

رفتار خوردگی و اثر پارامترهای حمام پوشش‌دهی بر نرخ نشست پوشش‌های آلیاژی سه‌تایی Ni-Co-P

سیما امانیان^۱، سعیدرضا اله کرم^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد متالورژی، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران

* نویسنده مسئول: akaram@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۰/۰۰ تاریخ پذیرش: .../.../...

چکیده:

پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر از دیرباز مقبولیت گسترده‌ای در صنایع گوناگون داشته‌اند. با گذشت زمان افزودن عنصر آلیاژی و تولید آلیاژهای سه‌تایی به منظور بهبود خواص پوشش‌های مذکور و انتخاب جزء سوم به نقش آن در کیفیت نهایی پوشش وابسته شده است. در این بین عنصر کبالت به دلیل ویژگی‌هایی از جمله سختی، خواص مغناطیسی، مقاومت به خوردگی و سایش به عنوان عنصر اضافه شونده به پوشش‌های الکترولس Ni-P مورد توجه قرار گرفته است. بر همین اساس در این تحقیق اعمال پوشش الکترولس سه‌تایی نیکل-کبالت-فسفر بر زیرلایه فولادی از جنس St37 هدف قرار گرفت. پس از اعمال پوشش‌ها سیکل عملیات حرارتی در 400°C به مدت یک ساعت انجام شد. به منظور بررسی خواص، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی این پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز عنصری (EDS) تعیین شد. اثر پارامترهای حمام از جمله pH، غلظت عامل احیاکننده و درصد کبالت بر نرخ نشست پوشش‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که pH=۹ مناسب‌ترین مقدار pH بوده و افزایش غلظت عامل احیاکننده و کاهش غلظت کبالت منجر به افزایش نرخ نشست می‌شود. همچنین مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها توسط آزمون‌های پلاریزاسیون و امپدانس اندازه‌گیری و اثر عنصر اضافه شونده Co در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های Ni-P تایید شد.

کلمات کلیدی: الکترولس نیکل، کبالت، نرخ نشست، خوردگی.

Corrosion behavior and effect of bath parameters on plating rate of electroless Ni-Co-P ternary alloy coatings

Sima Amanian¹, Saeed Reza Allahkaram^{2*}

¹ MSc Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran

² Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, University College of Engineering, University of Tehran

* Corresponding Author: : akaram@ut.ac.ir

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

Abstract:

Electroless Ni-P coatings have found a variety of applications due to their unique properties. For improvement of the electroless nickel-phosphorous binary coatings qualities, addition of a third element is being developed. Meanwhile, Cobalt as an effective element in improving the coatings characteristics such as corrosion and wear resistance, hardness, electromagnetic properties, etc., has attracted attentions of many researchers. In this study, applying the electroless Ni-Co-P alloy deposit on St37 substrate was considered and the achieved coating was heat treated at 400 oC for 1 hour. Influence of bath parameters such as pH, concentration of cobalt sulphate and reducing agent on plating rate was investigated. Morphology and composition of the coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS). Corrosion behavior of the binary and ternary alloy deposits were characterized using potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirming the effect of cobalt addition on improvement of the coatings corrosion resistance.

Keywords: electroless nickel, cobalt, plating rate, corrosion behavior.

۱- مقدمه:

حمام و ... بستگی دارد [۹]. در سال‌های اخیر، آبکاری الکترولس به دلیل کاربردهای آن در زمینه‌های مهندسی [۱۰]، علم سطح [۱۱]، تکنولوژی جداسازی و خالص‌سازی [۱۲] و مانند این‌ها توجه زیادی را به خود معطوف کرده است.

