

## تأثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش

کامپوزیتی  $Ni-P-TiO_2-ZrO_2$ 

حسین خداوردی لو، هادی ابراهیمی فر\*

بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

\* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

## چکیده:

پوشش‌های کامپوزیتی با زمینه نیکل و ذرات تقویت کننده سرامیکی توانایی بالایی در بهبود خواص سطح مانند افزایش مقاومت به خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P به همراه ذرات سرامیکی  $ZrO_2$  و  $TiO_2$  بر روی زیرلایه‌ی فولادی AISI 316 بوسیله آبکاری با روش جریان مستقیم نشست داده شد و تأثیر دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و  $50 \text{ mA/cm}^2$  بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی میکروساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی  $NaCl$  ۳/۵٪ استفاده شد. نتایج SEM و آنالیز EDX نشان داد که پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  بیشترین پیوستگی را داشته و بالاترین مقدار نشست ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم مربوط به این دانسیته جریان است. همچنین نتایج پلاریزاسیون نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  ( $R_p=12.3030 \text{ M}\Omega$ ) بیشتر از پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان‌های ۲۰ ( $R_p=12.1950 \text{ K}\Omega$ )، ۳۰ ( $R_p=22.2710 \text{ K}\Omega$ ) و  $50 \text{ mA/cm}^2$  ( $R_p=8.34020 \text{ K}\Omega$ ) است. در دانسیته جریان‌های کمتر و بیشتر از  $40 \text{ mA/cm}^2$  پوشش پیوسته و یکنواخت نبود.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

## کلید واژه:

پوشش کامپوزیتی، زیرکونیا، تیتانیا، میکروساختار، پلاریزاسیون

مقاومت در برابر خوردگی، اکسیداسیون، سایش و... بر روی سطوح اعمال می‌شود و هزینه تولید قطعات را با توجه به عمر نهایی آنها کاهش می‌دهد. یکی از روش‌های تولید پوشش‌های کامپوزیتی استفاده از روش آبکاری الکتریکی است. آبکاری الکتریکی فرآیندی است که در آن با استفاده از جریان الکتریکی لایه نازکی از یک فلز روی سطح فلزی

## ۱- مقدمه

از فولاد در تمام صنایع به صورت گوناگون استفاده می‌شود و طول عمر واحدهای صنعتی تا حد زیادی به خواص این فولادها بستگی دارد. پوشش دادن از روش‌های تکمیلی سطح است که به منظورهای مختلفی از جمله بهبود



کامل برطرف شود [۶ و ۷]. حساسیت ریزساختار و خواص نهایی پوشش به پارامترهای زیادی وابسته است. عواملی از جمله میزان غلظت ذرات در حمام آبکاری، دانسیته جریان اعمالی و pH محلول آبکاری بر روی مقدار نشست ذرات در پوشش، مورفولوژی و خواص مکانیکی پوشش تاثیر می‌گذارند [۸ و ۹]. پوشش‌های Ni-P برای چندین دهه با توجه به خواص منحصربه‌فرد خود از قبیل استحکام بالا، مقاومت به سایش خوب، مقاومت برابر خوردگی مطلوب و خواص مغناطیسی خاص مورد بررسی قرار گرفته و به طور گسترده در دستگاه‌های الکترونیکی استفاده می‌شوند [۱۰ و ۱۱].

اخیرا زیرکونیا و تیتانیا نیز به عنوان یک ماده‌ی سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چقرمگی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲۰-۱۲]. مطالعه‌ای که توسط گی و همکارانش در مورد رفتار تریبولوژیکی پوشش نیکل فسفر-زیرکونیا انجام گرفت کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل فسفر-زیرکونیا نسبت به پوشش نیکل-فسفر و بهبود رفتار تریبولوژیکی پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد [۲۱]. همچنین هم‌رسوبی ذرات زیرکونیا مطابق با گزارش سانگ موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل فسفر شده است [۲۲].

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم روی فولاد زنگ نزن آستینیتی کم کربن اعمال گردید و تاثیر دانسیته جریان‌های مختلف بر روی میکروساختار و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

دیگر رسوب داده می‌شود. جریان الکتریکی و عوامل احیا کننده که در این فرآیند مصرف می‌شوند ارزان هستند. این امر توجیه اقتصادی خوبی برای توسعه این روش دارد. آبکاری الکتریکی یکی از تکنیک‌های مقرون به صرفه و عملی برای تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی است. آبکاری الکتریکی یک راه نسبتا آسان و ارزان برای رسوب فیلم‌های نازک و ضخیم روی سطوح رسانا بدون آسیب زیرلایه‌ها است [۱ و ۲].

