

مقایسه مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE با پوشش‌های Ni-W در محلول ۳/۵wtNaCl

میرقاسم حسینی^{*}، حکیمه تیموری‌نیا^۲

^۱استاد تمام، آزمایشگاه پژوهشی علوم و تکنولوژی الکتروشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^۲کارشناس ارشد نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

* نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/.../... تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/.../...

چکیده:

در کار حاضر پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-W-PCTFE به روش ترسیب الکتروشیمیایی از یک حمام تارتاتی در حضور غلظت‌های مختلفی از پلی کلروتتری فلئورواتیلن (PCTFE) بر روی صفحات مس ترسیب داده شدند. اثر غلظت PCTFE بر روی مقاومت به خوردگی بررسی شد. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌های نانو کامپوزیتی با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مطالعه شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاصل با استفاده از تکنیک‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵wt NaCl بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان دهنده جابجایی قابل ملاحظه پتانسیل خوردگی در جهت پتانسیل‌های نجیب‌تر، کاهش در دانسیته جریان خوردگی و افزایش در مقاومت انتقال بار با مشارکت PCTFE در زمینه Ni-W است. بطوریکه کمترین جریان خوردگی ($5 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$) و بیشترین مقاومت انتقال بار ($19686 \Omega \text{ cm}^2$) برای پوشش نانو کامپوزیتی حاصل از حمام حاوی ۴ g/L PCTFE بدست آمد.

کلمات کلیدی: پوشش نانو کامپوزیتی، نیکل - تنگستن - پلی کلروتتری فلئورواتیلن، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پلاریزاسیون تافل، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

Comparsion of corrosion resistance of Ni-W-PCTFE nanocomposite coatings with Ni-W coatings in the 3.5%wt NaCl Solution.

M.G.Hosseini^{1*}, H.Teimouriniya²

¹ Assistant professor, Department of Chemistry, University of Tabriz

² M.Sc. in nanochemistry, Department of Chemistry, University of Tabriz

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

Submission: 2014, ..., .. Acceptance: 2014, ..., ..

Abstract:

In the present work, Ni-W-PCTFE nanocomposite coatings were electrodeposited in the presence of different concentrations of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) from the tartrate bath on the plates of copper. The effect of the concentration of PCTFE was investigated on the corrosion resistance. Surface morphology and composition of the nanocomposite coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) measurements. Corrosion resistance of produced coatings were evaluated using open-circuit potential (OCP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization techniques in 3.5% wt NaCl solution. The results of these studies show a significant shift in the corrosion potential toward noble potentials, decrease in the corrosion current density and increase in the charge transfer resistance with the incorporating of PCTFE particles in the Ni-W matrix. While The lowest corrosion current ($5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) and the highest charge transfers resistance ($19686 \Omega \text{ cm}^2$) for nanocomposite coatings obtained from the bath containing 4 g/L PCTFE.

Keywords: nanocomposite coating, nickel- tungsten- polychlorotrifluoroethylene, scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), tafel polarization

۱- مقدمه:

با توسعه علم مواد، مواد نانوکامپوزیتی یک نقش اصلی را در بالا بردن مقاومت سایشی و کاهش اصطکاک به خاطر خواص مکانیکی و فیزیکی منحصر به فردشان نسبت به مواد تک فاز، بازی می کنند. نانوکامپوزیت‌ها به علت دارا بودن خواص بهتر مغناطیسی، مکانیکی، نوری و فیزیکی نسبت به حالت توده‌ای همین مواد، به طور وسیعی مورد توجه واقع شده‌اند. یکی از روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌ها تکنیک پوشش‌دهی الکتروشیمیایی است که از هم‌رسوبی ذرات پخش شده در زمینه فلز، نانوکامپوزیت حاصل می شود. خواص مکانیکی و شیمیایی و مقاومت به خوردگی این پوشش‌های نانوکامپوزیتی با افزودن ذرات سخت نظیر SiC ، B_4C ، Al_2O_3 و الماس بهبود می یابد. همچنین افزودن مواد روان کننده خشک از قبیل PTFE ، PCTFE ، MoS_2 و گرافیت خواص ضد چسبندگی و روانکاری بالایی به این پوشش‌ها می‌بخشد. در این مقاله به بررسی تأثیرات غلظت PCTFE بر مقاومت خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی آلیاژ Ni-W می‌پردازیم. پلی کلروتری‌فلوئورواتیلن (PCTFE)؛ فلئوروپلیمری با ساختار شیمیایی و خواص مکانیکی مشابه پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) است و تفاوت آن با مولکول PTFE در جایگزینی یک اتم کلر بجای فلئور در هر مونومر می‌باشد. PCTFE دارای خواص مقاومت حرارتی بالا، مقاومت خوردگی بالا، ضریب اصطکاک بسیار عالی، روانکاری بالا و مقاومت بالا در مقابل جذب رطوبت می‌باشد.

