

## بررسی مقاومت به خوردگی رسوب الکتریکی نانو ساختار نیکل - کبالت

مهدی کاظمی خالدی<sup>۱</sup>، احمد علی آماده<sup>۲</sup> و هادی مرادی<sup>۳\*</sup>

### چکیده

در این پژوهش پوشش نانوکریستالی نیکل - کبالت از حمام واتس به وسیله‌ی جریان پالسی رسوب داده شد. پوشش دهی در چگالی جریان‌های ۲ و ۴ و ۶ آمپر بر دسی متر مربع و در بسامدها و زمان‌های روشنایی متفاوت در حمام‌های حاوی ۰/۵، ۱ و ۳ گرم بر لیتر ساخارین انجام شد. ریخت شناسی، تجزیه‌ی شیمیایی و کریستالوگرافی پوشش به ترتیب به وسیله‌ی میکروسکپ الکترونی روبشی و تجزیه‌ی EDS بررسی شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل انجام شده در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم نشان داد که با افزایش میزان کبالت پوشش در اندازه‌ی دانه ثابت، اگرچه پتانسیل خوردگی کمی به سمت مقادیر منفی‌تر متمایل شده، ولی شدت خوردگی کاهش یافت که این مسئله به دلیل فعال‌تر بودن کبالت نسبت به نیکل می‌باشد. نرخ خوردگی با کاهش اندازه‌ی دانه افزایش یافت و پتانسیل خوردگی با کاهش اندازه‌ی دانه به سمت مقادیر مثبت‌تر میل نمود.

**واژه‌های کلیدی:** نیکل - کبالت، نرخ خوردگی، پتانسیل خوردگی، پوشش نانو ساختار، اندازه‌ی دانه.

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشکده‌ی مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

۲- دانشیار، دانشکده‌ی مهندسی مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران.

۳- کارشناس ارشد مهندسی مواد، پژوهشکده‌ی علوم و فناوری مهم.

\*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: [moradi.hadi@gmail.com](mailto:moradi.hadi@gmail.com)

## پیشگفتار

روی هم رفته، آلیاژهای نیکل و کبالت مقاومت به سایش، مقاومت در برابر خوردگی و سختی بالایی دارند که باعث اهمیت زیاد این آلیاژها بویژه به روش آبکاری می‌شود [۱ و ۲]. پوشش رسوب الکتریکی آلیاژی دوتایی نیکل-کبالت به علت ویژگی‌های منحصر به فردش مانند ویژگی‌های مغناطیسی مناسب، هدایت حرارتی بالا، مقاومت سایشی خوب و فعالیت الکتروکاتالیتیکی مناسب به عنوان یک ماده‌ی مهندسی مهم در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. پوشش‌های رسوب الکتریکی نیکل-کبالت مقاومت به خوردگی داغ زیادی دارند و به عنوان ابزاری مهم برای تولید پایه‌ی فلزی برای کامپوزیت با خواص ویژه توسعه یافته‌اند. کاربردهای این آلیاژ در وسایل مغناطیسی گوناگون، بویژه روی ریزسامانه‌ها برای تولید سنسورها، القاگرها و... است.

هم‌رسوبی کاندی نیکل و کبالت به وسیله‌ی کلرید، سولفات، سولفات - کلرید و سولفامات انجام می‌شود، البته به همراه یا بدون افزودن ترکیبات کمپلکس‌کننده مانند پیروفسفات یا سیترات نیز می‌تواند باشد. نشان داده شده است که افزایش یون کلرید از پسیو شدن آند جلوگیری کرده و تجزیه‌ی آن را تسریع می‌کند. اسید بوریک کاملاً نقش زمینه‌ی بافری را اجرا می‌کند و ساختارین به عنوان کاهش دهنده‌ی تنش داخلی در رسوب بکار می‌رود [۳].

پژوهش‌ها نشان داده که پوشش‌های نانوکریستالی دارای مقاومت به خوردگی حفره‌ای قابل توجهی نسبت به پوشش‌های معمولی نیکل می‌باشند. تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه‌ی تولید و بررسی ویژگی‌های رسوب الکتریکی نیکل نانوکریستالی انجام شده است، اما داده‌های محدودی در مورد پوشش نیکل - کبالت نانوکریستالی و مطالعه‌ی رفتار خوردگی این پوشش‌ها وجود دارد [۴] و هنوز مطالبی ناشناخته در مورد این پوشش وجود دارد. در این پژوهش، تاثیر خوردگی پوشش‌های نانو ساختاری نیکل-کبالت تولید شده به روش آبکاری الکتریکی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## روش پژوهش