با توجه به اینکه در پوشش‌های کامپوزیتی خواص فاز زمینه و ذرات سرامیکی با هم ترکیب می‌شوند، خواص ویژه از قبیل استحکام خوب در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین حاصل می‌شود. اگر چه ممکن است ذرات منجر به ترک یا خلل و فرج و یا تنش‌های درونی مخصوصا در فصل مشترک لایه/زیرلایه و در نتیجه منجر به خوردگی تنشی و موضعی و تردی پوشش شوند اما به بهینه سازی پارامترهای فرآیند می‌توان این عیوب را کاهش داد [۳]. آبکاری الکتریکی ذرات سخت سرامیکی در زمینه فلزی دارای مزایایی از قبیل دمای کاری پایین، هزینه کم و ایجاد پوشش‌هایی با خواص مختلف با تغییر شرایط الکتروشیمیایی می‌باشد. ذرات سخت سرامیکی باعث تقویت خواص مکانیکی، تریبولوژیکی، خوردگی و اکسیداسیون پوشش می‌شوند [۴ و ۵]. اخیرا تلاش‌های زیادی در ساخت پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی با استفاده از ذرات سرامیکی مانند ZrO<sub>2</sub>, SiC, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و... به لحاظ تکنولوژیکی به منظور افزایش خواص این پوشش‌ها انجام شده است، با این حال آگلومره شدن ذرات بسیار ریز سرامیکی به دلیل سطح انرژی بالای ذرات نمی‌تواند به طور



## ۲- فعالیت‌های تجربی

pH، دما و زمان و دانسیته جریان تعیین گردید. سپس با استفاده از طراحی آزمایش تاثیر هر چهار فاکتور بر یکدیگر و کیفیت پوشش بررسی شد. در پایان بهترین پوشش از نظر کیفیت و خواص خوردگی انتخاب شد. پارامترهای زمان و دما کمترین تاثیر را بر میکروساختار و رفتار خوردگی داشتند. این دو پارامتر تنها بر روی ضخامت لایه رشد یافته تاثیر گذار بودند. البته این دو پارامتر در برخی از پوشش‌ها تاثیرات بیشتری دارند [۲۲]. سپس تاثیر دو پارامتر دانسیته جریان و pH حول نقطه بهینه به طور جداگانه بررسی شد. بعد از انجام پوشش دهی الکترودهی کاری با آب دو بار تقطیر شسته شدند و سپس در هوا خشک شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ (Wt%)

Ni	Cr	Mn	Mo	C	Fe
10.8	16.5	1.85	2.14	0.06	balance

جدول ۲- ترکیب و شرایط حمام برای رسوب الکترو

شیمیایی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Coating mixtures		Electrodeposition parameters/materials	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	240.00 g/L	Current density	20, 30, 40, 50 mA.cm <sup>-2</sup>
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	35.00 g/L	pH	4
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30.00 g/L	Plating time	16 min
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	2.5 g/L	Plating temperature	60±5 °C
ZrO <sub>2</sub>	10.00 g/L	Cathode	AISI 316 stainless steel
TiO <sub>2</sub>	30.00 g/L	Anode	Nickel plate
Saccharin	1.00 g/L		
SDS	0.2 g/L		

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 316L با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. برای رسوب پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> از فولاد ذکر شده نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰mm×۱۰mm×۲mm به عنوان زیرلایه کاتدی و از ورق نیکلی با خلوص ۹۹.۹٪ با ابعاد ۲۰mm×۲۰mm×۳mm به عنوان آند استفاده شد. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از آبکاری به این صورت بود که در ابتدا نمونه‌های فولادی با سنباده‌های ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند و عملیات چربی گیری با استفاده از استون به مدت ۳ دقیقه در دستگاه التراسونیک انجام شد. پس از خروج با آب مقطر شسته شدند و در مرحله آخر به منظور فعال سازی سطح در محلول اسید فسفریک ۸۵٪ با جریان ۵۰۰ mA/cm<sup>2</sup> و به مدت ۳ دقیقه الکترو پولیش شدند. سپس به مدت یک دقیقه در محلول کلراید گذاشته شدند. به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه بلافاصله در محلول آبکاری قرار داده شدند. ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش در جدول ۲ آورده شده است.