رسوب الکتروشیمیایی کامپوزیتی یک فرایند تقویت سطحی جدید است که از بعضی ذرات آلی و معدنی استفاده می‌شود که می‌تواند با فلز یا آلیاژ هم‌رسوبی کنند تا پوشش‌های کامپوزیتی با خواص ویژه‌ای مانند مقاومت سایشی، مقاومت اکسیداسیون دمای بالا، مقاومت خوردگی و سختی بالا را بوجود آورند [۱-۸]. هم‌رسوبی نیکل با تنگستن به خاطر خواص منحصر به فردی نظیر سختی بالا، نقطه ذوب بالا، استحکام کششی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین توجه زیادی به خود جلب کرده است. نانوکامپوزیت‌های Ni-W نسبت به پوشش‌های خالص نیکل دارای خواص مکانیکی و شیمیایی بهتری می‌باشند [۱-۵، ۹-۱۲]. بطور کلی، دانسته جریان خوردگی بطور چشمگیری با افزایش تنگستن به نیکل کاهش می‌یابد و وجود تنگستن در آلیاژهای آمورف مقاومت به خوردگی این آلیاژها و دیگر مواد مشابه را افزایش می‌دهد. این پوشش‌های کامپوزیتی،

به خاطر خواص مطلوب و نداشتن اثرات زیست محیطی جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت می‌باشند [۲، ۱۳-۱۵]. طبق مطالعات انجام شده بر روی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P-PCTFE مشاهده شده که تلفیق ذرات PCTFE به زمینه Ni-P باعث افزایش جلای فلزی، کاهش زبری سطح، تغییر ترکیب شیمیایی و کاهش نقص‌های پوشش می‌شود [۱۶].

در کار حاضر برای اولین بار پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در حضور غلظت‌های مختلفی از PCTFE ، به روش ترسیب الکتروشیمیایی تهیه و مقاومت به خوردگی آنها با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون و EIS در محلول ۳/۵wt NaCl مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE به روش ترسیب الکتروشیمیایی بر روی صفحات مانت شده مسی با خلوص ۹۹/۹٪ و با مساحت سطح 1cm^2 ترسیب داده شدند. ترکیب و شرایط حمام ترسیب الکتروشیمیایی پوشش Ni-W-PCTFE در جدول ۱ آورده شده است. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده محصول شرکت مرک بوده و عبارتند از: سدیم پتاسیم تارتارات ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان عامل کمپلکس کننده، سدیم تنگستات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان منبع تنگستن و نیکل (II) سولفات ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان منبع نیکل. همچنین برای کمک به پراکندگی یکنواخت ذرات PCTFE (سیگما آلدريج، $200 - 20\text{nm}$) در زمینه فلزی از سدیم دو دیسل بنزن سولفونات ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$) با نام اختصاری SDS و با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بعنوان سورفکتانت استفاده شد. در حین ترسیب الکتروشیمیایی، از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه برای هم زدن محلول حمام استفاده شد. پیش از ترسیب، الکترودها با کاغذ سمباده‌های ۸۰۰، ۶۰۰، ۱۵۰۰ و ۳۰۰۰ سمباده شدند. سپس در محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به مدت ۵ دقیقه چربی‌گیری شدند و در آب مقطر شسته شدند. در ادامه نمونه‌های چربی‌گیری شده در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ حدود ۲ دقیقه اکسیدزدایی (اسید شویی) شده و مجدداً در آب مقطر شسته شدند. سرانجام نمونه‌ها با یک ترازوی آزمایشگاهی با حساسیت 0.1g وزن شده و جهت پوشش‌دهی در حمام تارتاراتی [۱۵، ۱۷] قرار داده شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و شرایط حمام پوشش‌دهی الکتروشیمیایی Ni-W-PCTFE

کاتد	i (mA.cm ⁻²)	t (min)	pH	T (°C)	سورفکتانت (g/L)	PCTFE (g/L)	سدیم پتاسیم تارتارات (g/L)	سدیم تنگستات (g/L)	نیکل سولفات (g/L)
صفحات مسی	۱۰۰	۳۰	۴/۵-۵/۵	۵۰	۰/۰۰۱	۰-۱۲	۸۵	۶۵	۲۰

