

# بررسی اثر نانوذرات آلومینا روی مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W، ایجادشده توسط رسوبدهی الکتروشیمیایی

سعید یاری<sup>۱</sup>، چنگیز دهقانیان\*<sup>۲</sup>، نوید حق مرادی<sup>۳</sup>، حمیدرضا خانلرخانی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

<sup>۲</sup> استاد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

<sup>۴</sup> کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد

\* نویسنده مسئول: cdehghan@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۵/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۹/۱۲

## چکیده:

پوشش‌های آلیاژی Ni-W، پوشش‌های جدیدی هستند که می‌توانند به عنوان جایگزینی ایمن برای پوشش‌های کروم سخت به کار روند. برای بهبود خواص خوردگی این پوشش، پوشش‌های نانو کریستالی و آمورف Ni-W حاوی نانوذرات  $Al_2O_3$  از طریق روش رسوبدهی با جریان مستقیم از سه حمام مختلف رسوبدهی شدند. میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز EDS و روش پراش اشعه X برای شناسایی پوشش‌ها به کار برده شد، و از آزمایش‌های طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی برای ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی استفاده شد. به این مطلب پی برده شد که نانوذرات می‌توانند با زمینه Ni-W هم‌رسوب شوند؛ هرچند میزان نانوذرات محبوس شده به ترکیب شیمیایی حمام بستگی دارد. علاوه بر این، نانوذرات می‌توانند سبب ایجاد پوششی فشرده‌تر و با عیوب کمتر شوند. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که نانوذرات توانایی بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W را دارند، با این حال، سطح بهبود یافتن بستگی به ساختار پوشش‌ها دارد که خود متأثر از ترکیب شیمیایی حمام است.

**کلمات کلیدی:** رسوبدهی الکترونیکی؛  $Al_2O_3$ ؛ پوشش Ni-W؛ نانو کامپوزیت؛ خوردگی

# Investigation of the Effects of Alumina Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Ni-W Coatings Prepared by Electrochemical Deposition

Saeed Yari<sup>1</sup>, Changiz Dehghanian<sup>2\*</sup>, Navid Haghmoradi<sup>3</sup>, Hamidreza Khanlarkhani<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. in Corrosion Engineering and Materials Protection, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

<sup>2\*</sup> Professor, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

<sup>3</sup> M.Sc. in Corrosion Engineering and Materials Protection, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

<sup>4</sup> M.Sc. in Corrosion Engineering and Materials Protection, University of Tehran, School of Metallurgy and Materials Engineering

\* Corresponding Author: cdehghan@ut.ac.ir

Submission: 2013,08,21      Acceptance: 2013,12,03

## Abstract:

Ni-W alloy coating is a novel coating that can be used as an environmentally safe substitute to hard chromium coating. To improve corrosion properties of this coating, nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles were electrodeposited from three different baths by direct current method. Scanning electron microscopy, EDS and X-ray diffraction analysis were used to characterize the coatings, and electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical polarization measurements were carried out to evaluate the corrosion behavior of nanocomposite coatings. It was found that nanoparticles can codeposit with the the Ni-W matrix; however the amount of embedded nanoparticles depends on bath chemical composition. In addition, nanoparticles can result in a more compact coating with fewer defects. Electrochemical measurements reveal that nanoparticles have the capability to improve corrosion resistance of Ni-W alloy coatings, though the levels of improvement depend on coatings structure which is affected by bath chemical composition.

**Keywords:** Electrodeposition; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ni-W coating; Nanocomposite; Corrosion

## ۱- مقدمه:

پوشش‌های Ni-W، پوشش‌های جدیدی هستند که به دلیل داشتن خواص خوردگی، سایشی و حرارتی بالقوه برای مصارف گوناگونی از جمله به عنوان جایگزینی برای پوشش‌های کروم سخت معرفی شده‌اند. رسوبدهی این پوشش از حمامی سیتراتی حاوی یون‌های آمونیوم یا بدون آن‌ها که دارای یون‌های تنگستات و نیکل است صورت می‌گیرد. این پوشش طی فرایندی به نام رسوبدهی سببی رسوب می‌شود، زیرا تنگستن نمی‌تواند از محلول‌های آبی رسوب شود و برای رسوب شدن آن به صورت آلیاژ، به فلزات گروه آهن همچون آهن، نیکل و کبالت نیاز است. بدین ترتیب نیکل می‌تواند با استفاده از اثر هم‌افزایی سبب رسوب شدن تنگستن شود [۱-۳].

خواص خوردگی این پوشش‌ها یکی از نقاط ضعف آن‌هاست. گرچه این پوشش‌ها مقاومت خوردگی نسبتاً خوبی دارند، اما هنوز برای بسیاری از محیط‌های خوردنده که نرخ خوردگی بالایی را سبب می‌شوند مناسب نیستند. در این میان، ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی با هم‌روسوبی نانوذرات یا میکروذرات اکسیدی یا کاربیدی در زمینه پوشش فرایندی نسبتاً ساده برای بهبود مقاومت پوشش‌ها در برابر خوردگی، سایش و اکسیداسیون هست. کاربرد این روش برای بهبود رفتار خوردگی رسوب نیکل [۴-۷] و یا آلیاژهای آن، مخصوصاً آلیاژهای Ni-P و Ni-Co [۸-۱۱] کاملاً شناخته شده است.

این روش همچنین بر روی پوشش‌های Ni-W نیز مطالعه شده است و در سال‌های اخیر گزارش‌هایی در ارتباط با کامپوزیتی کردن این پوشش‌ها توسط نانوذرات یا میکروذرات منتشر شده است. یاوو (Yao) و همکاران [۱۲] با رسوب دادن نانوذرات SiC در زمینه Ni-W بهبود سختی، خوردگی و سایش این پوشش‌ها را گزارش کردند. بوئیونگمانیرات (Boonyongmaneerat) و همکاران [۱۳] گزارش کرده‌اند که ذرات WC می‌تواند سختی این پوشش‌ها را به سختی پوشش کروم سخت برساند. هان (Han) و لو (Lu) با محبوس کردن ذرات  $CeF_3$  [۱۴] و  $CeO_2$  [۱۵] بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها را در برابر شیشه مذاب سبب شدند. هو (Hou) و چن (Chen) [۱۶] گزارش نموده‌اند که گرچه حضور نانوذرات  $Al_2O_3$  در Ni-W سختی آن را به میزان اندکی بالا می‌برد اما تأثیر چشمگیری روی خواص سایشی آن دارد.