از زمان ترسیب الکترولس در ۱۹۴۶ توسط برنر و ریدل، پروسه به منظور برآوردن نیازهای چالش برانگیز انواع کاربردهای صنعتی، اصلاحات متعددی را تجربه کرده است. توسعه رسوبات آلیاژی چندتایی الکترولس نیکل موثرترین روش برای اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی رسوبات آلیاژی دو تایی Ni-P در نظر گرفته شده است [۱۳]. خواص پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر با افزودن کبالت، مس یا تنگستن به سیستم دو تایی بهبود می‌یابد [۱۴-۱۶]. به همین منظور در این تحقیق اعمال پوشش الکترولس سه‌تایی Ni-Co-P و بررسی اثر پارامترهای مختلف بر نرخ نشست پوشش در نظر گرفته شد. همچنین بررسی رفتار خوردگی پوشش Ni-Co-P و مقایسه آن با پوشش Ni-P هدف قرار گرفته و نقش عنصر کبالت در مقاومت خوردگی پوشش تعیین شد.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق زیرلایه از جنس فولاد St37 مورد استفاده قرار گرفت. پیش از اعمال پوشش آماده‌سازی سطحی روی نمونه‌ها انجام شد. به این ترتیب که ابتدا نمونه‌ها توسط سمباده‌زنی تا شماره ۱۰۰۰ پرداخت شدند. سپس به مدت ۵ دقیقه استون شویی در دستگاه التراسونیک انجام گرفت. پس از آن نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰°C در محلول تجاری چربی گیر قلیا شویی شدند. در نهایت در محلول ۲۰٪ اسید کلریدریک به مدت ۲۰ ثانیه اسید شویی شده و در حمام پوشش‌دهی قرار گرفتند. حمام مورد استفاده در این تحقیق حمام پایه سولفات‌تایی بوده که اجزا آن در جدول ۱ آورده شده است. در این حمام سولفات نیکل و کبالت به ترتیب به عنوان منبع یون نیکل و کبالت، تری سدیم سترات به عنوان عامل کمپلکس کننده، سدیم هیپوفسفات به عنوان احیا کننده و آمونیوم کلرید به عنوان بافر کننده استفاده شد. pH حمام پوشش‌دهی در مقدار ۹ و دما در ۸۰±۵°C تنظیم شد. به منظور مقایسه خواص خوردگی، پوشش الکترولس دو تایی نیکل-فسفر نیز اعمال گردید که اجزا حمام آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی حمام

غلظت (g/L) (حمام Ni-P)	غلظت (g/L) (حمام Ni-P-Co)	اجزا حمام
۲۰	۲۰	سولفات نیکل ۶ آب
-	۵-۲۵	سولفات کبالت ۷ آب
۲۰	۵-۲۵	سدیم هیپوفسفات یک آب
۴۰	۴۵	تری سدیم سترات ۲ آب
۲۰	۲۰	آمونیم کلرید

خواص سطح مانند مقاومت به سایش، مقاومت به رفتگی، سختی و مقاومت به خوردگی می‌تواند با استفاده از اکسیداسیون داخلی، ترسیب شیمیایی بخار، ترسیب فیزیکی بخار، آبکاری الکتریکی و روش‌های دیگر می‌تواند بهبود یابد. اخیراً توجه بیشتری به پروسه‌های ترسیب فلز با استفاده از محلول‌های آبی معطوف شده است. ترسیب فلز با استفاده از محلول‌های آبی می‌تواند به دو دسته ترسیب الکتریکی و الکترولس تقسیم شود. ترسیب الکترولس به دلیل سادگی و امکان‌پذیری بر روش‌های دیگر ارجح است. در پروسه ترسیب الکترولس فلز، به منظور ترسیب ماده روی زیرلایه تامین جریان خارجی مورد نیاز نیست. آبکاری الکترولس یک پروسه خودکاتالیزوری (Autocatalytic) بوده که زیرلایه زمان غوطه‌ور شدن در محلول الکترولس که حمام نامیده می‌شود یک پتانسیل ایجاد می‌کند. به دلیل پتانسیل ایجاد شده هر دو یون‌های مثبت و منفی به سمت سطح زیرلایه جذب می‌شوند و از طریق پروسه انتقال بار انرژی خود را آزاد می‌کنند. دما مکانیزم واکنش را آغاز کرده که پروسه یونیزاسیون در محلول و پروسه انتقال بار از محلول به زیرلایه را کنترل می‌کند. علاوه بر این زیرلایه پیش از غوطه‌ور شدن در حمام الکترولس فعال شده و به منظور آغاز پروسه انتقال بار حساس شده است [۱]. حمام الکترولس به طور معمول از یک محلول آبی حاوی یون‌های فلزی، عامل کمپلکس کننده، عامل کاهنده و عامل پایدار کننده تشکیل می‌شود که در محدوده مشخصی از غلظت یون فلزی، دما و pH عمل می‌کند [۲].