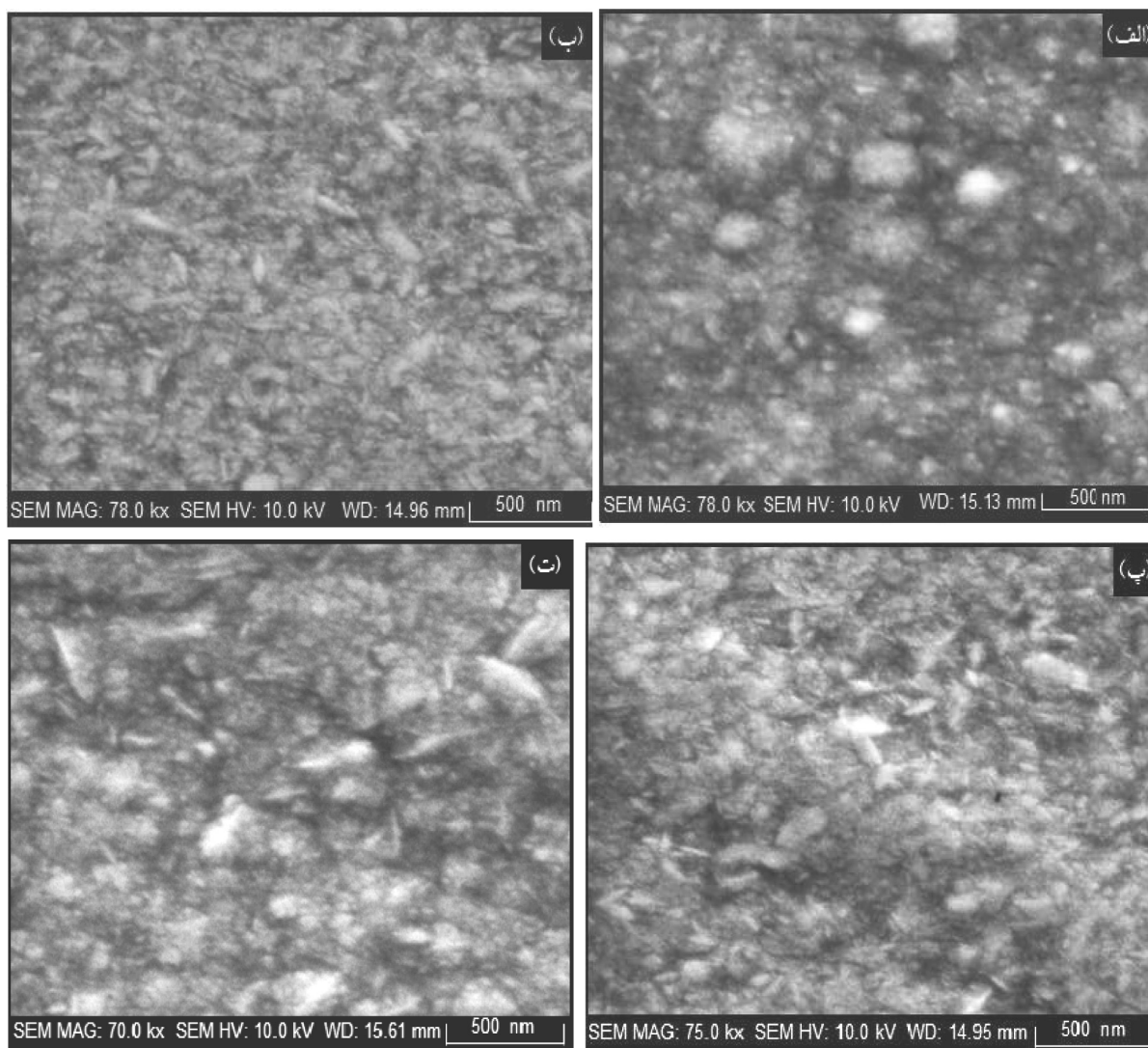
گرفته و داده‌های بدست آمده با استفاده از نرم افزار (Zview(II) فیت و آنالیز شدند.

۳- بحث و نتایج

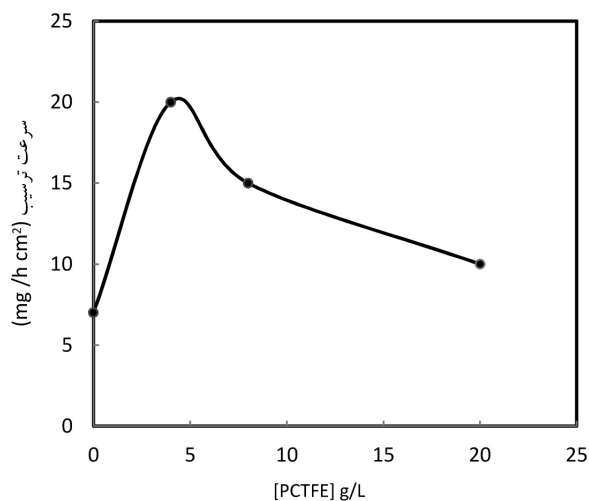
۳-۱- مورفولوژی سطح پوشش‌های نانوکامپوزیتی و اثر

غلظت PCTFE بر روی سرعت پوشش دهی الکتروشیمیایی مورفولوژی سطح پوشش‌های Ni-W و Ni-W-PCTFE در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود سطح پوشش‌های Ni-W-PCTFE بسیار صاف و یکنواخت بوده و از ذرات بی شکل بسیار ریزی تشکیل یافته که اندازه آنها در دامنه ۲۰-۱۰۰ nm می‌باشد. در مقابل سطح پوشش‌های Ni-W زبر و با ابعاد مختلفی از ذرات تشکیل یافته که قطر آنها از چند میکرون تا چند نانومتر متغیر است. همچنین مشاهده می‌شود که ابعاد دانه‌ها در پوشش

تست‌های خوردگی الکتروشیمیایی شامل پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵wt NaCl توسط یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات پیشرفته (مدل ۲۲۶۳ EG&G PARSTAT) به نرم افزار Powersuite انجام گرفت. در این آزمایشات یک توری پلاتینی با سطح هندسی 20 cm^2 به عنوان الکترود کمکی بوده، در حالیکه تمامی پتانسیل‌ها نسبت به الکترود مرجع کالومل (SCE) اندازه‌گیری شد. پیش از اندازه‌گیری امپدانس و پلاریزاسیون تافل، نمونه‌ها جهت به دست آوردن پتانسیل مدار باز در محلول ۳/۵wt NaCl غوطه‌ور شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل $\pm 0.2\text{ V}$ نسبت به OCP و با سرعت اسکن 0.2 mVs ثبت شدند. اندازه‌گیری‌های امپدانس در محدوده فرکانس ۱۰۰-mHz تا ۲ KHz و در پتانسیلی به بزرگی EOCP انجام

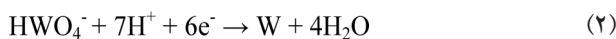


شکل ۱- تصاویر SEM پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در حمام حاوی غلظت‌های مختلفی از PCTFE (الف) ۰.۵g/L، (ب) ۰.۵g/L، (پ) ۲۰g/L، (ت) ۲۰g/L

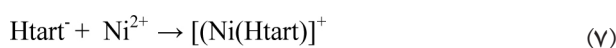
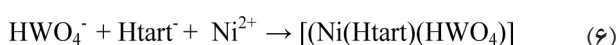


شکل ۲. تغییرات سرعت فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی بر حسب غلظت PCTFE