حمام مورد استفاده در این بررسی حمام واتس بود که با استفاده از مواد آزمایشگاهی Merck تهیه گردید. ترکیب الکترولیت بکار رفته در آبکاری نیکل در جدول ۱ آورده شده است که مقادیر گوناگونی از سولفات کبالت به آن افزوده گردید. بمنظور افزایش pH هیدروکسید سدیم و برای کاهش آن اسید هیدروکلریک بکار برده شد. اندازه‌ی pH به وسیله‌ی pH متر دیجیتالی کنترل و روی مقدار ۴/۵ نگاه داشته شد. هم‌چنین دمای حمام در حین آبکاری به وسیله‌ی دماسنج، در دمای ۴۵°C کنترل گردید.

بمنظور بررسی رفتار خوردگی پوشش نانوکریستالی نیکل-کبالت و تاثیر ساختارین، چگالی جریان پوشش‌دهی، درصد کبالت و ... بر آن از آزمون پلاریزاسیون تافل در محلول ۳/۵٪ وزنی کلرید سدیم استفاده شد. آزمون پلاریزاسیون تافل با نرخ روبش ۲ mV/S در دامنه‌ی پتانسیل از -۳۰۰ mV تا +۱۰۰۰ نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد، برای این کار از سل سه الکترودی با الکتروود مرجع کالومل اشباع، یک الکتروود شمارنده (پلاتین) و الکتروود کاری که همان نمونه‌ی مورد آزمایش بود، استفاده شد.

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تافل نمونه‌ها پس از حدود ۱ ساعت ماندگاری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم و رسیدن پتانسیل مدار باز به حالت پایدار، مورد بررسی قرار گرفت.

## نتایج و بحث

## تاثیر میزان کبالت بر مقاومت به خوردگی

جهت بررسی تاثیر میزان کبالت درون پوشش، تعدادی نمونه دارای اندازه‌ی دانه‌های بسیار نزدیک که دارای درصد وزنی کبالت متفاوت بودند، بکار گرفته شدند. همان گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، با افزایش درصد کبالت، پوشش در اندازه‌ی دانه ثابت، پتانسیل خوردگی پوشش به سمت مقادیر منفی‌تر متمایل شده است. در شکل ۲ نیز مشهود است که با افزایش میزان کبالت در پوشش، شدت خوردگی نیز افزایش یافته است. این مسئله به دلیل فعال تر بودن کبالت نسبت به نیکل می‌باشد.

میکرو کریستالی مقاومتی بیش تر در برابر خوردگی بین دانه‌ای از خود نشان می‌دهند.

بر اساس مسایل مطرح شده در بالا و بررسی پتانسیل خوردگی و نرخ خوردگی در شکل‌های ۷ و ۸، نتایج آزمون پلاریزاسیون تافل نشان می‌دهد که نرخ خوردگی با کاهش اندازه‌ی دانه افزایش و پتانسیل خوردگی با کاهش اندازه‌ی دانه به سمت مقادیر مثبت تر متمایل می‌شود. تغییر پتانسیل جریان صفر به طرف نجیب شدن به همراه کاهش اندازه‌ی دانه، به اصلاح فرایندهای واکنش کاتدی (کاهش هیدروژن) مرتبط شده است.

### بررسی ریخت شناسی سطوح خورده شده

پس از انجام آزمایش، در اثر تحمیل نمونه‌ها در پتانسیل‌های بالای خوردگی و ورود به منطقه ترانس پسیو، آثاری از حفره مشاهده شده و خوردگی حفره‌ای در نمونه‌ها ظاهر گشت. این پدیده در اثر حضور یون کلر در محیط نیز تشدید می‌شود. شکل ۹ تصویر میکروسکوپی الکترونی یکی از حفرات تشکیل شده را روی نمونه پس از آزمایش پلاریزاسیون تافل نشان می‌دهد. تصاویر SEM تهیه شده از سطح پوشش پس از آزمون پلاریزاسیون تافل حفره‌دار شدن در سطح پوشش در نتیجه‌ی قرار گرفتن در پتانسیل حفره دار شدن را به خوبی نشان می‌دهند.

علت بهبود مقاومت به حفره دار شدن و رویین شدن با کاهش اندازه‌ی دانه در حد نانومتر به یکنواختی توزیع نواقص در فیلم پسیو و در نتیجه ساختار یکنواخت تر فیلم اکسیدی نسبت داده شده است. تجمع یون‌های مهاجم هم چون یون‌های کلرید در چنین نواقص باریکی دشوارتر است و در نتیجه در مقایسه با موادی که نواقص عمیق‌تری دارند، نیروی محرکه لازم برای نفوذ در فیلم اکسیدی بیش تر است [۶].