با توجه به اینکه پوشش Ni-W می‌تواند بسته به ترکیب شیمیایی

محلول رسوبدهی و شرایط اعمال پوشش ساختارهای مختلف و درصد‌های متفاوت از تنگستن داشته باشد، خواص خوردگی پوشش‌هایی متأثر از ترکیب شیمیایی محلول رسوبدهی خواهد بود. به عنوان نمونه عموماً گزارش شده است که پوشش‌های Ni-W دو فازه به دلیل تشکیل پیل‌های گالوانیک مقاومت به خوردگی پایینی در برابر پوشش‌های آمورف و یا تک‌فازه Ni-W دارند [۱۷، ۱۸]. بدین ترتیب می‌توان پیش‌بینی نمود که رفتار کامپوزیتی شدن پوشش‌های Ni-W به همراه رفتار خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W می‌تواند تحت تأثیر ترکیب شیمیایی حمام رسوبدهی واقع شود. با توجه به اهمیت مسئله مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها، که بهبود آن کاربرد آن را در بسیاری از محیط‌های خوردنده و مخصوصاً به عنوان جایگزینی ایمن برای پوشش‌های کروم سخت را میسر می‌کند، مطالعه‌ای جامع در زمینه‌ی رفتار کامپوزیتی شدن و رفتار خوردگی گونه‌های متفاوت از پوشش‌های Ni-W صورت گرفته است. در این تحقیق سه حمام سیتراتی-آمونیاکی مختلف به نحوی تهیه شده‌اند، که پوشش‌های Ni-W با ساختار آمورف، بلوری دو فازه، و بلوری تک فازه که درصد‌های مختلفی از تنگستن را دارند ایجاد شوند. سپس در کنار مطالعه اثر ترکیب شیمیایی حمام روی رفتار کامپوزیتی شدن پوشش‌های Ni-W، به مطالعه اثر نانوذرات  $Al_2O_3$  روی ساختار، مورفولوژی و مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-W پرداخته شده است.

## ۲- روش تحقیق

پوشش‌های Ni-W/ $Al_2O_3$  به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی با استفاده از جریان مستقیم ایجاد شدند. از ۳ حمام مختلف برای رسوبدهی این پوشش‌ها استفاده شد و نانوذرات با غلظت‌های ۰، ۱، ۲/۵ و ۵ و ۱۰ گرم بر لیتر به این حمام‌ها اضافه شد. ترکیب شیمیایی این حمام‌ها در جدول ۱ آمده است. pH حمام‌ها با استفاده از NaOH به مقدار ۸ رسانده شد. از صفحات فولادی به عنوان کاتد استفاده شد که تا سمباده ۲۰۰۰ به خوبی پولیش شده بودند و بعد از آن با استون توسط امواج التراسونیک تمیز شدند. شستشو توسط دستگاه تمیزکننده التراسونیک با توان و فرکانس ثابت به ترتیب برابر با ۵۰ وات و ۵۰ هرتز صورت گرفت. سپس این صفحات در محلول داغ قلیایی ۴۰ گرم بر لیتر NaOH چربی زدایی شدند و بعد از

### ۳- نتایج و بحث

مهم‌ترین ویژگی که پوشش‌های حاصل از حمام اول، دوم و سوم را از یکدیگر متمایز می‌کند، محتوای تنگستن این پوشش‌ها است. در شکل ۱ محتوای تنگستن پوشش‌های اعمال‌شده به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات و ترکیب شیمیایی حمام آورده شده است. دیده می‌شود که به طور متوسط پوشش‌های حاصل از حمام اول، دوم و سوم حاوی ۲۹، ۱۸/۵ و ۱۴/۵ درصد اتمی تنگستن هستند. به کمک اطلاعات نشان داده‌شده در جدول ۱ و شکل ۱، تشخیص اثر هم افزایی فلزات گروه آهن بر رسوب شدن تنگستن بسیار ساده خواهد بود. تغییرات قابل توجه در ترکیب شیمیایی حمام‌های آبکاری با تغییر حمام از ۲ به ۳، به عبارتی کاهش چشمگیر محتوای تنگستن حمام و از طرف دیگر افزایش دو چندان سولفات نیکل در حمام، تنها سبب شده است که درصد اتمی تنگستن در پوشش‌های حاصل از حمام بدون نانوذره از عدد ۱۹ به مقدار ۱۴/۶ کاهش یابد، که تغییر بسیار قابل توجهی آنچنان که از تغییرات ترکیب شیمیایی حمام انتظار می‌رود محسوب نمی‌شود. در حقیقت گرچه میزان یون‌های تنگستات به میزان زیادی کاهش یافته است، افزایش یون‌های نیکل به رسوب شدن تنگستن یاری رسانده است. این نحوه عملکرد، از ایجاد افتی جدی در محتوای تنگستن پوشش با تغییر حمام رسوبدهی از ۲ به ۳ جلوگیری کرده است؛ به عبارتی دیگر اثر هم افزایی در این تغییر خود را بیشتر جلوه می‌دهد. چون حمام ۳ غنی از یون‌های آمونیوم است که از قوی‌ترین عوامل کمپلکس کننده برای نیکل محسوب می‌شوند، و از طرفی دیگر چون این حمام غنی از نیکل است که نسبت به تنگستن راحت تر رسوب می‌شود [۱] و [۲]، بازده فزاینده ای بالایی را طبق آنچه در شکل ۱ دیده می‌شود از خود نشان می‌دهد. گرچه حمام دوم نیز غنی از یون‌های آمونیوم است اما نرخ بالای واکنش احیای هیدروژن، ممکن است که از رسوب شدن یون‌های فلزی از این حمام بکاهد [۱۹]. پوشش‌های حاصل از این حمام می‌تواند حاوی فازهای اکسیدی یا کاربیدی باشند که کاهش

آن قبل از وارد شدن به حمام آبکاری توسط محلول ۱۰ درصد سولفوریک اسید فعال شدند. نمونه‌ها مابین تمام مراحل فوق با آب مقطر آبکشی می‌شدند. از نیکل به عنوان آند استفاده شد، و نسبت سطح آند به کاتد به میزان کافی بزرگ نگه داشته شد تا از پولاریزه شدن احتمالی آند جلوگیری شود. چگالی جریان رسوبدهی، دمای حمام و سرعت هم زدن که توسط همزن مغناطیسی صورت گرفت به ترتیب برابر با  $60^\circ\text{C}$ ،  $40\text{ mA/cm}^2$  و  $150\text{ rpm}$  بود.