ابتدا محلول به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه التراسونیک مغناطیسی هم زده شد. زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۱۶ دقیقه و حجم حمام ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. فرآیند آبکاری در دانسیته جریان‌های مختلف انجام گردید. با توجه به گستردگی موضوع و تاثیر هر کدام از این پارامترهای آبکاری (pH، دما و زمان و دانسیته جریان) بر خواص نهایی پوشش سعی شد هر کدام از این پارامترها جداگانه بررسی شوند. ابتدا با مروری بر منابع دامنه تغییرات هر چهار پارامتر



جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و  $50 \text{ mA/cm}^2$  را نشان می‌دهد. شکل ۱-الف نمونه‌ای را نشان می‌دهد که تحت دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  پوشش داده شده است. پوشش ایجاد شده غیر یکنواخت و در برخی از قسمت‌های آن حفره و ناپیوستگی‌هایی دیده می‌شود. همچنین ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور غیر یکنواخت بر روی سطح توزیع شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود دو کلونی بزرگ از این دو اکسید بر روی سطح تشکیل شده است. عدم توزیع یکنواخت این ذرات اکسیدی و آگلومره شدن آنها در برخی از نقاط منجر به غیر یکنواختی خواص پوشش خواهد شد. همچنین پوشش ایجاد شده تحت این دانسیته جریان سطحی زبر را از خود نشان داد که این زبری به صورت چشمی نیز مشهود بود. زبری ایجاد شده ناشی از آگلومره شدن ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  بر روی سطح است. عدم توزیع یکنواخت این ذرات سطحی زبر را تولید کرد. زبری سطحی فیلم‌های آبکاری شده با چگالی جریان تغییر می‌کند. در واقع زبری سطح در چگالی جریان پایین بالا است و در چگالی جریان بالا کاهش پیدا می‌کند. رسوب نشانی با ولتاژ اضافی پایین (چگالی جریان پایین) فیلم‌هایی با ناهمواری‌های سطحی بزرگ تولید می‌کند. در صورتی که رسوب نشانی با ولتاژ اضافی بالا فیلم‌های با سطوح صاف ایجاد می‌کند (شکل ۱-ج و شکل ۱-د) [۲۴-۲۶]. در چگالی جریان‌های پایین تعداد تخلیه بار یون فلزی در واحد سطح یا در واحد زمان کم است. حتی در چگالی جریان‌های پایین تخلیه بار یونی فلزی به طور ترجیحی در برآمدگیها اتفاق خواهد افتاد و این برآمدگیها رشد خواهند کرد و فیلم‌هایی با ناهمواری سطحی زیاد تولید خواهند کرد. در

بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با  $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cam scan MV 2300) همراه با میکرو آنالیز (EDX) انجام شد.

برای بررسی رفتار خوردگی از دستگاه پتانسیوستات/گالوانوستات AutoLab مدل 302N استفاده شد. برای انجام آزمون از دستورالعمل استاندارد ASTM G3 استفاده شد و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول  $3/5\% \text{ NaCl}$  جهت رسیدن به حالت پایدار، رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها ثبت شد. منحنی‌های پلاریزاسیون نسبت به OCP و با سرعت  $1 \text{ mV} \cdot \text{Sec}^{-1}$  رسم شدند. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکتروکاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترو کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترو مرجع که همه پتانسیل‌های اندازه گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. برای تحلیل منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم افزارهای NOVA 1.11 استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر دانسیته جریان بر ساختار و