همان گونه که در شکل ۹ مشهود است، سطوح دارای یک خوردگی یکنواخت با حفره‌های ریز در نقاط گوناگون هستند.

### نتیجه‌گیری

(۱) افزایش درصد کبالت پوشش در اندازه‌ی دانه ثابت، پتانسیل خوردگی پوشش به سمت مقادیر منفی‌تر متمایل

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد کبالت پوشش تغییر چندانی در پتانسیل خوردگی پوشش‌ها مشاهده نمی‌شود. این امر را می‌توان در اثر بسیار نزدیک بودن پتانسیل الکتروشیمیایی دوفلز نیکل و کبالت دانست. این مطلب در مقایسه منحنی پلاریزاسیون (شاخه آندی) نمونه‌های ذکر شده به وضوح در شکل‌های ۳ و ۴ مشهود است.

### تأثیر اندازه‌ی دانه بر مقاومت به خوردگی

پتانسیل جریان صفر، دانسیته‌ی جریان پسیو و پتانسیل شکست عموماً با کاهش اندازه‌ی دانه افزایش می‌یابد. این مطلب مشخص شده است که عیوبی نظیر نابه‌جایی بر سینتیک تشکیل هیدروژن تأثیر می‌گذارد. بنابراین، کاتالیز کردن فرآیند کاهش هیدروژن به وسیله‌ی جایگزینی تعدادی از عیوب کریستالی (مثل مرز دانه‌ها) در سطح الکتروشیمیایی، مقدار پتانسیل جریان صفر را به طرف نجیب شدن میل می‌دهد. همان‌گونه که جمعی از اتم‌های جایگزین در ناحیه‌ی دورن کریستالی نیکل نانوکریستالی قرار می‌گیرد، ممکن است تغییر مثبتی در Zcp در نتیجه‌ی تغییر در فرآیندهای کاهش هیدروژن رخ دهد [۵]. مشاهده شده است که پتانسیل خوردگی نمونه‌های نانو کریستالی،  $+200\text{mV}$  مثبت‌تر از نمونه‌ی میکرو کریستالی است که علت این امر، تسریع واکنش احیاء هیدروژن است. افزایش پتانسیل باعث کاهش تمایل به خوردگی می‌شود [۵]. جهت بررسی تأثیر اندازه‌ی دانه بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های آلیاژی نیکل - کبالت، نمونه‌هایی دارای درصد کبالت‌های نزدیک به هم و اندازه‌ی دانه‌های متفاوت انتخاب گردیدند و منحنی پلاریزاسیون آن‌ها (شکل‌های ۵ و ۶) مورد بررسی قرار گرفت.

بر اساس اصل خوردگی گالوانیک، باید از نسبت سطح کاتد به آند بزرگ اجتناب کرد زیرا خوردگی ترجیحی در آند در مناطق کوچکی متمرکز می‌شود که همین امر موجب انحلال موضعی سریع در آند می‌شود. این امر اغلب در پلی کریستال‌ها قابل مشاهده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مواد نانوکریستالی در مقایسه با مواد

3- Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. second edition, University of California at Los Angeles, 1994 .

4- S. H. Kim., Corrosion properties of Nanocrystalline Ni and Co electrodeposits. PhD Thesis, University of Toronto. 2004.

5- C. Lupi., and D. Pilon., Electrode position of Ni-Co alloys: The Effect of Process Parameters on Energy Consumption. Mineral Engineering. 14:1403-1410. 2001.

6- R. Orinakova., and A. Turonova., Recent Developments in the Electrodeposition of Nickel and Some Nickel-Based Alloys. Journal of Applied Electrochemistry. 36:957-972. 2006.

شده است. با افزایش میزان کبالت در پوشش، شدت خوردگی نیز افزایش یافته است.

۲) نرخ خوردگی با کاهش اندازه‌ی دانه افزایش یافت و پتانسیل خوردگی با کاهش اندازه‌ی دانه به سمت مقادیر مثبت‌تر میل نمود.

### منابع

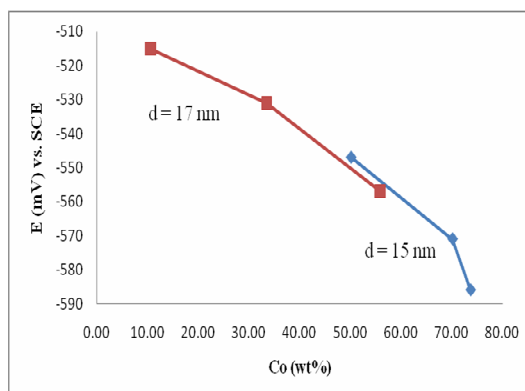
1- G. Qiao., T. Jing., N. Wang., Y. Gao., X. Zhao., J. Zhou., and W. Wang., High-Speed Jet Electro Deposition and Microstructure of Nanocrystalline Ni-Co alloys. Electrochimica Acta. 51:85-92. 2005.