روش الکترولس تولید لایه‌های نازک از فلزات خالص، آلیاژها یا کامپوزیت‌ها با ضخامت و ترکیب یکنواخت را ممکن می‌سازد. از بین فلزات متنوع ترسیب شده با روش الکترولس، در ۵۰ سال اخیر نیکل اهمیت گسترده‌ای در بسیاری از کاربردهای تجاری یافته است [۳]. رسوبات الکترولس نیکل به عنوان یک دسته کاربردی پوشش‌ها که عمدتاً خواص عملکرد سطحی انواع زیر لایه‌ها را بهبود می‌بخشند، طبقه‌بندی شده‌اند. پوشش‌های الکترولس نیکل-فسفر به دلیل ویژگی‌های ممتازی همچون سختی و مقاومت به سایش و خوردگی بسیار خوب در صنایع گوناگون مانند هوافضا، خودروسازی، شیمیایی و الکتریکی کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند [۴-۶]. مزایای عمده پوشش‌های الکترولس نیکل شامل تشکیل رسوب یکنواخت روی سطوح پیچیده، ترسیب مستقیم بر سطوح نارسانای فعال شده و تشکیل رسوبات غیرمغناطیسی با تنش درونی اندک می‌باشد [۷، ۸]. اغلب فیلم‌های الکترولس نیکل که به صورت تجاری استفاده شده‌اند از محلول‌های فرمول‌بندی شده با هیپوفسفات به عنوان عامل کاهنده ترسیب شده‌اند. نرخ ترسیب، خواص قطعات پوشش داده شده و رفتار ساختاری رسوبات عمدتاً به اجزا و شرایط حمام پوشش‌دهی مانند نوع و غلظت عامل کاهنده، pH، دمای

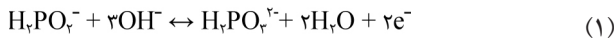
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی و ترکیب پوشش

شکل ۱ تصویر SEM از سطح پوشش Ni-Co-P ترسیب شده با ترکیبات جدول ۱ با غلظت ۵ g/L سولفات کبالت و ۲۵ g/L سدیم هیپوفسفات پس از ۲ ساعت پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مورفولوژی پوشش شامل کولونی‌هایی است که در سرتاسر سطح توزیع شده‌اند. نتایج حاصل از آنالیز EDS پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P نیز در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول مشاهده می‌شود که با افزودن کبالت به حمام درصد فسفر پوشش اندکی افزایش یافته است.

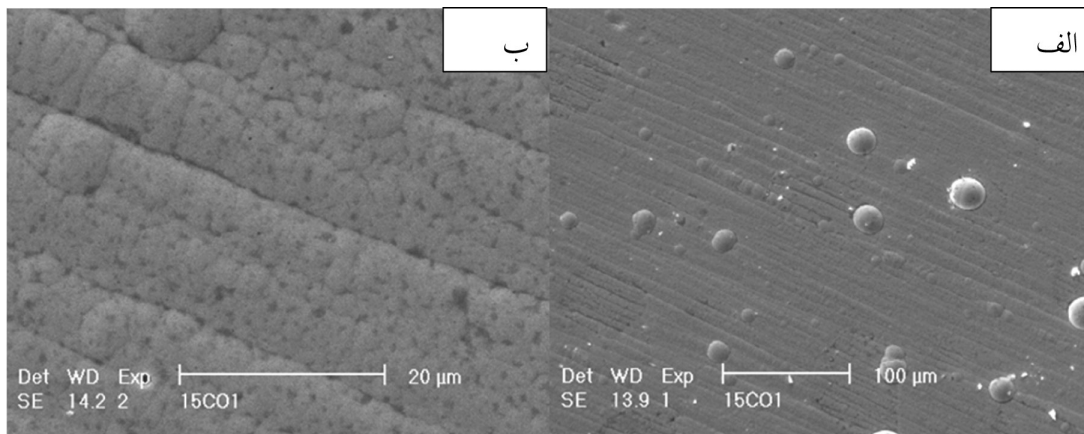
۳-۲- اثر پارامترهای حمام بر نرخ نشست پوشش

اثر پارامترهای حمام بر نرخ نشست پوشش‌های الکتروکلس Ni-Co-P به عنوان تابعی از pH حمام پوشش‌دهی، غلظت سولفات کبالت و غلظت سدیم هیپوفسفات به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۴ آورده شده است. چنانچه در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش pH حمام نرخ نشست ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با توجه به استفاده از سدیم هیپوفسفات به عنوان عامل کاهنده، واکنش اکسیداسیون یون هیپوفسفات تامین‌کننده الکترون مورد نیاز برای فرایند کاهش یون‌های فلزی می‌باشد. در محیط‌های قلیایی این واکنش مانند واکنش ۱ رخ می‌دهد:



با توجه به واکنش ۱، با افزایش pH نرخ اکسیداسیون هیپوفسفات افزایش پیدا کرده و در نتیجه نرخ نشست افزایش می‌یابد. این در