مطالعه ساختار این پوشش‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Philips x'pert با استفاده از پرتو  $\text{Cu-K}\alpha$  صورت گرفت. جهت بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی Mira TESCAN مجهز به دستگاه از طیف نگاری تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. جهت اندازه‌گیری سرعت خوردگی نمونه‌های پوشش داده‌شده از روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده گردید. همچنین به جهت درک بهتر رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. تمامی آزمایش‌های خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی  $\text{NaCl}$  صورت گرفت. الکتروود مرجع مورد استفاده در انجام این آزمایش‌ها، الکتروود اشباع کالومل (SCE) بوده و از پلاتین به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد. در آزمایش پلاریزاسیون محدوده پتانسیل از ۴۰۰ میلی ولت پایینتر از پتانسیل مدار باز تا ۱۲۰۰ میلی ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز انتخاب شد و از سرعت روبش پتانسیل برابر با  $2\text{ mV/sec}$  استفاده گردید. جهت انجام آزمایش EIS، محدوده فرکانس بین  $0.1$  تا  $10^5$  هرتز و دامنه  $\pm 10\text{ mV}$  انتخاب شد و این آزمایش در پتانسیل مدار باز انجام شد. تمامی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی با نرم افزار Zview تحلیل شدند.

در قسمت نتایج خوردگی از علامت  $B_p$ -X برای نام گذاری پوشش‌ها استفاده شده است. پوشش  $B_p$ -X به معنای پوششی است که از حمام i با غلظت X گرم بر لیتر نانوذره ایجادشده است.

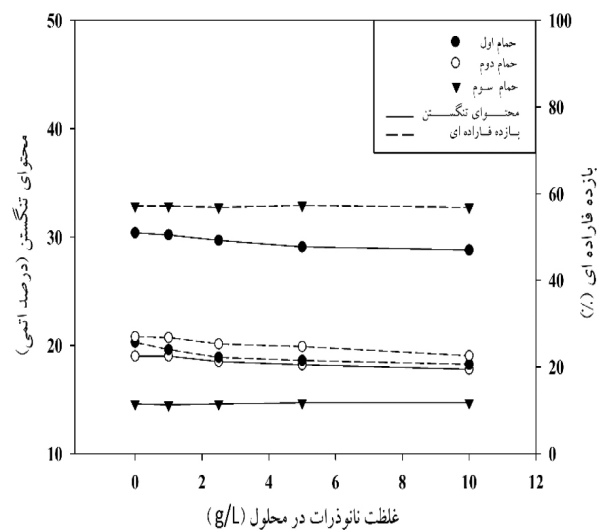
جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام‌های پوشش دهی

حمام	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (mol/L)	SLS (g/L)
۱	۰/۰۷۶	۰/۲	۰/۴۵	۰/۱	۱
۲	۰/۰۷۶	۰/۲	۰/۴۵	۰/۷	۱
۳	۰/۱۷۶	۰/۱	۰/۴۵	۰/۷	۱

از حمام اول با غلظت ۵ g/L نانوذره در شکل ۲-الف آمده است؛ نظم کوتاه دامنه در این تصویر به خوبی مشهود است. از طرفی تغییر چندانی در مورفولوژی این پوشش‌ها توسط نانوذرات صورت نگرفته بود، و تمام پوشش‌های حاصل از این حمام مورفولوژی یکسانی را از خود نشان دادند. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پوشش حاصل از حمام دوم با غلظت ۵ g/L نانوذره در شکل ۲-ب آمده است؛ دانه‌های کروی شکل FCC-Ni-W به خوبی دیده می‌شوند. از طرفی فاز دیگری در سطح حضور دارد که از لحاظ مورفولوژی بسیار متفاوت با FCC-Ni-W است. این فاز به احتمال زیاد فاز اکسیدی یا کاربیدی که توسط آنالیز XRD شناسایی شده است می‌باشد، زیرا گزارش شده است که این فاز روی سطح FCC-Ni-W تشکیل می‌شود، و بسیار جهت‌دار است [۲۲]. مورفولوژی این پوشش‌ها بسیار ناهمگن، غیریکنواخت، و حاوی ترک‌های ریز فراوان بود، و نانوذرات نتوانسته‌اند این مورفولوژی بسیار ناهمگن را تغییری بدهند. این مطلب درباره پوشش‌های حاصل از حمام ۳ صحیح نیست و طبق آنچه در شکل ۲-ج و د، دیده می‌شود توزیع نانوذرات مورفولوژی پوشش را یکنواخت‌تر کرده و از حضور ترک‌ها و تخلخل‌ها کاسته است. برای کسب جزئیات بیشتر و دقیق‌تر درباره آنالیز فازی و مورفولوژی این پوشش‌ها خواننده می‌تواند به مقاله‌ای که توسط همین محققین در ارتباط با شناسایی پوشش‌های Ni-W حاوی نانوذرات منتشر شده است [۲۰]، رجوع کند.

حضور نانو ذرات در حمام آبکاری پوشش‌های Ni-W که از حمامی با نرخ رسوب اندک و بازده فاراده ای پایین (حدود ۲۰ درصد) ایجاد می‌شوند، می‌تواند سبب محدودیت انتقال جرم، به عبارتی محدودیت نفوذ برای یون‌های فلزی شوند [۲۰]. با توجه به اینکه رسوب شدن تنگستن وابسته به انتقال جرم و تحت کنترل نفوذ است [۱]، [۱۹]، کاهش را که با افزایش غلظت نانوذرات حمام ۱ و ۲، که بازده فاراده‌ای پایینی دارند، در محتوا پوشش‌های حاصل از آن‌ها دیده می‌شود را می‌توان به تأثیر مخرب نانو ذرات بر نفوذ یونی نسبت داد. این چنین اثر ممانعت‌کننده حاصل از نانو ذرات در حمام‌های الکترولیتی توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۶]، [۸]. در شکل ۳ درصد وزنی نانوپودر  $Al_2O_3$  محبوس در پوشش‌ها که از طریق آنالیز EDS حاصل گردیده‌اند به عنوان تابعی از غلظت  $Al_2O_3$  در حمام به تصویر کشیده شده‌اند. دیده می‌شود که به جز

اورولتاژ واکنش احیای هیدروژن را روی سطح پوشش Ni-W حاصل از این حمام را سبب شوند [۱۹]، [۲۰]. هنگامی که ترکیب شیمیایی حمام رسوب‌دهی از ترکیب ۲ به ۱ تغییر می‌کند، که طی این تغییر محتوای آمونیوم حمام کاهش بسیار چشمگیری می‌یابد، محتوای تنگستن پوشش در غیاب کمپلکس‌های رسوب دهنده نیکل افزایش اساسی می‌یابد.