2- A. Karimpor., Mechanical Properties of Bulk Nanocrystalline Hexagonal Cobalt Electrodeposits. M.S. Thrsis, Toronto University, Department of Materials Science and Engineering. 2001.

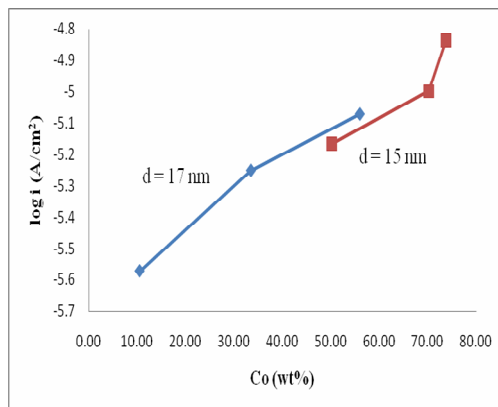
### پیوست‌ها

جدول ۱- ترکیب اصلی الکترولیت مورد استفاده در آبکاری نیکل.

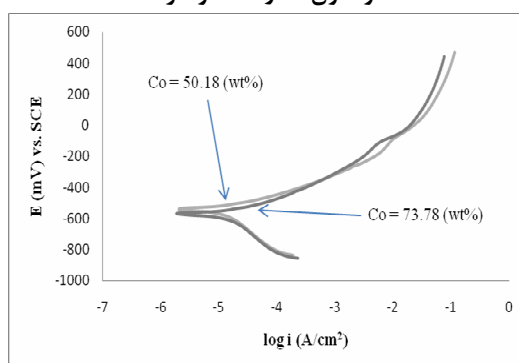
ترکیب	NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O (g/l)	NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (g/l)	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> (g/l)
مقدار	۳۰۰	۴۵	۴۵



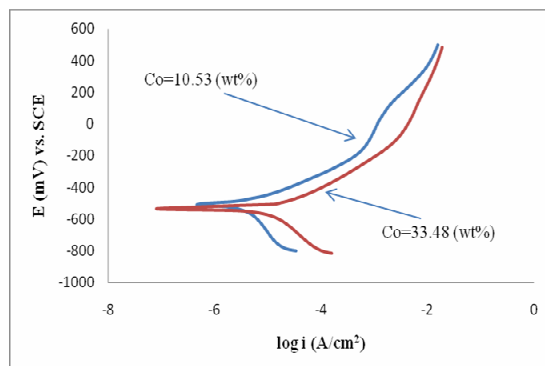
شکل ۱- رابطه‌ی بین درصد وزنی کبالت درون پوشش آلیاژی نیکل - کبالت و پتانسیل خوردگی بر حسب الکتروود کالومل، در اندازه‌ی دانه‌های گوناگون ۱۵ و ۱۷ نانومتر.



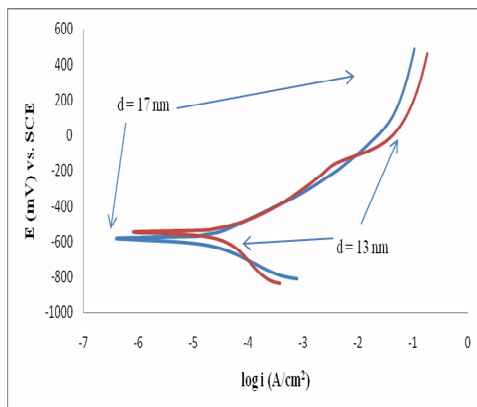
شکل ۲- رابطه‌ی بین درصد وزنی کبالت درون پوشش آلیاژی نیکل - کبالت و شدت جریان خوردگی در اندازه‌ی دانه‌های گوناگون ۱۵ و ۱۷ نانومتر.



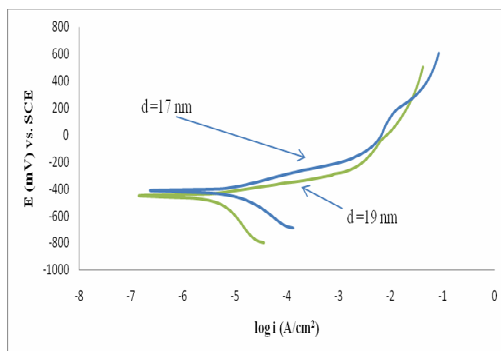
شکل ۳- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های آلیاژی نیکل - کبالت دارای میانگین اندازه‌ی دانه‌ی ۱۵ نانومتر و درصد کبالت‌های متفاوت.



