

ترسیب الکتروشیمیایی پوششهای نانوکامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE و بررسی مقاومت به خوردگی آنها در محلول ۳/۵٪ NaCl

میر قاسم حسینی^{۱*}، مهدی عبدالملکی^۲

^۱ اسناد، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^۲ دانشجوی دکتری شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۴/۲۶

چکیده

در این تحقیق پوششهای کامپوزیتی نیکل-مولیبدن-پلی کلرو تری فلئورو اتیلن (Ni-Mo-PCTFE) به صورت پوشش دهی الکتروشیمیایی از یک حمام ستراته در حضور غلظتهای مختلفی از پلی کلرو تری فلئورو اتیلن (PCTFE) بر روی صفحات مس ترسیب، اثر غلظت پلی کلرو تری فلئورو اتیلن (PCTFE) بر روی مقاومت به خوردگی تعیین و مورفولوژی سطح و ترکیب پوششهای کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مطالعه شد. همچنین، مقاومت به خوردگی پوششهای حاصل با استفاده از تکنیک های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان دهنده جابجایی قابل ملاحظه پتانسیل خوردگی در جهت پتانسیلهای نجیب تر، کاهش در دانسیته جریان خوردگی و افزایش در مقاومت انتقال بار با مشارکت PCTFE در زمینه Ni-Mo بود. بیشترین مقدار مقاومت انتقال بار برای پوشش کامپوزیتی ترسیب داده شده از حمام حاوی ۸ g/L PCTFE بدست آمد.

کلمات کلیدی: پوششهای نانو کامپوزیتی، نیکل-مولیبدن-پلی کلرو تری فلئورو اتیلن، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، رفتار خوردگی.

Electrochemical Deposition of Ni-Mo-PCTFE Nanocomposite Coatings and Investigation of their Corrosion Resistance in 3.5 wt. % NaCl Solution

Mir Ghasem Hoesseini^{1*}, Mehdi Abdolmaleki²

¹ Professor of Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University.

² Ph.D Student, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University.

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

Submission: May 11, 2013 Acceptance: July 17, 2013

Abstract

In this research, the Ni-Mo-PCTFE nanocomposite coatings in the presence of various concentrations of PCTFE were prepared on copper sheets by electrodeposition from citrate bath. Effect of PCTFE concentration on the corrosion resistance was determined. Surface morphology and composition of the composite coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDX) measurements. Also, corrosion resistance of coatings was evaluated using open-circuit potential (E_{OCp}) measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization techniques in 3.5 wt.% NaCl solution. The study reveals significant shift in corrosion potential towards the noble direction, decrease in corrosion current density and increase in charge transfer resistance with the incorporation of PCTFE particles in the Ni-Mo matrix. The highest value of charge transfer resistance was obtained for Ni-Mo-PCTFE coating deposited from solution with concentration of 8 g/L PCTFE.

Keywords: Nanocomposite coatings, Ni-Mo-PCTFE, Electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion behavior.

۱- مقدمه

سدیم دودسیل بنزن سولفونات) به عنوان ماده پخش کننده ذرات PCTFE در حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی استفاده شد. همچنین مقاومت به خوردگی پوششهای کامپوزیتی حاصل با استفاده از تکنیکهای پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

تمامی محلولها از آب مقطر دو بار تقطیر شده و مواد شیمیایی مرکب تهیه شدند. پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE بر روی صفحات مسی مانت شده با خلوص ۹۹/۹٪ و با ابعاد $1\text{cm}^2 \times 1\text{cm}^2 \times 0.1\text{cm}^2$ ترسیب داده شدند. پیش از ترسیب، الکترودها با کاغذ سنباده های ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۵۰۰ سنباده زده شدند سپس در محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به مدت ۵ دقیقه چربی گیری شده و در آب مقطر شسته شدند. در ادامه نمونه های چربی گیری شده در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪ حدود ۲ دقیقه اکسید زدایی (اسید شویی) شده، مجدداً در آب مقطر شسته شده، پس از خشک کردن با یک ترازوی آزمایشگاهی با حساسیت ۰/۱ g وزن شده و جهت ترسیب در محلول پوشش دهی قرار داده شدند. ترکیب و شرایط حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی Ni-Mo-PCTFE در جدول ۱ داده شده است.