پس از بدست آوردن پوشش بهینه، عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°C به مدت یک ساعت در کوره الکتریکی تحت خلا انجام گرفت. مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزعنصری (EDS) تعیین شد. به منظور بررسی اثر pH، غلظت عنصر کبالت و غلظت عامل احیاکننده در حمام بر نرخ نشست با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها در هر مرحله پنج گام برای هر یک در نظر گرفته شد و نرخ محاسبه گردید. جهت بررسی اثر pH، از غلظت‌های حمام جدول ۱ استفاده شده و pH در بازه ۷ تا ۱۱ تغییر داده شد. تنظیم pH حمام با استفاده از اسید هیدروکلریک رقیق و هیدروکسید سدیم انجام گرفت. اثر عنصر کبالت با افزودن غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ g/L سولفات کبالت به حمام تحقیق شد. برای بررسی غلظت عامل احیاکننده بر نرخ نشست پوشش نیز سدیم هیپوفسفات با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ g/L به حمام پوشش‌دهی اضافه شد. نتایج بدست آمده در نمودار نرخ نشست بر حسب هر یک از موارد ترسیم گردید. بعلاوه رفتار خوردگی پوشش‌ها توسط آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات EG&G مدل ۲۷۳A پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵ wt.% بررسی شد. آزمایش‌ها در سل خوردگی استاندارد با سیستم سه الکترودی متشکل از الکتروکد پلاتینی به عنوان الکتروکد کمکی و الکتروکد مرجع Ag/AgCl انجام گرفت. پلاریزاسیون با سرعت اسکن ۱mV/S انجام شد. آزمون‌های EIS در محدوده فرکانس بین ۰/۰۱ تا ۱۰۰۰۰۰ هرترز انجام و نتایج حاصل توسط نرم‌افزار Zview2 تحلیل شد.

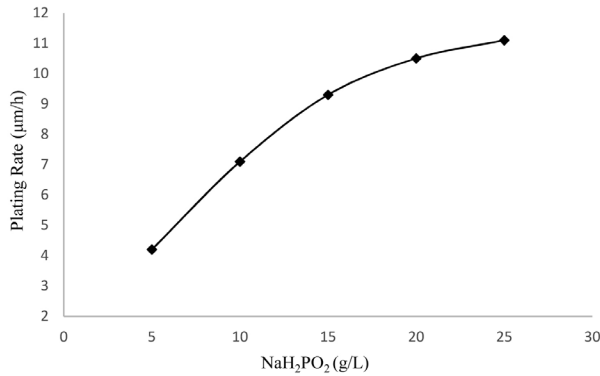


شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش Ni-Co-P با دو بزرگنمایی الف) ۲۰۰x و ب) ۱۶۰۰x.

جدول ۲- آنالیز EDS پوشش Ni-Co-P

P (wt.%)	Co (wt.%)	Ni (wt.%)	پوشش
۸/۷۸	—	۹۱/۲۲	Ni-P
۹/۱۴	۱۸/۷۸	۷۲/۰۸	Ni-Co-P

شکل ۴ نرخ نشست پوشش بر حسب غلظت سدیم هیوفسفیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشهود است، با افزایش غلظت سدیم هیوفسفیت نرخ افزایش می‌یابد.



شکل ۴- نرخ نشست بر حسب غلظت سدیم هیوفسفیت (ترکیب حمام مطابق با جدول ۱ با ۵g/L سولفات کبالت و تنظیم pH در مقدار ۹).

با توجه به نقش عامل کاهنده در تامین الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش کاتیون‌های فلزی، با افزایش غلظت سدیم هیوفسفیت، الکترون‌های در دسترس افزایش پیدا کرده و نرخ نشست بیشتر می‌شود. هرچند به دلیل محدود شدن نرخ در دسترس بودن کاتیون‌های فلزی توسط عامل کمپلکس کننده، این افزایش به صورت خطی نیست.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی پوششها به روش پلاریزاسیون و طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی

منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه و پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P در شکل ۵ نشان داده شده است. پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و جریان خوردگی (i_{corr}) با استفاده از برون‌یابی تافل از منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آمده‌اند. برای محاسبه‌ی مقاومت پلاریزاسیون از رابطه ۱ استفاده شده است.

$$R_p = b_a \cdot b_c / (2.303 \cdot (i_{corr})(b_a + b_c)) \quad (1)$$

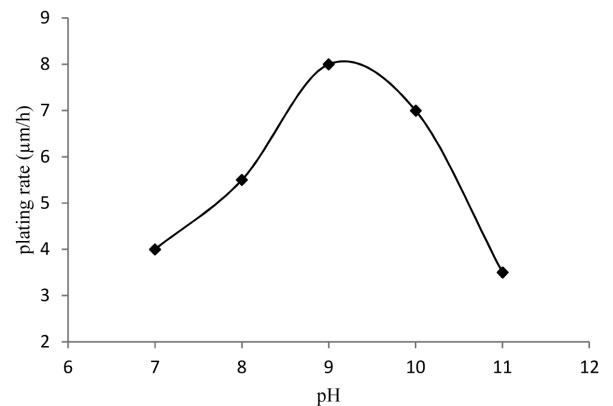
درصد تخلخل پوشش‌ها نیز از رابطه ۲ محاسبه شده:

$$\% \text{ porosity} = R_{ps} / R_p \times 10^{-(\Delta E / b_a)} \quad (2)$$

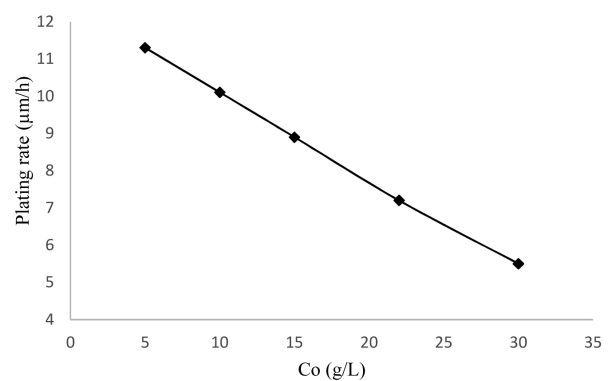
که در آن R_p و R_{ps} به ترتیب نشان‌دهنده‌ی مقاومت پلاریزاسیون پوشش و زمینه و ΔE تغییرات پتانسیل خوردگی پوشش نسبت به زمینه می‌باشد [۱۹]. پارامترهای خوردگی و مقادیر محاسبه شده‌ی مقاومت پلاریزاسیون و درصد تخلخل دو پوشش Ni-Co-P و Ni-P در جدول ۳ آورده شده است.

چنانچه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، E_{corr} برای پوشش‌ها مثبت‌تر از فولاد St37 بوده و i_{corr} نیز کاهش یافته است. به طور کلی

حالی است که روند افزایش نرخ پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه متوقف شده و در مقادیر بالاتر pH کاهش می‌یابد. علت این امر به ناپایداری حمام در pH های بالاتر، به خصوص بالاتر از ۱۱ که هیدروکسیدهای نیکل و کبالت تشکیل می‌شوند، نسبت داده شده است [۱۷]. در نتیجه $pH = 9$ بالاترین نرخ نشست را تضمین می‌کند. اثر غلظت سولفات کبالت در حمام بر نرخ نشست در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با افزایش غلظت سولفات کبالت در حمام و ثابت نگه داشتن غلظت سولفات نیکل، نرخ نشست کاهش می‌یابد. کاهش نرخ می‌تواند به فعالیت بالاتر نیکل نسبت به کبالت مرتبط شود. ماتسوبارا (Matsubara) و همکارانش همچنین کاهش در نرخ نشست با افزایش مقدار کبالت در حمام را گزارش کرده‌اند. آلبرت (Albert) و همکارانش پیشنهاد داده‌اند که کبالت یک اکسید پایدار با اکسیژن حل شده تشکیل می‌دهد که غلظت مؤثر یون کبالت را در محلول کاهش می‌دهد. آن‌ها همچنین گزارش کرده‌اند که ترسیب الکتروکلس کبالت تحت کنترل نفوذ است [۱۸]. احتمالاً مجموع این عوامل نرخ ترسیب پوشش را کاهش می‌دهند.



شکل ۵- نرخ نشست پوشش بر حسب pH حمام (ترکیب حمام مطابق با جدول ۱ با ۵g/L سولفات کبالت و ۲۵g/L سدیم هیوفسفیت).



شکل ۶- نرخ نشست بر حسب غلظت سولفات کبالت در حمام (ترکیب حمام مطابق با جدول ۱ با ۲۵g/L سدیم هیوفسفیت و تنظیم pH در مقدار ۹).

پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P مرتبط شود. شکل ۶ منحنی‌های نایکویست بدست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای دو پوشش Ni-P و Ni-Co-P نشان می‌دهد. با توجه به نمودارها برای هر نمونه یک نیم‌دایره مشهود است که نشان‌دهنده وجود یک ثابت زمانی می‌باشد. قطر نیم‌دایره نیز معیاری از مقاومت پلاریزاسیون است.