#### میزان نشست ذرات سرامیکی

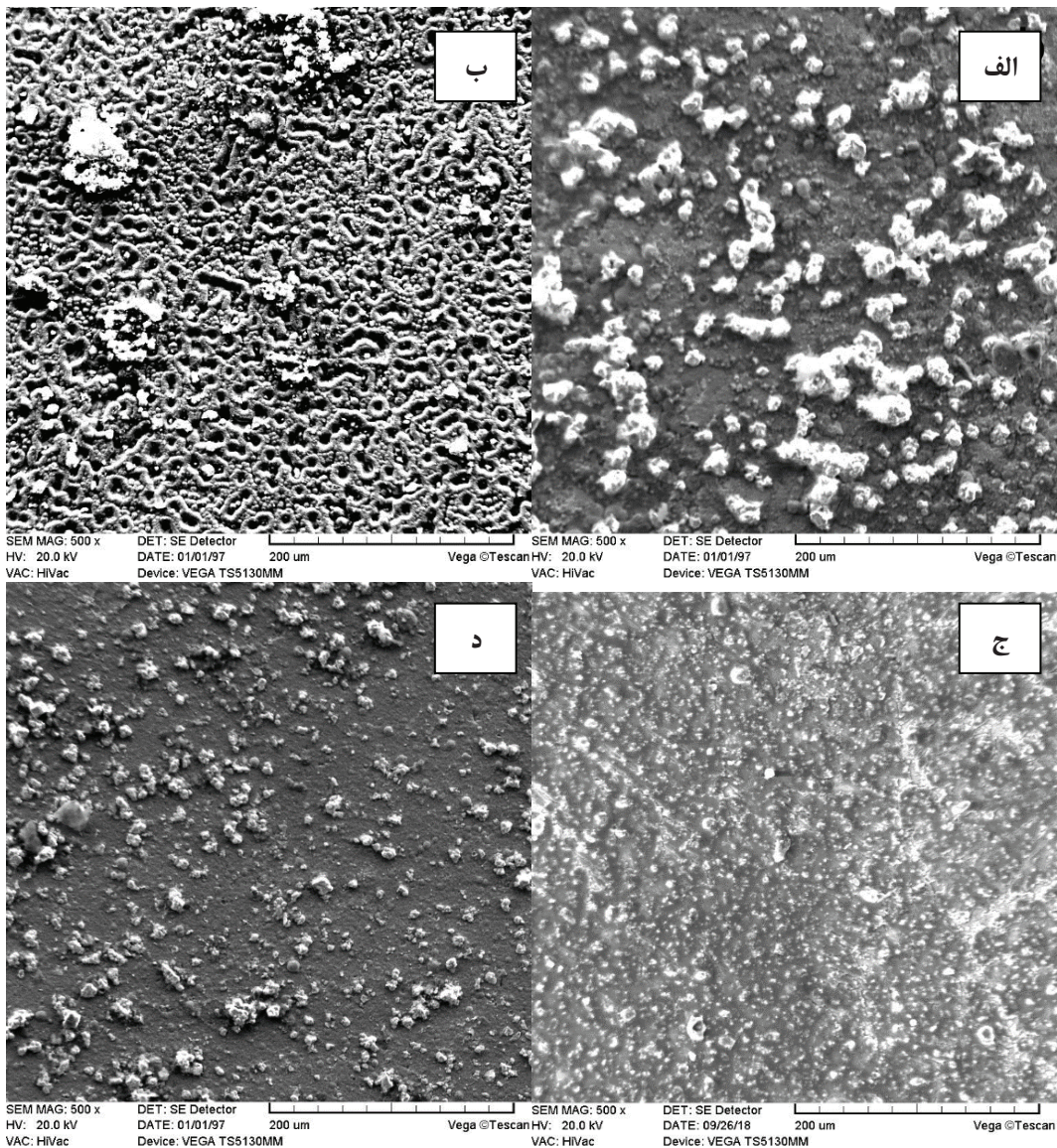
برای بررسی تأثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و مورفولوژی پوشش  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  از دانسیته جریان‌های متفاوتی برای پوشش دهی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی کلی پوشش‌های ایجاد شده تحت دانسیته



تخلیه بار با یکنواختی بیشتری پخش شوند و در نتیجه سطح فیلم آبکاری شده صافتر خواهد شد [۲۷]. همین موضوع باعث شد که توزیع یون‌های فلزی  $Ni^{+2}$  در رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $40 \text{ mA/cm}^2$  یکنواخت تر شود. همچنین افزایش تعداد مکان‌های جوانه زنی باعث شد که سرعت جوانه زنی بیشتر از سرعت رشد شده و توزیع ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  بر روی سطح نیز یکنواخت تر شود. همانگونه که مشاهده می‌شود آگلومره شدن ذرات در این رسوب نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  و رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  تقریباً ناچیز است.