یون‌های Ni^{2+} در محلول در طول لایه نفوذ، نفوذ کرده و بر روی سطح ترسیب داده می‌شوند. جریان جزیی جهت احیای سورفکتانت‌ها و یون‌هایی که از بالک محلول به سمت بستر حرکت کرده‌اند مصرف می‌شود. واکنش‌های اکسایش و کاهش در این محلول به شکل زیر می‌باشد:



از آنجا که یون‌های تنگستن به تنهایی قادر به نفوذ نیستند، حضور یون‌های نیکل برای کمک به ترسیب تنگستن الزامی است [۱۹]. با توجه به گونه‌های موجود در محیط، می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های تنگستن از کمپلکس‌های دو فلزی $[(Ni(Htart)(HWO_4))]$ ترسیب می‌شود، در حالی که یون‌های نیکل علاوه بر این کمپلکس‌ها از کمپلکس‌های $[(Ni(Htart))]$ نیز احیا می‌شود. که این توجیه با استفاده از درصد عناصر بدست آمده از آنالیزهای EDX نیز اثبات می‌شود. جدول ۲ نشان می‌دهد که درصد نیکل ترسیب شده در پوشش نسبت به تنگستن موجود بیشتر می‌باشد. واکنش‌های احتمالی انجام گرفته در این محلول به شرح زیر می‌باشد [۲۰].



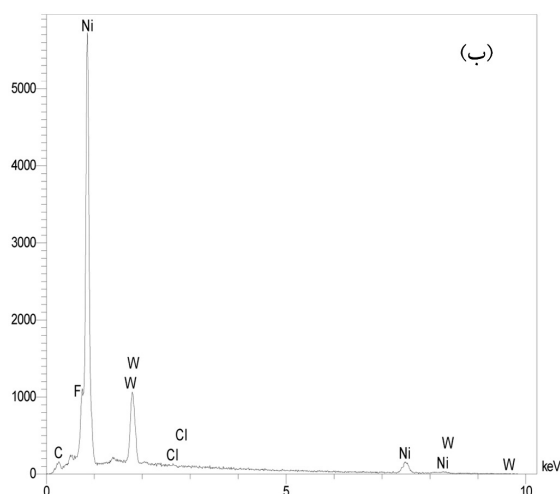
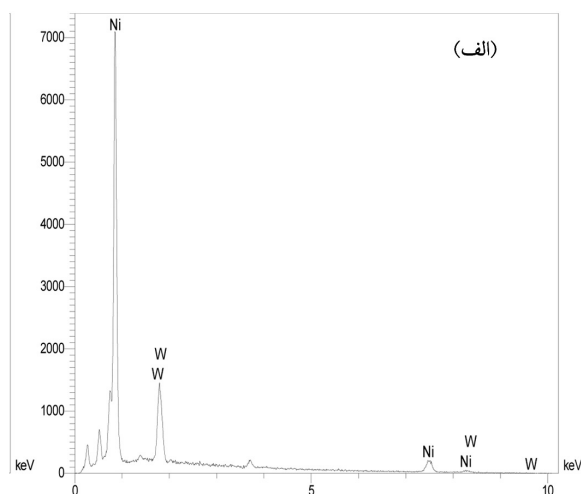
نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE کمتر از پوشش Ni-W است که نشان‌دهنده متراکم بودن پوشش‌های نانوکامپوزیتی بوده و بیانگر این است که پوشش‌های دارای PCTFE براق‌تر، صاف‌تر و دارای ساختار یکنواخت‌اند، به دلیل همین خواص پوشش‌ها امکان گرفتن تصاویر SEM با وضوح خیلی بالا امکان‌پذیر نبود. در بین پوشش‌های دارای PCTFE نیز، با افزایش غلظت PCTFE از مقدار ۴ گرم بر لیتر در حمام رسوب‌دهی الکتروشیمیایی از یکنواختی پوشش کاسته شده و پوشش‌های زبرتر و با دانه‌بندی درشت‌تر حاصل می‌شود.

PCTFE یک ماده آبگریز بوده و پخش و سوسپانسیون کردن آن در محلول آبی دشوار است. بنابراین به منظور غلبه بر این مشکل از سورفکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات استفاده شده است. سورفکتانت SDS دارای دو سر قطبی و غیر قطبی می‌باشد که با اتصال سر غیر قطبی آن به مولکول‌های PCTFE و سر قطبی آن به مولکول‌های آب در سوسپانسیون کردن PCTFE در محلول آبی نقش اساسی دارد. نتایج حاصل از بررسی اثر تغییرات غلظت PCTFE بر روی سرعت ترسیب الکتروشیمیایی پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در حضور غلظت ثابتی از سورفکتانت (0.01 g/L) در شکل ۲ آورده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که تا غلظت PCTFE 4 g/L ، سرعت ترسیب الکتروشیمیایی افزایش شدیدی دارد و بعد از آن به تدریج کاهش می‌یابد. در این غلظت سرعت هسته زایی بیشینه بوده و کریستال‌ها فرصت کمتری برای رشد کردن دارند و در نتیجه پوشش‌های حاصل، صاف و براق‌ترند. سرعت ترسیب الکتروشیمیایی در غلظت PCTFE 4 g/L که با استفاده از رابطه (۱) بدست می‌آید 20 mg/h cm^2 است.