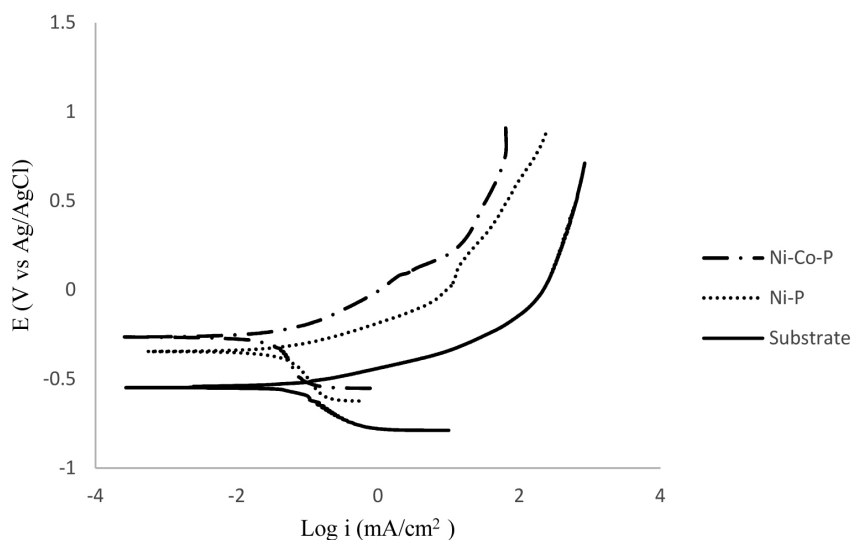
به منظور شبیه‌سازی فرآیند خوردگی در این تست از مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷ استفاده شده است. در مدار شکل ۷، R_p مقاومت محلول، R_s مقاومت پلاریزاسیون و CPE عنصر فاز- ثابت است. به دلیل اینکه نیم‌دایره‌های نمودار نایکویست نیم‌دایره‌های کاملی نیستند، نمی‌توان رفتار ظرفیتی سیستم را توسط خازن توجه کرد و به این ترتیب از عنصر فاز- ثابت در مدار معادل استفاده می‌شود. برای محاسبه ظرفیت واقعی پوشش‌ها با استفاده از

$$C = \frac{A}{R} \left(\frac{R}{T} \right)^{1/2} \quad (3)$$

که در آن T همان CPE-T و P همان CPE-P می‌باشد. پارامترهای خوردگی بدست آمده از آزمون امپدانس در جدول ۴ آورده شده است.

تمام پوشش‌های پایه Ni-P مقاومت به خوردگی مطلوبی دارند. دلیل این امر به وجود اتم‌های فسفر در ساختار پوشش مربوط می‌شود. در واقع با قرار گرفتن پوشش در معرض محیط خورنده و انحلال نیکل، سطح غنی از اتم‌های فسفر شده که در واکنش با مولکول‌های آب یک لایه جذبی از آنیون‌های هیپوفسفات تشکیل می‌دهند [۲۰]. این لایه به عنوان محافظ عمل کرده و از رسیدن مولکول‌های آب به سطح پوشش و هیدراته کردن نیکل و انحلال بیشتر آن جلوگیری می‌کند [۲۱].

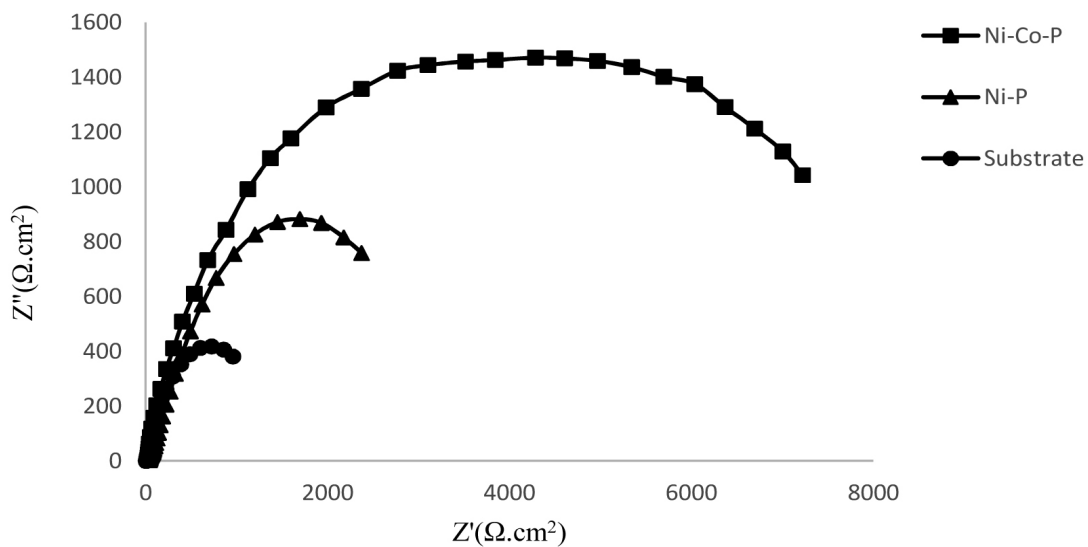
با توجه به جدول ۳ مشاهده می‌شود که پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و جریان خوردگی کم‌تری داشته و مقاومت پلاریزاسیون آن بالاتر است. نتایج بدست آمده بیان‌کننده پایین‌تر بودن درصد تخلخل پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P می‌باشد. در حقیقت با افزودن کبالت به پوشش Ni-P در محدوده استفاده شده در این تحقیق، تخلخل پوشش کاهش یافته و طبیعتاً مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، نتایج آنالیز EDS نشان‌دهنده بیش‌تر بودن درصد فسفر در پوشش سه‌تایی می‌باشد. با در نظر گرفتن نقش فسفر در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، روند مشاهده شده می‌تواند به بالاتر بودن درصد فسفر در