در دانسیته جریان  $50 \text{ mA/cm}^2$  پوشش غیر یکنواخت بوده (شکل ۱-د) و در برخی از قسمت‌های نمونه بدون پوشش بود. در دانسیته جریان‌های بالا حتی قابلیت بافری اسید بوریک به اندازه‌ای نیست که بتواند جلوی افزایش موضعی pH را بگیرد. افزایش موضعی pH باعث تشکیل ترکیبات ناخواسته خواهد شد. با افزایش دانسیته جریان هیدرولیز آب نیز اتفاق می‌افتد که منجر به افزایش غلظت  $OH^-$  در محلول الکترولیت شده و در نتیجه pH موضعی افزایش یافته و این موضوع باعث تسهیل تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی می‌شود [۲۸]. تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی مانع از رسوب  $Ni^{+2}$  می‌شود. همچنین بعد از پوشش دهی برخی از نقاط سطح دچار ترک و تورق شد. تشکیل ترک و تورق ناشی از تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی و ترکیبات ناخواسته است. این ترکیبات چسبندگی کمی بر روی زیر لایه داشته و باعث ایجاد ترک و تورق خواهند شد.

دانسیته جریان‌های پایین به دلیل نرخ رسوب پایین برخی از قسمت‌های زمینه بدون پوشش است [۲۶]. در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  به دلیل اینکه تعداد تخلیه بار بر روی سطح کم است سرعت رشد بیشتر از جوانه زنی بوده و این منجر به آگلومره شدن ذرات بر روی سطح شد. همچنین در این دانسیته جریان دافعه بین ذرات کمتر بوده و باز آرایشی ذرات بر روی سطح کمتر بوده که منجر آگلومره شدن ذرات و تولید سطحی زبر خواهد شد. غیر یکنواختی پوشش در دانسیته جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  (شکل ۱-ب) کمتر است. با افزایش تعداد تخلیه بار بر روی سطح سرعت جوانه زنی افزایش خواهد یافت و رسوب دانه ریز تر خواهد شد. همانگونه که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد در دانسیته جریان  $30 \text{ mA/cm}^2$  نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان  $20 \text{ mA/cm}^2$  یکنواخت تر بوده و توزیع ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  بر روی سطح نیز یکنواخت تر است ولی در عین حال در برخی مناطق ذرات سرامیکی بصورت آگلومره رسوب کرده‌اند. با افزایش دانسیته جریان به مقدار  $40 \text{ mA/cm}^2$  پوشش یکنواخت تر شده است (شکل ۱-ج). در چگالی جریان بالا، چگالی بالایی از یون‌های فلزی ( $Ni^{+2}$ ) بر روی سطح کاتد تخلیه بار می‌شوند. در دانسیته جریان بالا اگر ذرات باردار یکسان، نزدیکتر از یک فاصله بحرانی از یکدیگر قرار گیرند یکدیگر را دفع می‌کنند. تعداد زیادی از یون‌های فلزی و الکترون‌ها که در چگالی جریان‌های بالا تولید شده‌اند بر روی سطح مطابق با بزرگی نیروی دافعه‌شان مجدداً توزیع خواهند شد. این توزیع مجدد کاتیونی بر روی سطح زیر لایه باعث می‌شود تا مکان‌های



شکل ۱- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در  $i=20 \text{ mA/cm}^2$  (الف)،  $i=30 \text{ mA/cm}^2$  (ب)،  $i=40 \text{ mA/cm}^2$  (ج) و  $i=50 \text{ mA/cm}^2$  (د)

زیرکونیوم، فسفر و اکسیژن مشاهده می‌شود. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، فسفر، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم را تایید می‌کند.