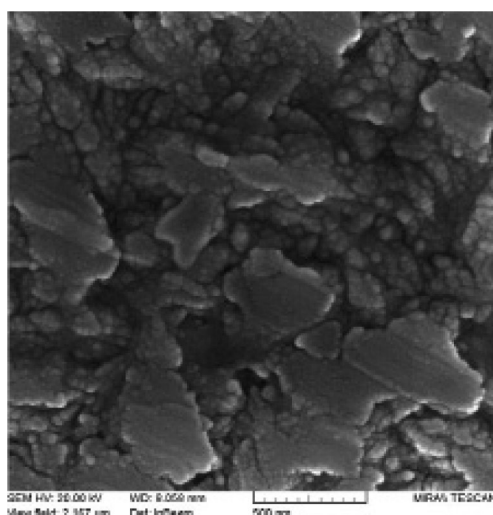


شکل ۱- محتوای تنگستن پوشش‌های اعمال‌شده و بازده فاراده‌ای رسوب‌ها به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات و ترکیب شیمیایی حمام

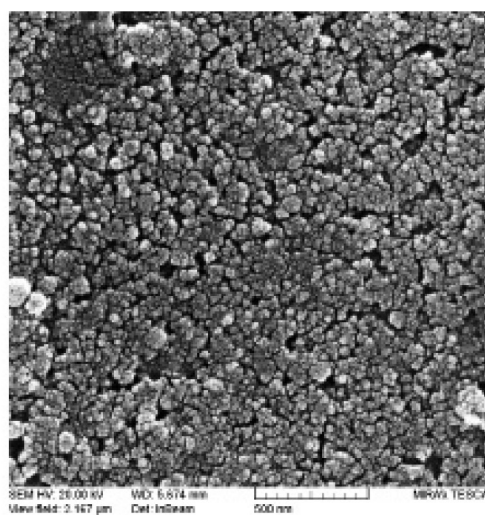
تغییر محتوای تنگستن پوشش‌ها سبب تغییر ساختار و فازهای تشکیل‌دهنده آن‌ها نیز می‌شود. آنالیز الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاصل از حمام اول نشان داده است که این پوشش‌ها با محتوای بالای تنگستن ساختاری آمورف دارند. به عبارتی اتم‌های بزرگ تنگستن با قرارگیری در شبکه نیکل سبب واپیچش شبکه آن شده و نظمی کوتاه دامنه را ایجاد می‌کنند، که بیانگر ساختار آمورف است. از طرف دیگر پوشش حاصل از حمام دوم ساختار نانوبلوری متشکل از دو فاز دارد که یکی از آن‌ها محلول جامد تنگستن در نیکل (FCC-Ni-W) و دیگری فازی ناشناخته است که ممکن است کاربید و یا اکسیدی از تنگستن باشد [۳]، [۲۱]، [۲۲]. پوشش حاصل از حمام سوم نیز با ساختار نانوبلوری متشکل از تنها یک فاز محلول جامد تنگستن در نیکل (FCC-Ni-W) بود. از طرفی این نتیجه نیز به دست آمده است که حضور نانوذرات نمی‌تواند بر فازهای تشکیل‌دهنده پوشش Ni-W و جهت‌گیری آن‌ها تأثیری بگذارد. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پوشش حاصل

در غلظت‌های پایین‌تری از نانو ذرات اشباع می‌شود و افزایش بیشتر نانوذرات در حمام بر محتوای نانوذرات پوشش نمی‌افزاید. بر خلاف آن، برای پوشش حاصل از حمام سوم، به دلیل داشتن ضریب جذب کوچک برای نانوذرات رابطه خطی بین محتوای نانوذرات در حمام و محتوای نانوذرات در پوشش (منحنی مربوط به حمام سوم در شکل ۳) دیده می‌شود و افزایش بیشتر نانوذرات در حمام بر محتوای نانوذرات پوشش می‌افزاید.

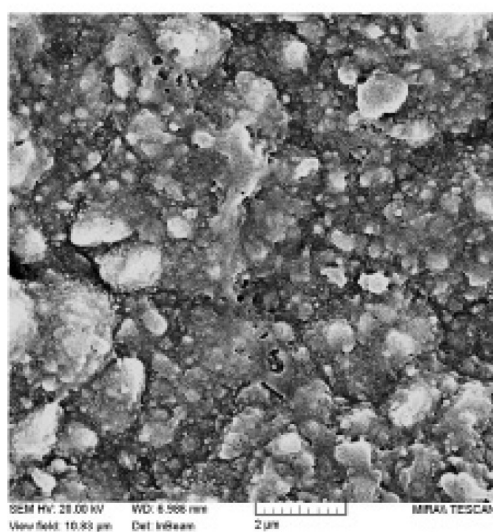
در پوشش‌های حاصل از حمام سوم که افزایش تدریجی  $Al_2O_3$  با افزایش غلظت  $Al_2O_3$  در حمام رخ می‌دهد، در دو حمام دیگر افزایش بیشتر نانوذرات تنها تا حدود  $2/5$  g/L منجر به افزایش این ذرات در پوشش می‌شود و از آن پس محتوای  $Al_2O_3$  پوشش‌ها نسبتاً ثابت باقی می‌ماند. پیش‌تر نشان داده شده است که ضریب جذب نانوذرات به ترتیب برای پوشش‌های آمورف حاصل از حمام اول، پوشش‌های دو فازه حاصل از حمام دوم و پوشش‌های تک فازه حاصل از حمام سوم کوچک‌تر می‌شود [۲۰]. بدین ترتیب سطح پوشش آمورف با داشتن بالاترین ضریب جذب