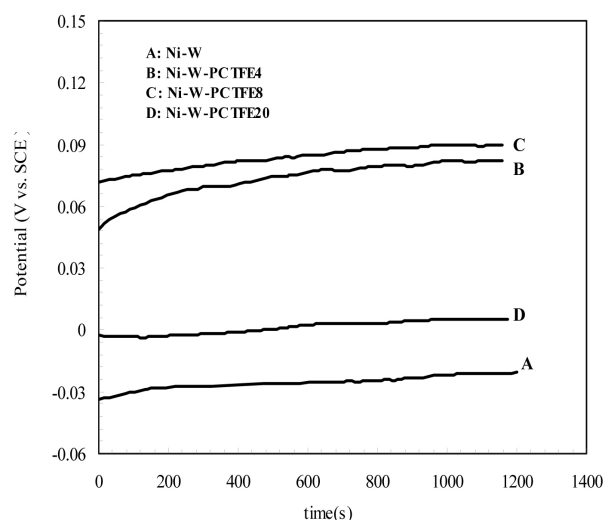
رابطه (۱)

سطح کاتد $\times$ زمان / وزن پوشش = سرعت ترسیب الکتروشیمیایی

که در این معادله وزن پوشش بر حسب میلی گرم (mg) و زمان بر حسب ساعت (h) و سطح کاتد بر حسب (cm^2) می‌باشد [۱۶]. مکانیسم ترسیب پوشش Ni-W-PCTFE مشابه سیستم‌های کامپوزیتی Ni-P-PCTFE است [۱۹، ۲۰]. این مکانیسم شامل سه مرحله است: (۱) ذرات ابتدا با نیروی همرفت جابجا می‌شوند، (۲) ذرات با یون‌های جذب شده‌شان می‌توانند در سطح بستر بطور ضعیف جذب شوند و (۳) ذرات با احیای بعضی از یون‌های جذب شده بطور برگشت ناپذیر در داخل شبکه به دام می‌افتند [۱۸]. در سیستم نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE با اکسایش مولکول‌های آب، الکترون‌های مورد نیاز جهت احیای یون‌های دیگر تامین می‌شود.



شکل ۳- طیف‌های EDS اجزای Ni, W, C, F و Cl برای (الف) پوشش Ni-W خالص و (ب) پوشش کامپوزیتی Ni-W-PCTFE ترسیب داده شده از محلولی با غلظت ۳/۵ wt% NaCl در محلول ۳/۵ wt% NaCl.



شکل ۴- نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول ۳/۵ wt% NaCl.

که یون‌های W از کمپلکس‌های $[(Ni(Htart)(HWO_4)]$ ، یون‌های نیکل از کمپلکس‌های $[(Ni(Htart)(HWO_4)]$ و $[(Ni(Htart)]^+$ ترسیب می‌شوند [۹، ۱۸، ۲۱، ۲۲]. شکل ۳، نتایج آنالیز عنصری EDX پوشش‌های Ni-W-PCTFE و Ni-W که از محلولی با غلظت ۴ g/L از PCTFE ترسیب داده شده است را بصورت کیفی نشان می‌دهد. حضور پیک‌های مربوط به عناصر کربن، کلر و فلوئور نشان می‌دهد که ذرات PCTFE با موفقیت در شبکه کریستالی Ni-W مشارکت کرده‌اند.

۳-۲- اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز با زمان

شکل ۴ تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان را برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول ۳/۵ wt% NaCl نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش PCTFE، EOCB مثبت‌تر می‌شود. که این نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی نانوکامپوزیت‌های حاصل در مقایسه با پوشش Ni-W است. طبق این منحنی پوشش نانوکامپوزیتی حاصل از حمام شامل ۱ g/L PCTFE ۸ مثبت‌ترین مقدار EOCB را دارد و این نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش در مقایسه با پوشش‌های دیگر است. ولی تنها به این روش اکتفا نشده است و از روش‌های الکتروشیمیایی پیشرفته‌تری نظیر طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون استفاده شد تا از نتایج حاصل از روش پتانسیل مدار باز با زمان اطمینان حاصل شود.

۳-۳- اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی

شکل ۵ مدار معادل، نمودارهای نایکویست و بد پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE را در محلول ۳/۵ wt% NaCl نشان می‌دهد. نمودارهای نایکویست از یک لوپ خازنی و از یک ثابت زمانی $(\tau = R.C)$ تشکیل شده است. این لوپ خازنی نشان دهنده مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز با پوشش است. در شکل ۵ بهترین مدار معادلی که با اطلاعات تجربی انطباق دارد پیشنهاد شده است. در این مدار معادل RS مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_{ct} و CPE_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و عنصر فاز ثابت مربوط به سطح مشترک فلز با پوشش است. مقدار امپدانس CPE با دو پارامتر P و T تعریف می‌شود و مقدار آن با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

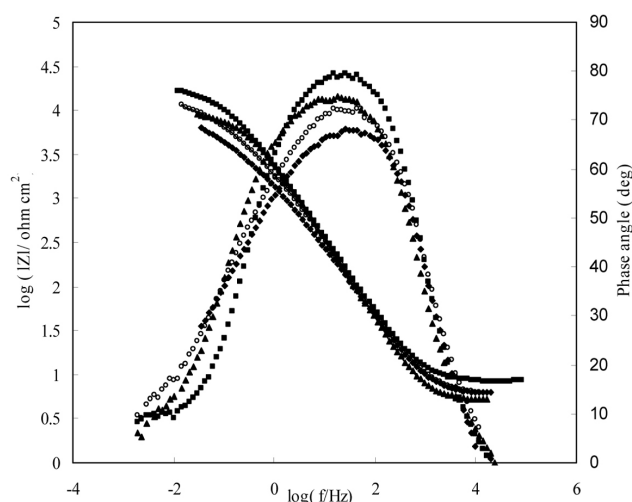
$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که ω فرکانس زاویه ای، T ظرفیت خازن و P ضریب غیر یکنواختی سطح را نشان می‌دهد CPE-T نشان دهنده ظرفیت خازنی و CPE-P نشان دهنده یکنواختی سطح می‌باشد. به طور کلی هر چه