مورفولوژی سطح و ترکیب درصد عناصر پوششهای کامپوزیتی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبش (SEM) و پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) فیلیپس (Philips) مدل Model XL30 بررسی شد.

آلیاژهای Ni-Mo با خصوصیات نظیر مقاومت به خوردگی و مقاومت حرارتی بالا و فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب نظیر آزاد شدن گاز هیدروژن و اکسیژن شناخته شده اند. آنها همچنین به عنوان پوششهای محافظ برای فلزات و آلیاژهای مختلف در محیطهای خورنده بکار می روند [۱-۵]. تکنیک پوشش دهی الکتروشیمیایی به عنوان یک شاخه مهمی از مهندسی سطح، رشد و توسعه یافته است. اگرچه فلزاتی مانند تنگستن و مولیبدن را نمی توان به تنهایی بر روی یک سطح ترسیب داد اما این فلزات را در حضور عناصری مانند نیکل، آهن و کبالت می توان بر روی یک سطح ترسیب داد البته وجود مواد کمپلکس کننده در حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی نیز لازم است [۶].

در بین فلزات، مولیبدن به خاطر سختی بالا، مقاومت به خوردگی بالا، نقطه ذوب بالا و قیمت نسبتاً پایین اهمیت بیشتری دارد. پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo به خاطر خواص مطلوب و نداشتن اثرات زیست محیطی جایگزین مناسبی برای پوششهای کروم سخت می باشند. اخیراً ذرات جامدی مانند ZrO_2 ، PTFE، SiC و ... در حمامهای پوشش دهی الکتروشیمیایی نیکل-مولیبدن استفاده شده که این ذرات می توانند در شبکه کریستالی این آلیاژها به دام بیفتند و پوششهای کامپوزیتی را ایجاد کنند [۷، ۸].

در کار قبلی برای اولین بار پوششهای نانوکامپوزیتی Ni-P-PCTFE به طریق الکترولس تهیه گردید و مقاومت به خوردگی آنها به طور کامل در محلول ۳/۵٪ NaCl مطالعه شد [۹] و کار حاضر نیز برای اولین بار به تهیه پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در حضور غلظتهای مختلفی از PCTFE و بررسی مقاومت به خوردگی آنها در محلول ۳/۵٪ NaCl می پردازد. در این کار از یک سورفکتانت

جدول ۱: ترکیب شیمیایی و شرایط حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی Ni-Mo-PCTFE

کاتد	آند	i (mA/cm ²)	t (min)	T (°C)	pH	سورفکتانت ت	PCTFE E	سدیم سیترات	آمونیم مولیبدات	نیکل سولفات
مس	پلاتین	۱۵۰	۳۰	۳۰	۹	۰/۸ g/L	-۲۰ g/L	۸۵ g/L	۴۷ g/L	۲۵ g/L

می دهد. یک مکانیسم پنج مرحله ای برای همرسوبی ذرات کامپوزیتی با فلزات پیشنهاد شده است [۱۰]. در مرحله اول، ذرات در بالک محلول، گونه های یونی را جذب می کنند. در مرحله دوم و سوم، ذرات با همرفت و نفوذ، به سمت کاتد منتقل می شوند. در مرحله چهارم، بر روی سطح کاتد جذب شده بطوریکه هنوز توسط ابر یونی احاطه شده اند و در مرحله آخر، ذرات در نتیجه احیای بعضی از کاتیونهای فلزی جذب شده و درون شبکه فلزی جای می گیرند. از این تصاویر به خوبی معلوم است که این پوششها از کلونی های ذرات کروی شکل تشکیل شده اند که شامل چندین ذره کوچکتر با ابعاد نانومتری (تقریباً ۸۰-۴۰ نانومتر) می باشند. فرق بین مورفولوژی سطح پوشش آلیاژی Ni-Mo و کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در این است که اندازه ذرات پوشش آلیاژی بزرگتر و مرز بین دانه ای بیشتری مشاهده می شود. همچنین، در پوشش آلیاژی ترکهایی مشاهده می شود که جز نواقص سطحی بوده، الکترولیت به راحتی از این ترکها عبور کرده و موجب تسریع خوردگی فلز زیر لایه می شود. در مورد پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE می توان مشاهده کرد که سطح پوشش یکنواخت تر، مرز بندی دانه ای کمتر و اندازه ذرات کوچکتر شده و نیز ترکها و نواقص در سطح مشاهده نمی شود. با این اوصاف انتظار می رود که مقاومت به خوردگی برای این پوششها افزایش یابد.