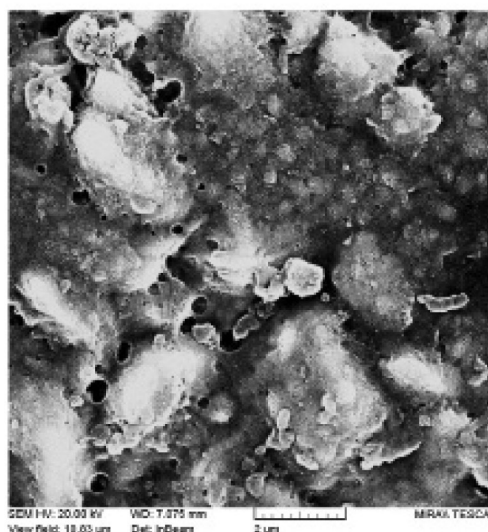
ب



الف



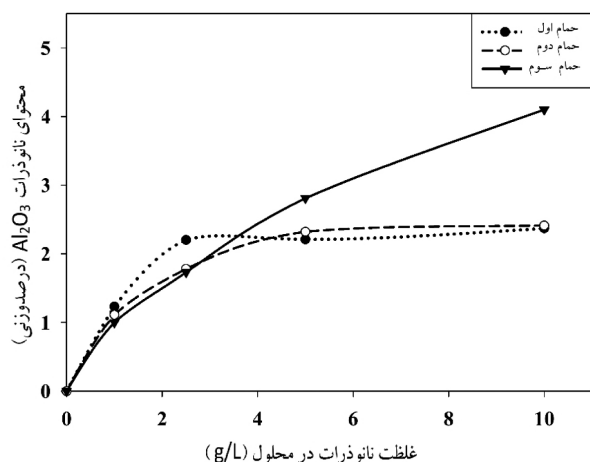
د



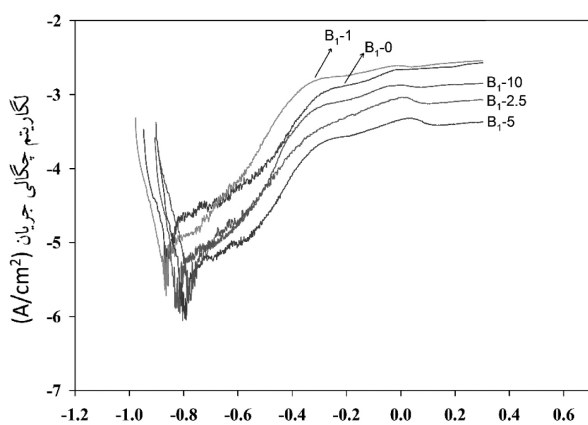
ج

شکل ۲- مورفولوژی پوشش حاصل از حمام الف) اول با ۵ گرم بر لیتر نانوذره ب) دوم با ۵ گرم بر لیتر نانوذره ج) سوم بدون نانوذره د) سوم با ۵ گرم بر لیتر نانوذره

توجه به اینکه پوشش‌های حاصل از حمام اول پوشش‌های آمورف حاوی ۲۸/۸ الی ۳۰/۴ درصد اتمی تنگستن هستند، می‌توان گفت که حضور ریزترک‌ها در آن‌ها تأثیر به‌سزایی روی رفتار خوردگی، و به عبارتی افت رفتار خوردگی آن‌ها دارد.



شکل ۳- محتوای نانوذرات پوشش‌های اعمال‌شده به عنوان تابعی از غلظت نانوذرات



شکل ۴- منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام اول در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

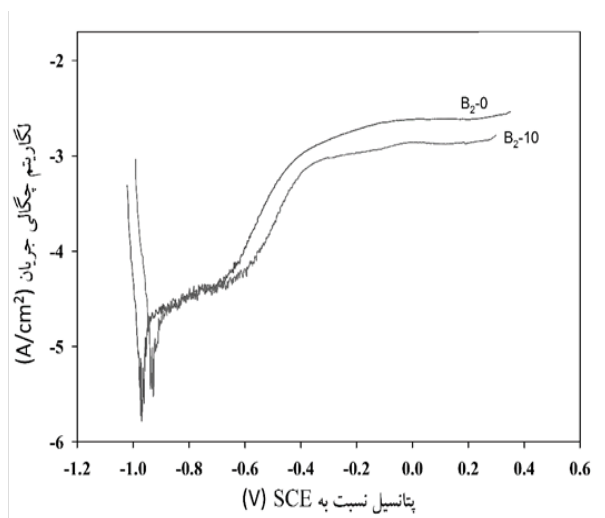
در شکل ۴، منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام اول در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl آورده شده است. دیده می‌شود که منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاوی نانوذرات به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر و چگالی جریان‌های پایین‌تر انتقال می‌یابند و با افزایش بیشتر محتوای نانوذره آن‌ها تا ۲/۵ g/L انتقال منحنی‌های پلاریزاسیون نیز بیشتر می‌شود. در جدول ۲، اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون که توسط روش برون‌یابی تافل به دست آمده‌اند، آورده شده است. آنچه که از این جدول مسلم است نرخ خوردگی کمتر و نسبتاً یکسان پوشش‌های حاصل از حمام‌های حاوی ۲/۵، ۵ و ۱۰ نانوذره، در مقایسه با پوشش‌های حاصل از حمام‌های بدون نانوذره و حاوی ۱ g/L است. این امر نشان‌دهنده آن است که بهبود رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از این حمام توسط نانوذرات صورت گرفته است، و از طرف دیگر، نرخ خوردگی نسبتاً یکسانی را که این سه پوشش، که طبق شکل ۳ حاوی محتوای نانوذره یکسانی هستند، از خود نشان داده‌اند خود گواهی بر بهبود رفتار خوردگی این پوشش‌ها به دلیل حضور نانوذرات است. در طی فرایند رسوب شدن پوشش احیای یون‌های هیدروژن و تشکیل گاز هیدروژن بازده جریان را طی فرایند کاهش می‌دهد. این امر به همراه تنش‌های کششی ناشی از اختلاف زیاد شعاع اتمی تنگستن و نیکل موجب تشکیل شدن ترک در داخل پوشش می‌شوند که افت خواص خوردگی را به همراه دارد [۱۸]، [۲۳].

علی مددی و همکاران [۱۸] در مطالعات خود روی خوردگی پوشش‌های Ni-W نشان دادند که در مورد پوشش‌های آمورف Ni-W افزایش درصد تنگستن چگالی ریزترک‌ها را در آن‌ها زیاد می‌کند که افت خواص خوردگی پوشش‌های آمورف با درصد‌های بیشتر تنگستن را به همراه دارند و برای پوشش‌های آمورف Ni-W چگالی ریزترک‌ها عامل مهم تعیین مقاومت به خوردگی است. با

جدول ۲- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاصل از حمام اول

غلظت نانوذرات در محلول	چگالی جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۸/۷	-۹۲۳
۱	۵/۵	-۸۸۷
۲/۵	۳/۶	-۸۴۳
۵	۳/۴	-۸۱۳
۱۰	۴/۱	-۷۷۳

نشده است. از طرف دیگر در مقایسه با جدول ۲ دیده می‌شود که مقاومت این پوشش‌ها از پوشش‌های حاصل از حمام اول حتی بدون نانوذره نیز کمتر است. در حقیقت، همان طور که گفته شد، این پوشش‌ها متشکل از دو فاز می‌باشند. با ایجاد شدن فازی دیگر به علت تشکیل شدن پیل‌های گالوانیک مقاومت به خوردگی افت پیدا می‌کند، زیرا این پیل‌ها از عمل ممانعت کننده محصولات روئین اکسیداسیون تنگستن جلوگیری می‌کنند [۱۸]. [۲۴]. از طرف دیگر این فازهای اکسیدی یا کاربیدی دارای اورولتاژ واکنش احیای هیدروژن بسیار پایینی بر روی سطح خود هستند [۱۹]، و احیای هیدروژن روی سطح آن‌ها به سادگی صورت می‌گیرد. شیب بسیار زیاد شاخه کاتدی در منحنی‌های پلاریزاسیون نیز حاکی از این مطلب است. بدین ترتیب به هنگام ایجاد رسوب، احیای زیاد هیدروژن تشکیل شدن تخلخل و ریزترک‌ها را در این پوشش تشدید می‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات نتوانسته‌اند به میزان کافی این ترک‌ها و تخلخل‌ها را مسدود کنند، و تشکیل شدن پیل‌های گالوانیک نیز خوردگی را تسهیل کرده است.