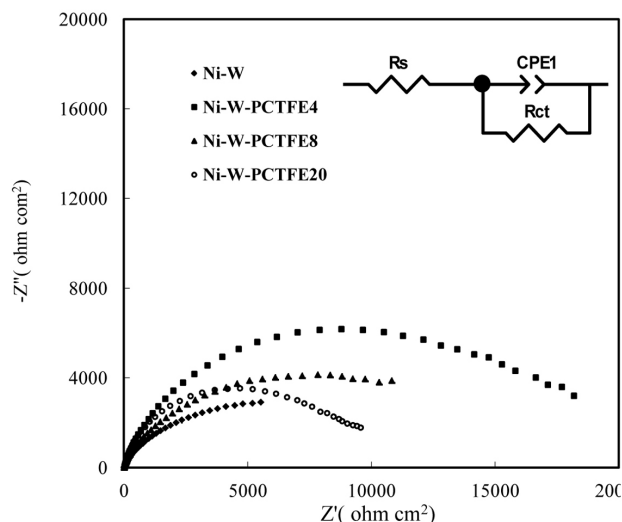
نانوکامپوزیتی بیشتر از پوشش Ni-W می‌باشد. افزایش مقدار R_{ct} و کاهش مقدار CPE-T نشان دهنده مقاومت بالای پوشش نسبت به خوردگی می‌باشد. دو دلیل برای افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در مقایسه با پوشش آلایژی Ni-W می‌توان پیشنهاد داد. دلیل اول این است که هم‌رسوبی ذرات PCTFE، پوششی یکنواخت و متراکم را ایجاد می‌کند بطوریکه خلل و فرج پوشش‌ها کاهش چشمگیر یافته و الکترولیت نمی‌تواند از پوشش عبور نماید و خوردگی فلز زیر پایه را تسریع نماید. دلیل دوم این است که چون PCTFE یک ذره غیرقطبی 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 پوشش کامپوزیتی افزایش یابد. احتمالاً کاهش مقاومت به خوردگی در غلظت‌های بالاتر از ۴ گرم بر لیتر به علت تنش‌های

مقدار CPE-P به یک نزدیکتر باشد میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده‌آل عمل می‌کند [۱۶]. شکل ۵ نمودارهای بد- فاز این پوشش‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. در همه نمودارهای بد تنها یک شکستگی دیده می‌شود که این شکستگی نشان دهنده یک ثابت زمانی و یکسان بودن مکانیسم خوردگی در تمام پوشش‌ها در محلول ۳/۵ wt% NaCl می‌باشد.

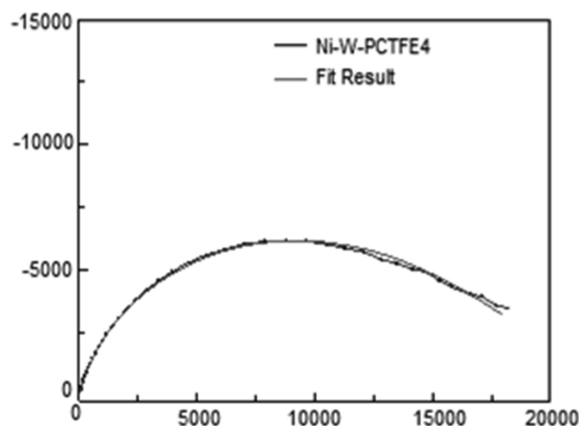
در جدول ۲ مقادیر عناصر مدار معادل که از فیت کردن نمودارها بدست آمده است، نشان داده شده است. با مقایسه داده‌های این جدول و نمودارهای نایکویست می‌توان دریافت که با افزودن PCTFE از ۰ به ۴ گرم بر لیتر، مقاومت انتقال بار افزایش شدیدی پیدا می‌کند و با افزایش بیشتر از این مقدار، به تدریج کاهش می‌یابد. به طور کلی به دلیل صاف بودن پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش Ni-W، مقادیر مقاومت انتقال بار برای تمام پوشش‌های



(ب)



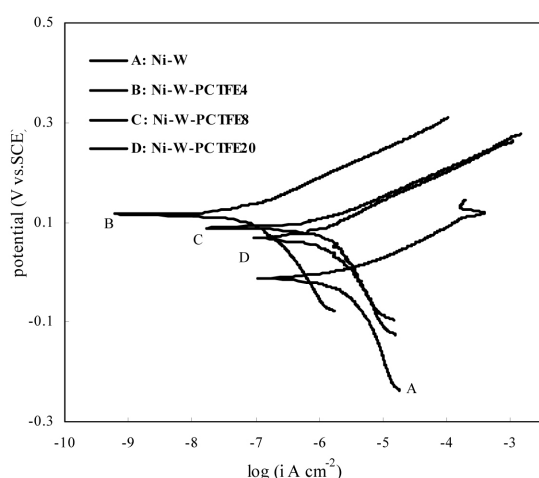
(الف)



(پ)

شکل ۵- (الف) مدار معادل، نمودارهای نایکویست، (ب) نمودارهای بد- فاز برای پوشش خالص Ni-W و پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE و (پ) نمودار نایکویست فیت شده پوشش Ni-W-PCTFE4 با استفاده از نرم افزار Zview (II).