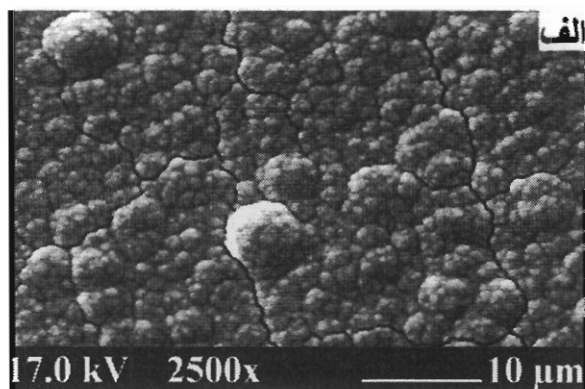
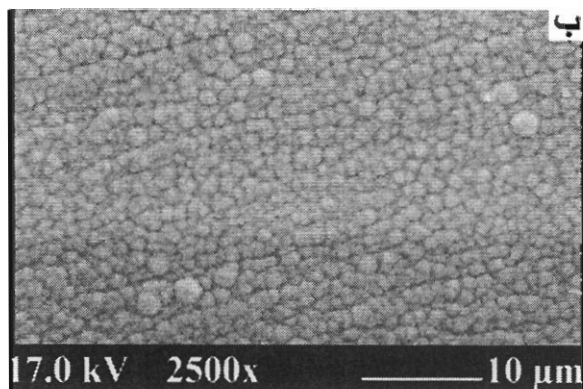
تستهای خوردگی الکتروشیمیایی شامل پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول ۳/۵٪ NaCl توسط یک دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات پیشرفته (مدل EG&G PARSTAT 2263) مجهز به نرم افزار Powersuite انجام گرفت. در این آزمایشات یک توری پلاتینی با سطح هندسی 20 cm^2 به عنوان الکترودمکی استفاده شده و تمامی پتانسیلها نسبت به الکترودم مرجع کالومل (SCE) اندازه گیری شد.

پیش از اندازه گیریهای امپدانس و پلاریزاسیون تافلی، نمونه ها جهت بدست آوردن پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول ۳/۵٪ NaCl غوطه ور شدند. مدت زمان غوطه وری نمونه ها در محلول کلرید سدیم برای تثبیت پتانسیل، ۳۵ min بود. منحی های پلاریزاسیون تافلی در محدوده پتانسیل $0/2\text{ V} \pm$ و با سرعت اسکن $0/2\text{ mV/s}$ ثبت شدند. اندازه گیریهای امپدانس در محدوده فرکانس $100\text{ KHz} - 1\text{ mHz}$ انجام گرفته و داده های EIS بدست آمده با استفاده از نرم افزار ZView (II) آنالیز شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطح و ساختار پوششها

شکل ۱، اختلاف مورفولوژی سطح و ساختار پوشش آلیاژی Ni-Mo و کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE را که از محلولی با غلظت 8 g/L PCTFE ترسیب داده شده است، نشان



شکل ۱: تصاویر SEM پوشش (الف) Ni-Mo و (ب) پوشش کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE ترسیب شده از محلولی با غلظت

8 g/L PCTFE

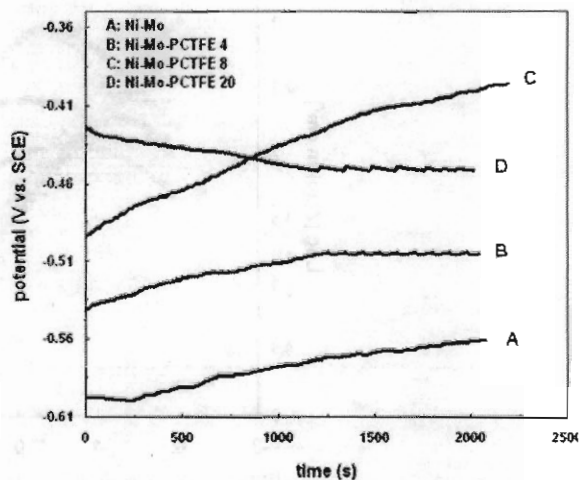
۳-۲- اندازه گیری پتانسیل مدار باز با زمان