شکل ۵- منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام دوم در محلول ۴/۵ درصد وزنی NaCl

بدین ترتیب، بهبود رفتار خوردگی این پوشش‌ها توسط نانوذرات را می‌توان به دلیل مسدود شدن ترک‌ها و تخلخل‌های پوشش به دلیل محبوس شدن نانوذرات دانست. در حقیقت نانوذرات به هنگام هم‌رسوبی با یون‌های فلزی در ترک‌ها و تخلخل‌ها رسوب می‌شوند و به صورت سدی در برابر نفوذ محلول خورنده عمل می‌کنند. از طرف دیگر نانوذرات می‌توانند به عنوان مکان‌هایی بسیار فعال برای جوانه زنی و رشد رسوب عمل کنند و بنابراین توزیع آن‌ها در زمینه پوشش می‌تواند پوششی همگن و یکنواخت تر با ریزترک‌ها و تخلخل‌های کمتر را سبب شود، که متعاقباً رفتار خوردگی بهتری را خواهد داشت. همچنین کاهش درصد تنگستن که توسط نانوذرات صورت گرفته است نیز خود می‌تواند از حضور ریزترک‌ها کم کند، زیرا رسوب شدن بیشتر تنگستن، تنش کششی بیشتری را به همراه دارد. از دیگر عواملی که می‌تواند سبب بهبود رفتار خوردگی این پوشش شده باشد، کاهش دادن سطح موجود برای رخداد فرایند خوردگی با عایق شدن سطح توسط نانوذرات است. در حقیقت نانوذرات سرامیکی با مقاومت الکتریکی بسیار بالا، می‌توانند به عنوان عایق عمل کنند و از فرایند انتقال بار ممانعت به عمل آورند.

در شکل ۵، نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام دوم آورده شده است. طبق مشاهدات صورت گرفته منحنی‌های پلاریزاسیون هیچ‌گونه انتقال قابل توجهی به سمت پتانسیل‌ها و یا جریان‌های بالا و پایین تر از خود نشان ندادند، و تقریباً تمام آن‌ها بر روی یکدیگر منطبق شدند. در شکل ۵، برای داشتن وضوح بالا و تمییز منحنی‌ها از یکدیگر تنها دو منحنی پلاریزاسیون به نمایش گذاشته شده‌اند. در جدول ۳، اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون که توسط روش برون‌یابی تافل به دست آمده‌اند برای این پوشش‌ها آورده شده است. دیده می‌شود که تغییر چندانی در چگالی جریان این پوشش‌ها حاصل

جدول ۳- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاصل از حمام دوم

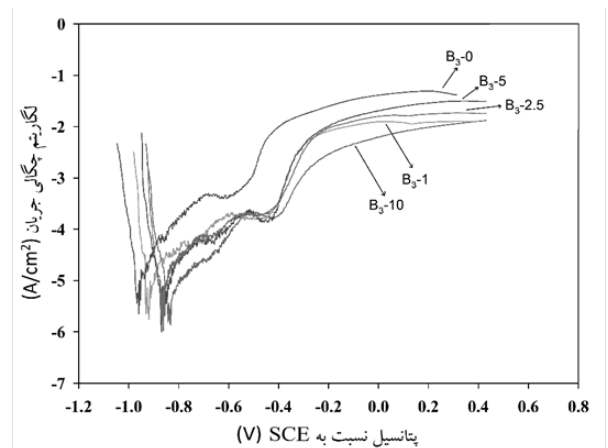
غلظت نانوذرات در محلول	چگالی جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۱۴/۸	-۹۹۲
۱۰	۱۴/۳	-۹۵۸



گفت که طبق همان مکانیزمی که نانوذرات بهبود رفتار خوردگی پوشش‌های حمام اول را سبب شدند، یعنی کاهش تخلخل‌ها، مسدود کردن ریزترک‌ها، و کاهش سطح هادی برای تشکیل لایه دوگانه الکتریکی لازم برای انتقال بار، نانوذرات رفتار خوردگی پوشش‌های حمام سوم را نیز سبب شدند.

برای تأیید نتایج به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون، آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای پوشش‌های مذکور در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl نیز صورت گرفته است، و نتایج حاصل از آن به صورت منحنی‌های نایکویست در شکل ۷، آمده است. منحنی‌های حاصل برای پوشش‌های حاصل از حمام اول نشان می‌دهد که مقادیر امپدانس الکتروشیمیایی برای این پوشش‌ها با افزایش نانوذرات تا  $2/5 \text{ g/L}$  مرتباً افزایش می‌یابد که نشان از بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها دارد. از طرفی برخلاف نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون که در آن پوشش حاصل از حمامی با  $10 \text{ g/L}$  نانوذره افی را در چگالی جریان خوردگی نشان داده است، این پوشش این چنین افی را در مقدار امپدانس خود نشان نمی‌دهد که این رفتار با توجه به محتوای نانوذره این پوشش که با محتوای نانوذره پوشش حاصل از حمام‌های  $2/5$  و  $5 \text{ g/L}$  برابری می‌کند، قابل پیش‌بینی بود. بدین ترتیب نتایج حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون را تأیید کرده و بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها توسط نانوذرات را نشان می‌دهد. منحنی‌های حاصل برای پوشش‌های حاصل از حمام دوم نشان می‌دهد که مقادیر امپدانس الکتروشیمیایی برای این پوشش‌ها تغییر چندانی نمی‌کند و این منحنی‌ها تقریباً بر یکدیگر منطبق می‌شوند که در اینجا منحنی حاصل برای دو پوشش به صورت نمونه وار نشان داده شده است، و در حقیقت بهبودی در رفتار خوردگی این پوشش‌ها به دلیل داشتن ترک زیاد و رخداد خوردگی گالوانیک حاصل نمی‌شود. برای