بازداندگی پوشش‌های کامپوزیتی نسبت به پوشش آلیاژی Ni-W لیست شده است. با استفاده از جدول ۳ و شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت خوردگی مربوط به پوشش ترسیب شده از محلول حاوی ۴g/L پلی کلروتری فلوئورواتیلن می‌باشد. در این غلظت هسته زایی سریع بوده و سرعت رشد کریستال‌ها کاهش یافته است. این خود موجب صاف و یکنواخت‌تر شدن پوشش شده و مقاومت به خوردگی آن نسبت به پوشش‌های دیگر افزایش می‌یابد. همچنین نتایج اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون، نتایج مطالعات EIS را تایید می‌کند.



شکل ۶- منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های Ni-W-PCTFE و Ni-W در محلول ۳/۵wt NaCl با سرعت اسکن ۰/۲mVs⁻¹

ایجاد شده در ساختار پوشش در نتیجه افزایش PCTFE در آن است. بنابراین غلظت ذرات تقویت کننده در حمام پوشش دهی برای ایجاد یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت و مقاوم در برابر خوردگی باید بهینه شود. در این کار غلظت PCTFE ۴ g/L، غلظت بهینه محلول پوشش دهی الکتروشیمیایی است زیرا بیشترین مقدار CPE-P (۰/۸۹۷) و بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش ترسیب شده در این غلظت است (۱۹۶۸۶Ωcm²).

همانطور که منحنی‌های نایکویست و اطلاعات زبری سطح CPE-P نشان می‌دهد، PCTFE سبب تغییر در بافت و مورفولوژی سطح گردیده است و در نتیجه منحنی‌های نایکویست یک نیم دایره کامل نبوده و بصورت له شده ظاهر شده است. در ردیف آخر جدول ۲ درصد خطا کمتر از ۱٪ است که میزان انطباق بالای داده‌های تجربی با تئوری را نشان می‌دهد.

۳-۴- اندازه‌گیری پلاریزاسیون تافلی

منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های نانو کامپوزیتی در محلول ۳/۵wt NaCl در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۶ دیده می‌شود، افزایش غلظت PCTFE باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی و جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت‌تر و افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود. در جدول ۳ مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) پوشش‌های سنتز شده و بازده

جدول ۲- مقادیر عناصر مدار معادل بعد از فیت کردن داده‌های امپدانس پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول ۳/۵wt NaCl

Element	PCTFE(۰g/l)	PCTFE(۴g/l)	PCTFE(۸g/l)	PCTFE(۲۰g/l)
$R_s (\Omega \text{ cm}^{-1})$	۵/۷۰۶	۸/۲۶۹	۵/۷۲۸	۵/۱۱۲
$CPE_{1-T} (F \text{ cm}^{-2})$	$۱۳/۲ \times ۱۰^{-۵}$	$۷/۳۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۱۱/۲ \times ۱۰^{-۵}$	$۸/۳۱ \times ۱۰^{-۵}$
CPE_{1-P}	۰/۸۰۷	۰/۸۹۷	۰/۸۴۴	۰/۸۰۹
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^{-2})$	۶۲۷۸	۱۹۶۸۶	۱۰۰۷۱	۹۴۲۴
Errore(%)	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	۰/۰۰۷	۰/۰۰۳

جدول ۳(۳) مقادیر E_{corr} و i_{corr} پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE در محلول ۳/۵wt NaCl

System studied	$E_{corr} (\text{mV vs. SCE})$	$i_{corr} (\text{A cm}^{-2})$	The inhibition efficiency
Ni-W	-۱۱/۲۳	$۱/۲ \times ۱۰^{-۶}$	-
Ni-W-PCTFE (۴g/L)	۱۱۶/۴۷	۵×۱۰^{-۸}	۹۵/۸۳
Ni-W-PCTFE (۸g/L)	۸۹/۰۶	$۱/۲ \times ۱۰^{-۷}$	۹۰
Ni-W-PCTFE (۲۰g/L)	۶۹/۹۲	$۱/۰ \times ۱۰^{-۷}$	۹۱/۶۰

نتیجه‌گیری

در کار حاضر ترکیب و شرایط حمام پوشش‌دهی الکتروشیمیایی برای ترسیب پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W-PCTFE بهینه شد. اثر غلظت PCTFE بر روی سرعت ترسیب الکتروشیمیایی، مقاومت به خوردگی و مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی بررسی شد. سرعت ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی به علت هسته‌زایی بالا، بیشتر از پوشش‌های Ni-W خالص می‌باشد، و پوشش دارای ۴ گرم بر لیتر از PCTFE بیشترین سرعت ترسیب الکتروشیمیایی را دارد (شکل ۲). اندازه‌گیری‌های پتانسیل مدار باز بیانگر این بود که با افزایش PCTFE به حمام ترسیب الکتروشیمیایی EOCP به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌شود که این نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش‌های آلیاژی Ni-W خالص می‌باشد (شکل ۴). اندازه‌گیری‌های EIS نشان می‌دهند که نمودارهای نیکویست از

یک نیم‌دایره تشکیل شده‌اند و مقاومت انتقال بار تمام پوشش‌های نانوکامپوزیتی از پوشش Ni-W خالص بیشتر بوده و پوشش دارای ۴ گرم بر لیتر از PCTFE بیشترین مقاومت انتقال بار را دارد ($2 \Omega \text{ cm}^2$) (۱۹۶۸۶)، که این نشان‌دهنده نقش PCTFE در ایجاد پوشش‌های صاف‌تر و براق‌تر می‌باشد (شکل ۵). نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون نیز کمترین جریان خوردگی را برای پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی ۴g/L پلی کلروتتری فلورواتیلن نشان داده ($5 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$) و بازده بازدارندگی این پوشش‌ها در مقابل خوردگی در محلول ۳.۵wt% NaCl بیشترین بوده (۹۵/۸۳) که نتایج مطالعات EIS را تایید می‌کند. تصاویر SEM نیز نشان‌دهنده این است که پوشش‌های حاوی ۴g/L پلی کلروتتری فلورواتیلن نسبت به سایر نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، دارای سطحی یکنواخت‌تر و صاف‌تر می‌باشند که تاییدکننده نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون و EIS می‌باشد.