مشخص نمی باشند، ولی در نمودارهای فاز شکستگی مربوط به هر لوپ، به صورت تغییر فاز مشخص شده است که در واقع وجود دو لوپ خازنی را در نمودارهای نایکویست تأیید می کند. این دو لوپ خازنی در واقع وجود یک لایه سطحی و یک انتقال بار در سطح مشترک لایه سطحی (پوشش) و فلز را نشان می دهد. به طور کلی در این نمودارها دو ثابت زمانی ($\tau=RC$) مشاهده می شود. ثابت زمانی در فرکانسهای بالا مربوط به پوشش و در فرکانسهای پایین مربوط به لایه دوگانه است. علت این پدیده مربوط به رابطه معکوس بین ظرفیت خازن با ضخامت ($d=1/C$) و همچنین رابطه عکس بین فرکانس ماکزیمم (ω_{max}) و ثابت زمانی ($\tau=RC$) می باشد ($\omega_{max}=1/RC$). با توجه به اینکه ضخامت لایه دوگانه کوچکتر از پوشش است، می توان نتیجه گرفت که لوپ خازنی در فرکانسهای بالا مربوط به پوشش و لوپ خازنی در فرکانسهای پایین مربوط به لایه دوگانه است. شکل ۵، یک مدل فیزیکی به همراه مدار معادل پیشنهاد شده که بیشترین تطابق را با نتایج تجربی دارد. در این مدار معادل، مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_1 و CPE_1 به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت مربوط به رشد لایه سطحی (پوشش)، CPE_2 و R_2 عنصر فاز ثابت (خازن لایه دوگانه) و مقاومت انتقال بار در سطح مشترک فلز با لایه سطحی (پوشش) می باشد. مقدار امپدانس CPE با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۱۱ و ۱۲]:

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^p} \quad (1)$$

در این معادله، ω : فرکانس زاویه ای؛ T ظرفیت خازن و p : ضریب غیر یکنواختی سطح را نشان می دهد.

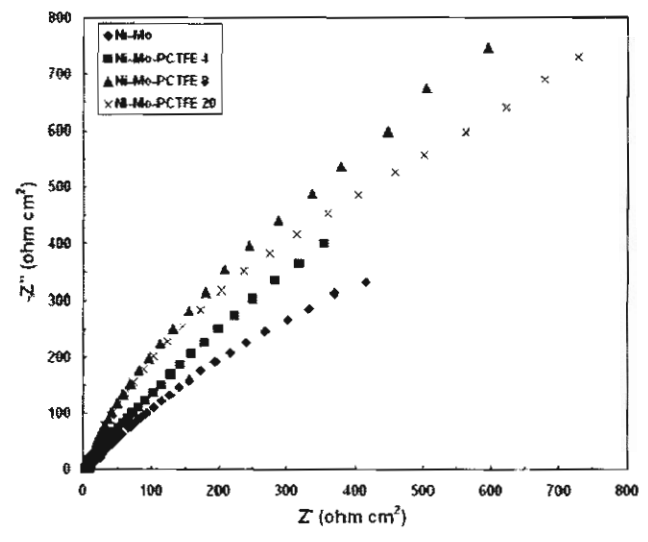
شکل ۲، تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان را برای پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود؛ با افزایش PCTFE، شیفت E_{OCP} به سمت مقادیر مثبت تر پیش رفته که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیتهای حاصل در مقایسه با پوشش Ni-Mo خالص است. همچنین کامپوزیتهای حاصل در مدت زمان کمتری به پتانسیل پایداری رسیدند. مقدار E_{OCP} برای کامپوزیتی که از حمام شامل ۸ g/L PCTFE ترسیب داده شده بود از همه مثبتتر است که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش در مقایسه با پوششهای دیگر است (-0.465 V vs. SCE).