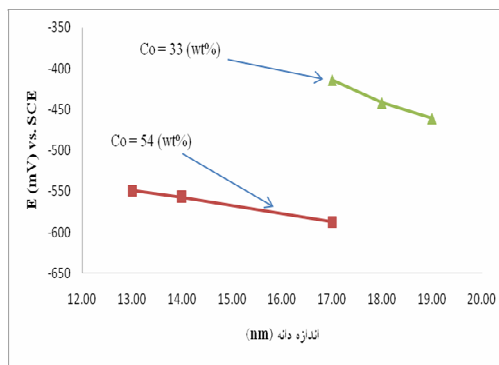
شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های آلیاژی نیکل - کبالت دارای میانگین اندازه‌ی دانه‌ی ۱۷ نانومتر و درصد کبالت‌های متفاوت.



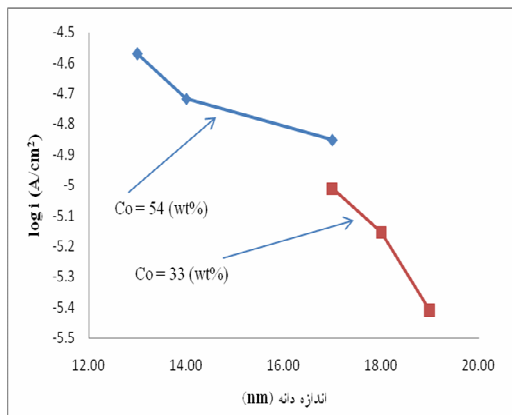
شکل ۵- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های آلیاژی نیکل - کبالت دارای میانگین ۵۴ درصد وزنی کبالت و اندازه‌ی دانه‌های متفاوت.



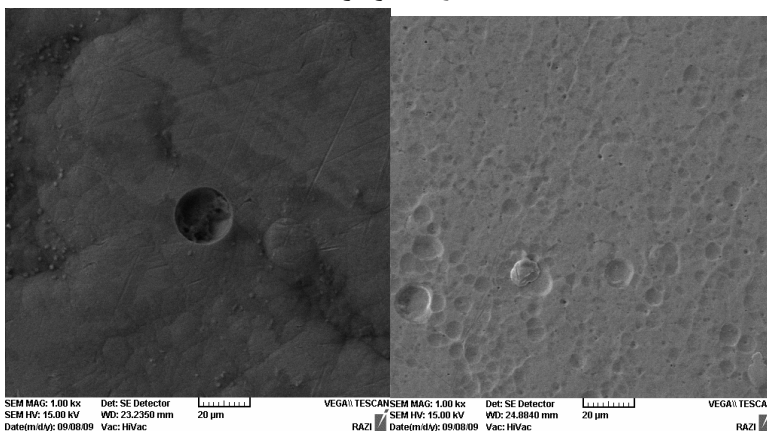
شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌های آلیاژی نیکل - کبالت دارای میانگین ۳۳ درصد وزنی کبالت و اندازه‌های متفاوت.



شکل ۷- رابطه‌ی بین اندازه‌ی دانه‌ی پوشش آلیاژی نیکل - کبالت و پتانسیل خوردگی بر حسب الکتروود کالومل، در اندازه‌ی دانه‌های گوناگون ۱۷ و ۱۵ نانومتر.



شکل ۸- رابطه‌ی بین اندازه‌ی دانه‌ی پوشش آلیاژی نیکل - کبالت و شدت جریان خوردگی در اندازه‌ی دانه‌های گوناگون ۱۵ و ۱۷ نانومتر.



شکل ۹- تصویر SEM سطوح خورده شده پوشش‌های نیکل-کبالت آبکاری شده پس از آزمون پلاریزاسیون تافل، پس از ۱ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد کلرید سدیم (a) نمونه دارای اندازه‌ی دانه‌ی ۲۰ نانومتر و ۲۸/۴۴ درصد وزنی کبالت درون پوشش (حمام آبکاری دارای ۰/۵ گرم بر لیتر ساخارین)؛ (b) نمونه دارای اندازه‌ی دانه‌ی ۱۷ نانومتر و ۳۳/۴۸ درصد وزنی کبالت درون پوشش (حمام آبکاری دارای ۰/۵ گرم بر لیتر ساخارین).