مراجع

- [1] A.A. Aal, S. El-Sheikh, and Y. Ahmed, Electrodeposited composite coating of Ni-W-P with nano-sized rod-and spherical-shaped SiC particles. Materials Research Bulletin, Vol. 44, No. 1, 2009, Pp. 151-159.
- [2] Y. Yingwu, Y. Suwei, Lu.hang, & W. Hongzhi, Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings. Materials Letters, Vol. 61, No. 1, 2007, Pp. 67-70.
- [3] M.F. Cardinal, P.A. Castro, J. Baxi, H. Liang, & F.J. Williams, Characterization and frictional behavior of nanostructured Ni-W-MoS₂ composite coatings". Surface and Coatings Technology, Vol. 204, No. 1, 2009, Pp. 85-90.
- [4] A. Vinegar, C.S. Seckel, D.L. Pollard, E.R. Kinkead, R.B. Conolly and M. Andersen, Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) oligomer pharmacokinetics in Fischer 344 rats: development of a physiologically based model. Fundamental and Applied Toxicology, Vol. 18, No. 4, 1992, Pp. 504-514.
- [5] E. N. Brown, P.J. Rae, and E.B. Orlor, The influence of temperature and strain rate on the constitutive and damage responses of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE, Kel-F 81). Polymer, Vol. 47, No. 21, 2006, Pp. 7506-7518.
- [6] I. 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, Vol. 257, No. 20, 2011, Pp. 8653-8658.
- [7] Y.S. Huang, X.T. Zeng, I. Annergren, & F.M. Liu, Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating. Surface and Coatings Technology, Vol. 167, No. 2, 2003, Pp. 207-211.
- [8] B. Bakhit, A. Akbari, F. Nasirpour, & M.G. Hosseini, Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electro deposited by sediment codeposition technique. Applied Surface Science, Vol. 307, 2014, Pp. 351-359.

- [9] S.Yari, and C. Dehghanian, Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles. *Ceramics International*, Vol. 39, No. 7, 2013, Pp. 7759-7766.
- [10] I.Mizushima, T.Tang, Peter, & AJ .Somers, Marcel, Identification of an anomalous phase in Ni-W electrodeposits. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 14, 2008, Pp. 3341-3345.
- [11] M.P.Quiroga Arganaraz, S.B.Ribotta, M.E.Folquer, G.Benítez, A.Rubert, LM.Gassa, ME .Vela, RC.Salvarezza., The electrochemistry of nanostructured Ni-W alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 17, No. 2, 2013, Pp. 307-313.
- [12] M.P.Argañaraz, S.B.Ribotta, M.E .Folquer, L.M .Gassa., G.Benítez., M.E .Vela., & R.C.Salvarezza., Ni-W coatings electrodeposited on carbon steel: Chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance. *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 17, 2011, Pp. 5898-5903.
- [13] K.R.Sriraman., S.Ganesh Sundara Raman, and S. Seshadri, Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 418, No. 1, 2006, Pp. 303-311.
- [14] M.G.Hosseini., M. Abdolmaleki, and J. Ghahremani, Investigation of corrosion resistance of electrodeposited Ni-W/SiC composite coatings. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 49, No. 4, 2014, Pp. 247-253.
- [15] M.G.Hosseini, M.Abdolmaleki., S.A.Seyed Sadjadi., M.Raghibi Boroujeni, MR. Arshadi & H.Khoshvaght., Electrodeposition of Ni-W-B nanocomposite from tartrate electrolyte as alternative to chromium plating. *Surface Engineering*, Vol. 25, No. 5, 2009, Pp. 382-388.
- [16] M.G.Hosseini, M.Abdolmaleki, S.Ashrafpoor, & R.Najjar., Deposition and corrosion resistance of electroless Ni-PCTFE-P nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 22, 2012, Pp. 4546-4552.
- [17] M.G.Hosseini., M. Abdolmaleki, and S.A. seyed Sadjadi, Electrodeposition and mechanical properties of Ni-WB composites from tartrate bath. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 46, No. 1, 2010, Pp. 117-122.
- [18] C.Low, R. Wills, and F. Walsh, Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 1, 2006, Pp. 371-383.
- [19] E.Chassaing., K.V. Quang, and R. Wiart, Mechanism of nickel-molybdenum alloy electrodeposition in citrate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 19, No. 6, 1989, Pp. 839-844.
- [20] حسینی میرقاسم، خوشوقت حسین، ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل با مقاومت سایشی بالا، پایاننامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، شهریور ۱۳۸۴، ۵۰-۵۱.
- [21] E. Podlaha, and D. Landolt, Induced Codeposition II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 3, 1996, Pp. 893-899.
- [22] E. Podlaha, and D. Landolt, Induced Codeposition I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 3, 1996, Pp. 885-892.