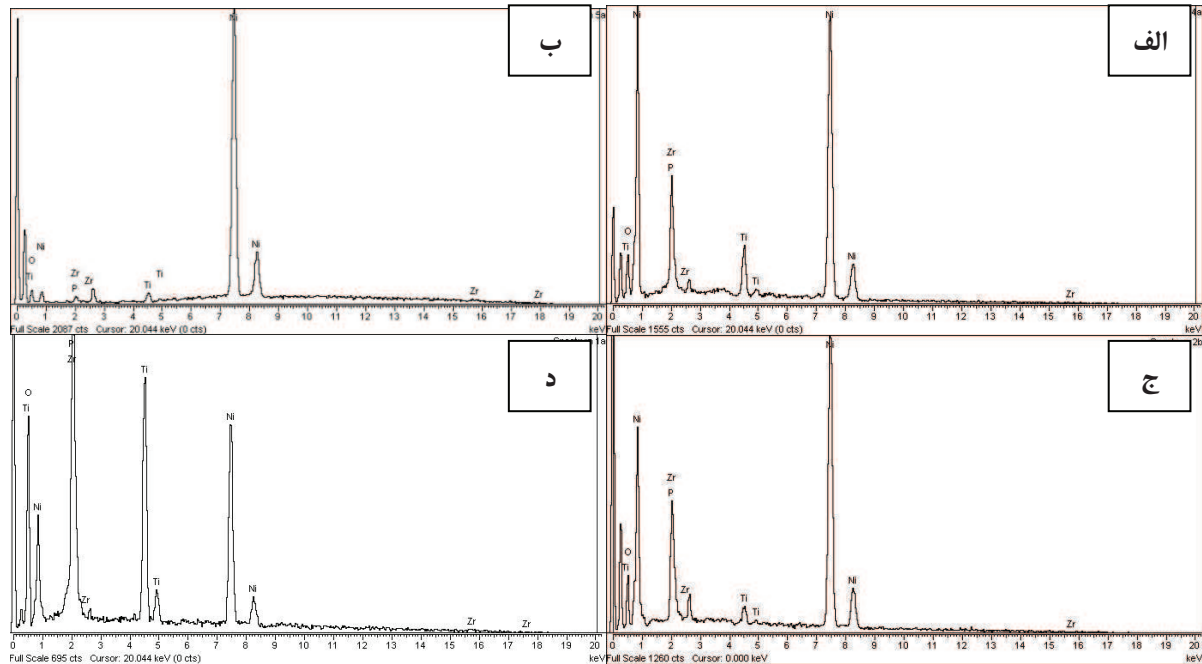
شکل ۳ تغییرات میزان نشست ذرات اکسیدی تیتانیا و زیرکونیا بر اثر تغییر دانسیته جریان را نشان می‌دهد. برای محاسبه درصد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم از

آنالیز EDX نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ آورده شده است. برای دقت بیشتر به جای گرفتن آنالیز از یک نقطه، آنالیز EDX از کل نمونه گرفته شد. در بزرگنمایی 100x کل نمونه زیر پرتو الکترونی قرار گرفت و آنالیز کلی از سطح نمونه گرفته شد. همانگونه که مشاهده می‌شود در تمامی دانسیته جریان‌ها پیک‌های نیکل، تیتانیوم،

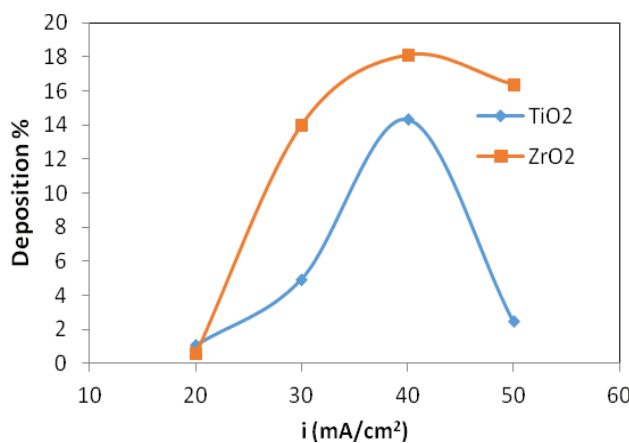


تیتانیوم و اکسیژن/ و زیرکونیوم و اکسیژن و با توجه به جرم مولی ترکیبات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم، در صد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور جداگانه محاسبه شد.

آنالیز اتمی و عنصری استفاده شد. با توجه به آنالیز عنصری (درصد وزنی) و آنالیز اتمی (درصد اتمی) بدست آمده از هر کدام از عناصر تیتانیوم و زیرکونیوم و اکسیژن، و گرفتن تناسب دو به یک (با توجه به درصد اتمی) بین عناصر



شکل ۲- آنالیز EDX از پوشش کامپوزیتی  $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  در  $i=20 \text{ mA/cm}^2$  (الف)،  $i=30 \text{ mA/cm}^2$  (ب)،  $i=40 \text{ mA/cm}^2$  (ج) و  $i=50 \text{ mA/cm}^2$  (د)



شکل ۳- تاثیر دانسیته جریان بر روی میزان نشست ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$



نزدیک لایه هلمهولتز، غلظت این ذرات در نزدیکی این لایه افزایش یافته و برای کاهش غلظت ذرات به سمت کاتد حرکت می‌کنند. همزمان یون‌های  $Ni^{+2}$  به کاتد نزدیک شده و در آنجا احیا می‌شوند. رشد زمینه فلزی باعث به دام انداختن و حبس ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  در زمینه فلزی خواهد شد. در دانسیته جریان پایین سرعت احیا و میزان احیای یون‌های  $Ni^{+2}$  کم بوده و به همین علت ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  تمایل به آگلومره شدن دارند.