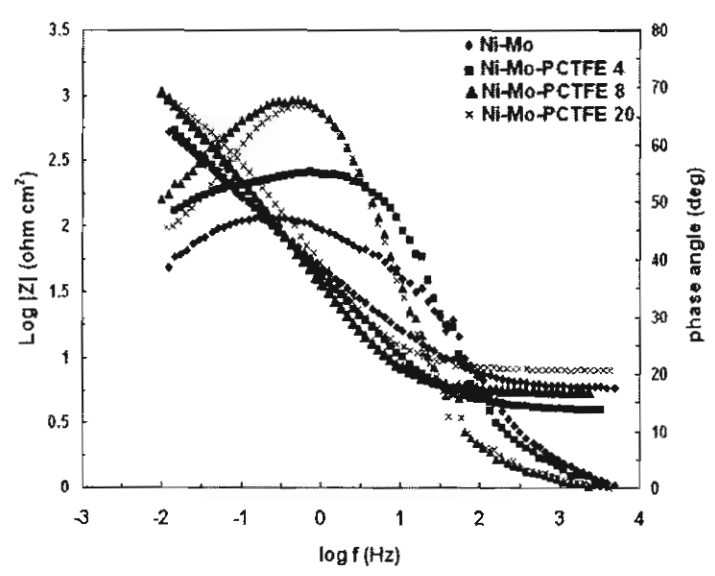
شکل ۲: منحنیهای پتانسیل مدار باز با زمان پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl

۳-۳- اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی

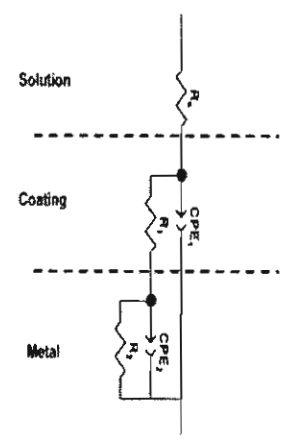
شکلهای ۳ و ۴ به ترتیب نمودارهای نایکویست و بد-فاز پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE را در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان می دهد. نمودارهای نایکویست از دو لوپ خازنی تشکیل شده که در هم فرو رفته اند و زیاد



شکل ۳: دیاگرامهای نایکوئیست پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl



شکل ۴: منحنیهای بد- فاز پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl



شکل ۵: مدل فیزیکی و مدار معادل الکتریکی برای پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE

جدول ۲: مقادیر عناصر مدار معادل بعد از فیت کردن داده های امپدانس برای پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl

Element	PCTFE (0 g/L)	PCTFE (4 g/L)	PCTFE (8 g/L)	PCTFE (20 g/L)
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	5.83	4.2	5.43	8.1
$CPE_{1-T} (F \text{ cm}^2)$	0.00031	0.004816	0.0065	0.0043
CPE_{1-P}	0.725	0.77	0.826	0.803
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	29	76.31	535.4	314.7
$CPE_{2-T} (F \text{ cm}^2)$	0.005	0.00395	0.0142	0.0106
CPE_{2-P}	0.57	0.46	0.193	0.801
$R_2 (\Omega \text{ cm}^2)$	1516	2610	3650	3200
Error (%)	2	1.91	3.56	2.58

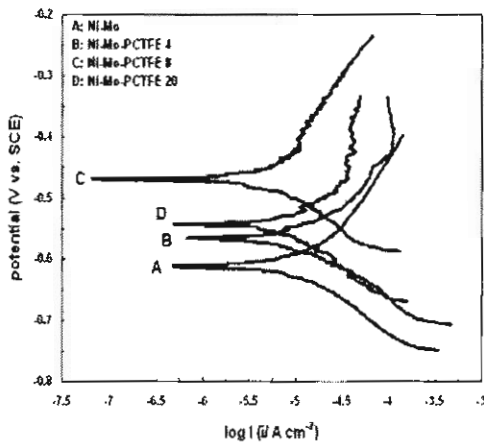
مقاومت به خوردگی در غلظتهای بیشتر از ۸ گرم بر لیتر بدلیل تنشهای ایجاد شده در ساختار پوشش در نتیجه افزایش PCTFE در آن است. بنابراین غلظت ذرات کامپوزیتی در محلول پوشش دهی برای ایجاد یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت و مقاوم در برابر خوردگی باید بهینه شود. در این کار، غلظت PCTFE ۸ g/L، غلظت بهینه محلول پوشش دهی الکتروشیمیایی است زیرا بیشترین مقدار CPE_{1-P} (۰/۸۲۶) و بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش کامپوزیتی ترسیب داده شده از این غلظت است (3650 ohm cm^2).

