dong Jin Kim, Yu Mi Roh, Moo Hong Seo, Joung Soo Kim, Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni-P-Fe electrodeposits, Surface & Coatings Technology 192, 2005, Pp. 88-93.
- [10] J.C. Puipe, Qualitative Approach to Pulse Plating, in J.C. Puipe and F. Leaman eds., Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando, Florida, 1986.
- [11] C.-A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, The electrochemical behaviour of the bright chromium deposits plated with direct and pulse current in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Corrosion Science 48, 2006, Pp. 460-471.
- [12] M. S. Chandrasekar, Malathy Pushpavanam, Pulse and pulse reverse plating Conceptual, advantages and applications, Electrochimica Acta, 53, 2008, Pp. 3313-3322.