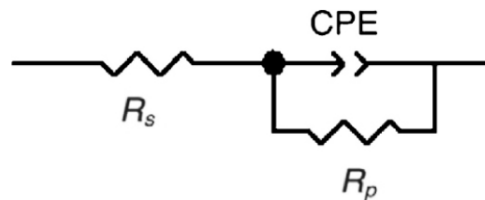
شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون زیرلایه و دو پوشش Ni-P و Ni-Co-P (پس از ۲ ساعت پوشش‌دهی در حمام الکترولیس مطابق جدول ۱ با ترکیبات ۱۵g/L سولفات کبالت، ۲۵g/L سدیم هیپوفسفات و pH = ۹) در محیط ۳/۵ wt.% NaCl.

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی آزمون پلاریزاسیون پوشش‌های Ni-P و Ni-Co-P در محیط ۳/۵ wt.% NaCl.

	(mV) E_{corr}	($\mu A/cm^2$) i_{corr}	(ohm.cm ²) R_p	(%) Porosity
St37	-۵۴۶	۳۵	۵۰۸	-
Ni-P	-۳۳۳	۲۶	۷۸۰	۰/۰۲
Ni-Co-P	-۲۶۳	۱۲	۱۵۱۰	۰/۰۰۳



شکل ۶- منحنی‌های نایکوویست زیرلایه و پوشش‌های Ni-Co-P و Ni-P در محیط ۳/۵ wt.% NaCl.



شکل ۷- مدار معادل الکتریکی پوشش‌های Ni-Co-P و Ni-P.

جدول ۴- پارامترهای مدار معادل الکتریکی پوشش‌های Ni-Co-P و Ni-P در محیط ۳/۵ wt.% NaCl.

	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE-T ($f.cm^{-2}$)	CPE-P	C(f)
Ni-P	۳۸۵۶	$۴/۷۴۲۱۸ \times 10^{-۴}$	۰/۵۲۹۵	$۸۱۰/۷۵ \times 10^{-۶}$
Ni-Co-P	۷۸۴۳	$۱/۸۱۴۴ \times 10^{-۵}$	۰/۶۱۵۲	$۵/۳۵۸۹ \times 10^{-۶}$

می‌باشد. مقادیر کم‌تر نرخ نشست پایین و مقادیر بیش‌تر ترسیب هیدروکسیدهای فلزی و ناپایداری حمام را نتیجه می‌دهد.

• با افزایش غلظت عامل احیاکننده و کاهش غلظت سولفات کبالت نرخ نشست افزایش می‌یابد.

• با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، افزودن عنصر کبالت به پوشش Ni-P منجر به کاهش تخلخل پوشش و افزایش مقاومت پلاریزاسیون شده و به این ترتیب مقاومت به خوردگی را بیشتر از پوشش Ni-P افزایش می‌دهد.

• با توجه به نقش فسفر در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های پایه نیکل - فسفر، بهتر بودن مقاومت به خوردگی پوشش سه‌تایی می‌تواند به بالاتر بودن درصد فسفر آن مرتبط باشد.

با مقایسه‌ی مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (R_p) و ظرفیت پوشش‌ها مشاهده می‌شود که پوشش Ni-Co-P نسبت به پوشش Ni-P مقاومت بالاتر و ظرفیت پایین‌تری دارد. از آنجا که ظرفیت واقعی پوشش‌ها معیاری از میزان تخلخل پوشش است، نتایج بدست آمده نشان‌دهنده‌ی کاهش تخلخل پوشش در اثر افزودن عنصر کبالت می‌باشد. بنابراین، مشابه با آنچه از آزمون پلاریزاسیون نتیجه‌گیری شد، وجود عنصر کبالت در پوشش Ni-P تخلخل پوشش را کاهش داده و مقاومت پلاریزاسیون آن را افزایش می‌دهد و سبب بهبود مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌شود.

نتیجه‌گیری

از آزمون‌های انجام شده موارد زیر استنتاج می‌شود:

• بهترین مقدار pH برای ترسیب پوشش Ni-Co-P، pH=۹ است.