ردیف آخر جدول ۲، درصد خطای داده های تجربی با نتایج حاصل از فیت کردن نمودارها را نشان می دهد که کمتر از ۴٪ می باشد و این امر صحت مدار معادل و میزان انطباق بالای داده های تجربی با تئوری را نشان می دهد.

۳-۴- اندازه گیری پلاریزاسیون تافلی

در شکل ۶، منحنی های پلاریزاسیون تافلی پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl نشان داده شده است. همچنین مقادیر دانسیته جریان (i_{corr}) و پتانسیل خوردگی (E_{corr}) نمونه ها در جدول ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت PCTFE پتانسیل خوردگی (E_{corr}) پوششهای کامپوزیتی در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-Mo نجیبتر، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) این پوششها کمتر و در نتیجه مقاومت به خوردگی آنها بیشتر شده است. در این شکل، کمترین دانسیته

در جدول ۲، مقادیر عناصر مدار معادل بدست آمده از فیت کردن نمودارها نشان داده شده است. از روی مقادیر بدست آمده برای CPE_{1-P} ، لزوم استفاده از CPE به جای خازن معلوم می شود. همچنین، در غلظت ۸ گرم بر لیتر PCTFE، CPE_{1-P} بیشترین مقدار را داشته که نشان دهنده صاف بودن سطح پوششهای ترسیب داده شده در این غلظت است. بطور کلی هرچه مقدار CPE_{1-P} به یک نزدیکتر باشد، میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده ال عمل می کند. ملاحظه نمودارهای نایکویست و داده های جدول، بیانگر این مطلب است که با افزایش غلظت PCTFE از ۰ به ۸ گرم بر لیتر در حمام پوشش دهی الکتروشیمیایی، مقاومت انتقال بار افزایش یافته و افزایش بیشتر از این مقدار، کاهش شدیدی را در مقاومت انتقال بار ایجاد می کند. دو دلیل برای افزایش مقاومت به خوردگی پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-Mo خالص می توان پیشنهاد داد. دلیل اول این است که همرسوبی ذرات PCTFE، پوششی یکنواخت و متراکمی را ایجاد می نماید بطوریکه ترکها و خلل و فرج پوشش بسیار ناچیز بوده و الکترولیت نمی تواند از پوشش عبور کرده و خوردگی فلز زیر لایه را تسریع کند. دلیل دوم این است که چون PCTFE یک ذره غیر قطبی است پس وجود این ذرات در پوشش موجب می شود که سطح فعال فلزی کمتری در اختیار محلول خورنده قرار گیرد و در نتیجه مقاومت به خوردگی کامپوزیت افزایش یابد. احتمالاً کاهش



شکل ۶: منحنی های پلاریزاسیون تافلی پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE در محلول ۳/۵٪ NaCl

جریان خوردگی و بیشترین مقاومت خوردگی مربوط به پوشش ترسیب داده شده از محلول حاوی PCTFE ۸ g/L می باشد ($2/2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). با توجه به نتایج حاصل، حضور ذرات PCTFE در پوشش، موجب صاف و یکنواخت تر شدن پوشش شده و لذا کانال های نفوذ یون خورنده کاهش و انحلال پوشش کمتر شده است. در نتیجه مقاومت به خوردگی آنها در مقایسه با پوشش آلیاژی خالص Ni-Mo افزایش یافته است. نتایج اندازه گیریهای پلاریزاسیون تافلی، نتایج مطالعات OCP و EIS را تأیید می کند.