شکل ۶، رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از حمام سوم را در غالب منحنی‌های پلاریزاسیون نشان می‌دهد. دیده می‌شود که منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاوی نانوذرات به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر و چگالی جریان‌های پایین‌تر انتقال یافته‌اند و با افزایش بیشتر محتوای نانوذره آن‌ها انتقال منحنی‌های پلاریزاسیون نیز بیشتر شده است. در جدول ۴، اطلاعات حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون که توسط روش برون‌یابی تافل به دست آمده‌اند، آورده شده است. دیده می‌شود که چگالی جریان خوردگی با افزایش غلظت نانوذرات در حمام رفته‌رفته کاهش می‌یابد. با مراجعه به شکل ۳، می‌توان دید که افزایش غلظت نانوذرات در محلول منجر به افزایش تدریجی نانوذرات در داخل پوشش شده است. بدین ترتیب می‌توان گفت که کاهش تدریجی چگالی جریان خوردگی این پوشش‌ها با افزایش تدریجی نانوذرات در این پوشش‌ها رخ می‌دهد.



شکل ۶- منحنی‌های حاصل از آزمایش پلاریزاسیون پوشش‌های حاصل از حمام دوم در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

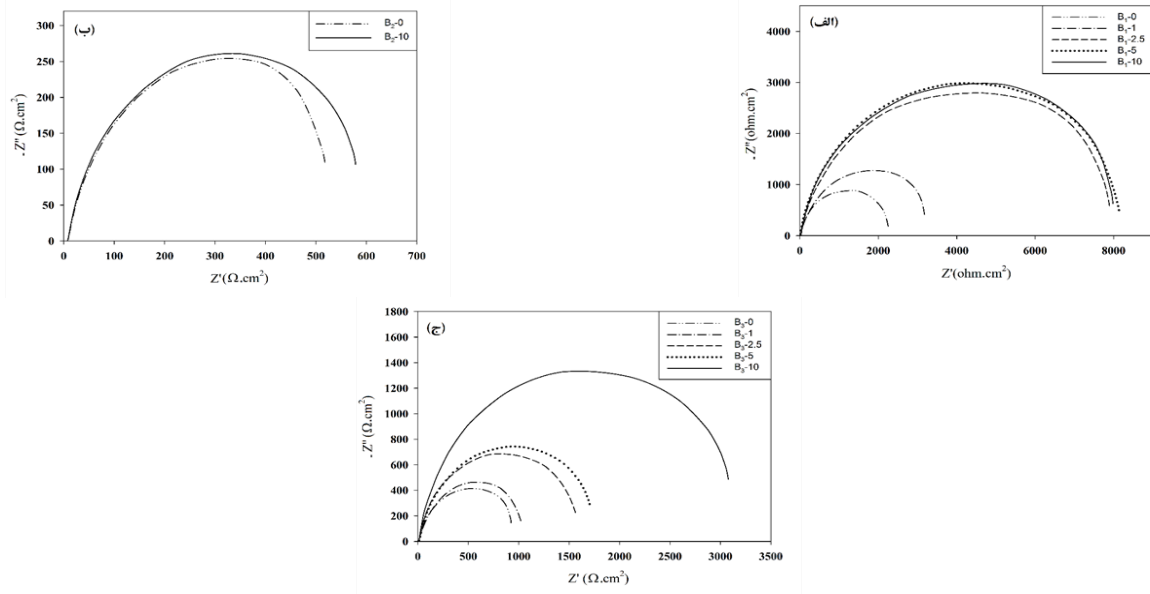
با مقایسه مورفولوژی پوشش‌های بدون نانوذره و مورفولوژی بهبود یافته پوشش‌های حاوی نانوذره حاصل از این حمام (شکل ۴)، می‌توان

جدول ۴- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون برای پوشش‌های حاصل از حمام سوم

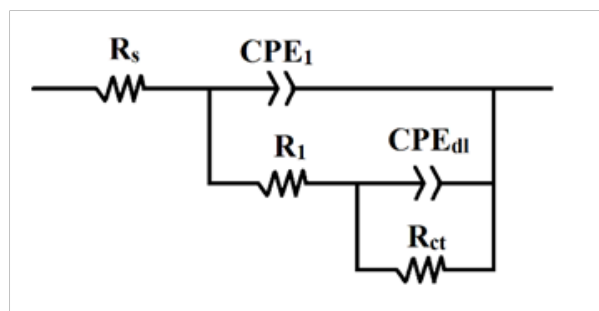
غلظت نانوذرات در محلول (g/L)	چگالی جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۱۲/۱	-۹۷۰
۱	۱۱	-۹۳۸
۲/۵	۷/۸	-۸۹۶
۵	۶/۴	-۹۰۵
۱۰	۴/۳	-۸۷۲

Zview این منحنی‌ها تحلیل شده‌اند. در جدول ۵، مقادیر بدست آمده برای مقادیر مقاومت به پلاریزاسیون و ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی برای پوشش‌های مذکور آورده شده است. دیده می‌شود که مقادیر مقاومت خوردگی با کاهش ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی افزایش می‌یابد که این چنین تغییری نشان از بهبود رفتار خوردگی دارد.

پوشش‌های حاصل از حمام سوم نیز طیف امپدانس نشان می‌دهد که در مقادیر پایین نانوذره بهبود ناچیزی در رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از این حمام صورت می‌گیرد، و با افزایش غلظت نانوذرات مقاومت به خوردگی به مراتب افزایش می‌یابد. برای محاسبه مقادیر مقاومت خوردگی و ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۸، استفاده شده است، و با استفاده از نرم‌افزار



شکل ۷- منحنی‌های ناپکیویست آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نیز برای پوشش‌های حاصل از الف) حمام اول ب) حمام دوم ج) حمام سوم در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl



شکل ۸- مدار معادل در نظر گرفته شده برای خوردگی پوشش‌ها به منظور تحلیل نتایج EIS

جدول ۵- اطلاعات به دست آمده از منحنی‌های ناپکیویست برای مقادیر مقاومت به پلاریزاسیون و ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی

غلظت نانوذرات در محلول (g/L)	چگالی جریان خوردگی ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
۰	۱۲/۱	-۹۷۰
۱	۱۱	-۹۳۸
۲/۵	۷/۸	-۸۹۶
۵	۶/۴	-۹۰۵
۱۰	۴/۳	-۸۷۲

## نتیجه‌گیری

پوشش می‌شود، که برای پوششی با ضریب جذب نانوذرات پایین این افزایش بیشتر به چشم می‌خورد.