مراجع

- [1] B. Oraon, G. Majumdar, and B. Ghosh, "Parametric optimization and prediction of electroless Ni-B deposition", *Materials & Design*, 28(7), 2007, Pp. 2138-3147.
- [2] R. Taheri, I.N.A. Oguocha, and S. Yannacopoulos, "The tribological characteristics of electroless NiP coatings", *Wear*, 249(5-6) 2001, Pp. 389-396.
- [3] E. Rudnik, K. Kokoszka, and J. Lapsa, "Comparative studies on the electroless deposition of Ni-P, Co-P and their composites with SiC particles", *Surface and Coatings Technology*,. 202(12), 2008, Pp. 2584-2590.
- [4] R.C. Agarwala, and V. Agarwala, "Electroless alloy/composite coatings: A review", *Sadhana*,. 28(3-4) 2003, Pp. 475-493.
- [5] S. Ranganatha, T. Venkatesha, and K. Vathsala, "Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO₂ composite coatings and their properties", *Applied Surface Science*, 256(24), 2010, Pp. 7377-7383.
- [6] M. Novak, D. Vojtech, and T. Vitu, "Influence of heat treatment on tribological properties of electroless Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ coatings on Al-Si casting alloy", *Applied Surface Science*, 256(9) 2010, Pp. 2956-2960.
- [7] W. Riedel, "Electroless nickel plating", 1991: ASM International.
- [8] X.-C. Wang, W.-B. Cai, W.-J. Wang, H.-T. Liu, and Z.-Z. Yu, "Effects of ligands on electroless Ni-P alloy plating from alkaline citrate-ammonia solution", *Surface and Coatings Technology*, 168(2), 2003, Pp.300-306.
- [9] B.S. Choudhury, S. Datta, R. Sen, B. Oraon, and G. Majumdar, "Parametric optimization of electroless Ni-P coating using weighted principal component analysis (WPCA) and Taguchi method", *International Journal of Applied Engineering Research*, 2010 5(4) Pp.601-618.
- [10] W.C. Wang, R. H. Vora, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Electroless plating of copper on fluorinated polyimide films modified by surface graft copolymerization with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine", *Polymer Engineering & Science*, 44(2), 2004, Pp. 362-375.
- [11] S.C. Domenech, E. Lima Jr, V. Drago, J. C. De Lima, N. G. Borges Jr, A. O. V. Avila, and V. Soldi, "Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films", *Applied Surface Science*, 220(1-4), 2003, Pp. 238-250.
- [12] T.-C. Huang, M.-C. Wei, and H.-I. Chen, "Preparation of hydrogen-permselective palladium-silver alloy composite membranes by electroless co-deposition", *Separation and Purification Technology*, 32(1-3): 2003, Pp.239-245.
- [13] Y. Huang, K. Shi, Z. Liao, Y. Wang, L. Wang, and F. Zhu, "Studies of electroless Ni-Co-P ternary alloy on glass fibers", *Materials letters*, 2007. 61(8), Pp.1742-1746.
- [14] H. Ashassi-Sorkhabi, H. Dolati, N. Parvini-Ahmadi, and J. Manzoori, "Electroless deposition of Ni-Cu-P alloy and study of the influences of some parameters on the properties of deposits", *Applied surface science*, 185(3): 2002, Pp. 155-160.
- [15] Y. Gao, Z.J. Zheng, M. Zhu, and CP. Luo, "Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures", *Materials Science and Engineering: A*, 381(1): 2004, Pp. 98-103.
- [16] T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephan, and S. Guruskanthan, "Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: preparation and characteristics", *Surface and Coatings Technology*, 179(1): 2004, Pp. 56-62.
- [17] A.A. Aal, A. Shaaban, and Z.A. Hamid, "Nanocrystalline soft ferromagnetic Ni-Co-P thin film on Al alloy by low temperature electroless deposition", *Applied Surface Science*,. 254(7): 2008, Pp.1966-1971.
- [18] A. Ahmad, KM. Ghauri, AA. Noshahi, and JPG. Farr, "Influence of heat treatment on the autocatalytic ni-p and ni-co-p deposits", 2013.
- [۱۹] م. احتشام‌زاده، مقدمه‌ای بر کاربرد طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی در مطالعه خوردگی. انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان. چاپ اول، کرمان، ایران. ۱۳۸۵.
- [20] H. Ashassi-Sorkhabi, and S.H. Rafizadeh, "Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits", *Surface and Coatings Technology*, 176(3), 2004, Pp. 318-326.
- [21] J. Flis, and D. Duquette, "Effect of phosphorus on anodic dissolution and passivation of nickel in near-neutral solutions", *Corrosion*, 41(12), 1985, Pp. 700-706.
- [22] M.E. Orazem, and B. Tribollet, "Electrochemical impedance spectroscopy", John Wiley & Sons, 48, 2011.