جدول ۳: مقادیر پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی بدست آمده از منحنی های پلاریزاسیون تافلی

نمونه	E_{corr} (mV vs. SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ni-Mo	-۶۰۴	۱۶/۹۸
Ni-Mo-PCTFE 4	-۵۶۲	۱۲/۰۲
Ni-Mo-PCTFE 8	-۴۶۵	۲/۲
Ni-Mo-PCTFE 20	-۵۳۳	۱۰/۱۴

۴- نتیجه گیری

۴) اندازه گیری های EIS نشان داد که نمودار های نایکویست از دو ثابت زمانی تشکیل شده اند که وجود یک لایه سطحی و یک انتقال بار در سطح مشترک لایه سطحی (پوشش) و فلز را نشان داد. در منحنیهای نایکویست ابتدا مقاومت به خوردگی پوششهای آلیاژی با افزایش غلظت PCTFE تا ۸ g/L افزایش و بعد از آن کاهش یافت. این تغییرات به ترکیب درصد عناصر در پوششهای آلیاژی (ساختار پوشش) و زبری یا صافی سطح پوشش ها بستگی دارد. نتایج منحنی های پلاریزاسیون تافلی نیز کمترین جریان خوردگی را برای پوششهای کامپوزیتی نشان داده و نتایج مطالعات OCP و EIS را تأیید کرد.

۱) در این پروژه برای اولین بار پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE از یک حمام سیترا نه و در حضور غلظتهای مختلفی از PCTFE سنتز شد و مطالعات خوردگی آنها در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی گردید.

۲) مقایسه مورفولوژی پوشش آلیاژی Ni-Mo با پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE نشان داد که پوششهای کامپوزیتی Ni-Mo-PCTFE صافتر، یکنواخت تر و فاقد عیوب سطحی هستند. به عبارتی وجود PCTFE در پوشش موجب بهبود ساختار پوشش شده است.

۳) نتایج پتانسیل مدار باز نشان داد که به علت پایداری بالای پوششهای کامپوزیتی، E_{OCP} برای این پوششها به سمت مقادیر مثبت تر جابجا شد.

مراجع

1. E. Beltowska-Lehman, E. Chassaing, Electrochemical investigation of the Ni-Cu-Mo electrodeposition system, *Journal Applied Electrochemistry*, Vol. 27, No. 5, 1997, Pp. 568-572
2. Y. Zeng, S.W. Yao, X.Q. Cao, X.H. Huang, Z.Y. Zhong, H.T. Guo, Electrodeposition mechanism of Ni-Mo-P alloy in the solution of ammoniac citrate, *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 15, No. 3, 1997, Pp. 193-200
3. L.Y. Wang, J.P. Tu, W.X. Chen, Friction and wear behavior of electroless Ni-based. CNT composite coatings, *Wear*, Vol. 254, No. 12, 2003, Pp. 1289-1293
4. M. Popczyk, J. Niedbala, A. Budniok, E. Lagiewka, 4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium, Mechanisms of Corrosion Prevention Proceedings, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 13-17 June (2004) 202.
5. J.M. Jakšić, M.V. Vojnovic, N.V. Krstajic, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 45, No. 25-26, 2000, Pp. 4151-4158
6. E. Chassaing, K. Vu Quang, Variation des tensions internes et de l'épaisseur de fissuration des revêtements électrolytiques Ni-Mo avec les conditions expérimentales, *Electrodeposition and Surface Treatment*, Vol. 2, No. 2, 1974, Pp. 65-73
7. B. Jiang, B.S. Xu, S.Y. Dong, Y. Yi, P.D. Ding, Contact fatigue behavior of nano-ZrO₂/Ni coating prepared by electro-brush plating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 3, 2007, Pp. 447-452
8. Y.S. Huang, X.T. Zeng, I. Annergren, Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, No. 2-3, 2003, Pp. 207-211
9. 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, 25, 2012, Pp. 4546-4552
10. Z. Guo, X. Zhu, D. Zhai, X. Yang, Electrodeposition of Ni-W Amorphous Alloy and Ni-W-SiC Composite Deposits, *Journal of Material Science and Technology*, Vol. 16, No. 3, 2000, Pp. 323-326
11. W.S. Tait, *An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists*, Pair O Docs Publications, Racine, WI, 1994, p. 79.
12. I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, in: J.R. Macdonald (Ed.), *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987, p. 27.