(۴) رفتار خوردگی پوشش‌های Ni-W بسیار به ساختار پوشش وابسته است. پوشش‌های آمورف Ni-W نسبت به پوشش‌های بلوری Ni-W رفتار خوردگی بهتری دارند، و مقاومت به خوردگی آن بسیار متأثر از میزان ترک‌های موجود آن است.

(۵) نانوذرات می‌تواند با مسدود کردن ترک‌ها، بهبود مورفولوژی سطح، و کاهش سطح هادی موجود برای انتقال بار الکتریکی سبب بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های آمورف و بلوری تک فازه Ni-W شوند، اما برای پوشش‌های دو فازه، تشکیل شدن پیل‌های خوردگی گالوانیک از بهبود مقاومت به خوردگی توسط نانوذرات جلوگیری می‌کند.

در این تحقیق پوشش‌های Ni-W حاوی نانوذرات  $Al_2O_3$  به روش رسوبدهی الکتروشیمیایی ایجاد شدند؛ طبق آزمایش‌های صورت گرفته، نتایج زیر را می‌توان استخراج نمود:

- (۱) افزودن نانوذرات به حمام رسوبدهی Ni-W می‌تواند محتوای تنگستن زمینه و بازده فاراده ای رسوب شدن را تحت تأثیر قرار دهد. اینکه تا چه میزان این تأثیر دیده می‌شود بستگی به ترکیب شیمیایی حمام دارد و ممکن است تحت تأثیر اثر هم افزایی نیکل بر رسوب شدن تنگستن واقع شود.
- (۲) افزودن نانوذرات مورفولوژی پوشش‌های Ni-W بلوری تک فازه را می‌تواند بهبود دهد، اما بر پوشش‌های آمورف و بلوری دو فازه تأثیری ندارد.
- (۳) افزایش غلظت نانوذرات در حمام سبب افزایش محتوای آن در

## مراجع

- [1] O. Younes and E. Gileadi, "Electroplating of Ni/ alloys," Journal of The Electrochemical Society, vol. 149, no. 2, 2002, Pp. C100, .
- [2] O. Younes-Metzler, L. Zhu, and E. Gileadi, "The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel," Electrochimica Acta, vol. 48, no. 18, 2003, Pp. 2551-2562, .
- [3] M. P. Q. Argañaraz, S. B. Ribotta, M. E. Folquer, L. M. Gassa, G. Benítez, M. E. Vela, and 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, .
- [4] A. Ciubotariu, L. Benea, M. Lakatos-Varsanyi, and V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of  $Al_2O_3$ -Ni nano composite coatings," Electrochimica Acta, vol. 53, no. 13, 2008, Pp. 4557-4563, .
- [5] B. Szczygieł and M. Kołodziej, "Composite Ni/ $Al_2O_3$  coatings and their corrosion resistance," Electrochimica Acta, vol. 50, no. 20, 2005, Pp. 4188-4195, .
- [6] M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhaad, and L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 315, no. 1-3, 2008, Pp. 176-182, .
- [7] P. Bagheri, M. Farzam, A. B. Mousavi, and M. Hosseini, "Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," Surface and Coatings Technology, vol. 204, no. 23, 2010, Pp. 3804-3810, .
- [8] O. A. Leon, M. H. Staia, and H. E. Hintermann, "Deposition of Ni-P-BN (h) composite autocatalytic coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 108-109, 1998, Pp. 461-465, .
- [9] A. Zarebidaki and S.-R. Allahkaram, "Effect of surfactant on the fabrication and characterization of Ni-P-CNT composite coatings," Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, no. 5, 2011, pp. 1836-1840, .

- [10] T. Rabizadeh and S. R. Allahkaram, "Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> particles," *Materials & Design*, vol. 32, no. 1, 2011, Pp. 133–138, .
- [11] M. Srivastava, V. K. W. Grips, and K. S. Rajam, "Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 8, 2007, Pp. 3814–3824, .
- [12] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Letters*, vol. 61, no. 1, 2007, Pp. 67–70, .
- [13] Y. Boonyongmaneerat, K. Saengkiattiyut, S. Saenapitak, and S. Sangsuk, "Effects of WC addition on structure and hardness of electrodeposited Ni-W," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 23, 2009, Pp. 3590–3594, .
- [14] B. Han and X. Lu, "Effect of nano-sized CeF<sub>3</sub> on microstructure, mechanical, high temperature friction and corrosion behavior of Ni-W composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 23, 2009, Pp. 3656–3660, .
- [15] B. Han and X. Lu, "Tribological and anti-corrosion properties of Ni-W-CeO<sub>2</sub> coatings against molten glass," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, 2008, Pp. 3251–3256, .
- [16] K.-H. Hou and Y.-C. Chen, "Preparation and wear resistance of pulse electrodeposited Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, 2011, Pp. 6340–6346, .
- [17] A. Królikowski, E. Płońska, A. Ostrowski, M. Donten, and Z. Stojek, "Effects of compositional and structural features on corrosion behavior of nickel-tungsten alloys," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, no. 2, 2008, Pp. 263–275, .
- [18] H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhazraei, and S. R. Younesi, "Corrosion properties of electrodeposited nanocrystalline and amorphous patterned Ni-W alloy," *Materials & Design*, vol. 30, no. 4, 2009, Pp. 1356–1361, .
- [19] M. D. Obradović, R. M. Stevanović, and a. R. Despić, "Electrochemical deposition of Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolyte," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 552, 2003, Pp. 185–196, .
- [20] S. Yari and C. Dehghanian, "Deposition and characterization of nanocrystalline and amorphous Ni-W coatings with embedded alumina nanoparticles," *Ceramics International*, vol. 39, 2013, Pp. 7759–7766, .
- [21] I. Mizushima, P. T. Tang, and M. A. J. Somers, "Identification of an anomalous phase in Ni-W electrodeposits," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 14, 2008, Pp. 3341–3345, .
- [22] R. Juškėnas, I. Valsiūnas, V. Pakštas, A. Selskis, V. Jasulaitienė, V. Karpavičienė, and V. Kapočius, "XRD, XPS and AFM studies of the unknown phase formed on the surface during electrodeposition of Ni-W alloy," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 3, 2006, Pp. 1435–1442, .
- [23] M. Donten, H. Cesiulis, and Z. Stojek, "Electrodeposition and properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous alloys. A comparative study," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 20, 2000, Pp. 3389–3396, .
- [24] M. Obradovic, J. Stevanovic, A. Despic, R. Stevanovic, and J. Stoch, "Characterization and corrosion properties of electrodeposited Ni-W alloys," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 66, 2001, Pp. 899–912, .