با افزایش مقدار دانسیته جریان ( $5.0 \text{ mA/cm}^2$ ) تمایل برای جذب ذرات پس از رسیدن به سطح کاتد افزایش می‌یابد. در دانسیته جریان‌های بالا چون احیای یون‌های نیکل تحت کنترل انتقال جرم بوده و حرکت یون‌های آزاد نیکل خیلی سریع‌تر از یون‌های نیکل محصور کننده ذرات است، از این رو یون‌های محصور کننده ذرات شانس کمتری برای رسیدن به سطح کاتد دارند. به عبارت دیگر یون‌های آزاد خیلی سریع‌تر به سطح کاتد می‌رسند و نشست می‌یابند و در نتیجه میزان هم‌رسوبی با افزایش جریان کاهش می‌یابد. دلیل دیگر کاهش نشست ذرات در دانسیته جریان‌های بالا ( $5.0 \text{ mA/cm}^2$ ) این است که یون‌های مثبت نیکل به علت سرعت زیادی که دارند نمی‌توانند روی سطح ذرات قرار بگیرند. بنابراین ذرات با قدرت کمتری روی سطح کاتد جذب شده و چون نرخ رسیدن نانوذرات به سطح ذرات زیاد است ذراتی که با نیروی ضعیف به سطح کاتد چسبیده‌اند در اثر برخورد ذرات بعدی از سطح کاتد جدا می‌شوند [۳۰].

در دانسیته جریان‌های پایین ( $2.0 \text{ mA/cm}^2$ ) نیروی الکتروفوریتیک برای انتقال ذرات به سمت کاتد کاهش می‌یابد و در نتیجه ذرات کمتری به سطح کاتد می‌رسند.

همانطور که مشاهده می‌گردد رسوب ذرات در دانسیته جریان  $4.0 \text{ mA/cm}^2$  بیشترین میزان را دارد و مقدار ذرات اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیوم در پوشش به ترتیب به  $18/31$  و  $14/36$  درصد وزنی می‌رسد. بعد از آن با افزایش دانسیته جریان درصد نشست تیتانیا و زیرکونیا در پوشش کاهش می‌یابد.

دو مکانیزم برای تأثیر دانسیته جریان بر غلظت ذرات رسوب کرده در پوشش‌های کامپوزیتی گزارش شده است: ۱- گاگلیلمی پیشنهاد کرد که در مرحله اول ذرات به طور ضعیف روی کاتد بوسیله نیروی واندروالس جذب می‌شوند و در مرحله دوم ذرات به طور قوی روی کاتد بوسیله نیروی کلمبی جذب می‌شوند و در نهایت همراه با فلزات رسوب کرده دفن می‌شوند. ۲- کوروزاکی پیشنهاد کرد که در مرحله اول ذرات به لایه دوگانه هلمهولتز بوسیله تلاطم مکانیکی منتقل می‌شوند و در مرحله دوم ذرات در شیب پتانسیلی بالایی به سطح کاتد بوسیله نیروی الکتروفوریتیک منتقل می‌شوند و در مرحله سوم ذرات روی سطح کاتد بوسیله نیروی کلمبی که بین ذرات و یون‌های جذب شده وجود دارد، جذب می‌شوند و بوسیله فلزات رسوب کرده دفن می‌شوند [۲۹].

با توجه به استفاده از همزن مغناطیسی برای ایجاد تلاطم و یکنواختی حمام، مکانیزم ایجاد پوشش کامپوزیتی Ni-P- $ZrO_2$ - $TiO_2$  به نظریه کروزاکی نزدیکتر است. یعنی ابتدا ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  با استفاده از تلاطم مکانیکی به سطح کاتد نزدیک می‌شوند. با توجه به انتخاب pH مناسب و اثر pH بر پتانسیل زتا، بار ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  مثبت بوده و به لایه دوگانه هلمهولتز نزدیک می‌شوند. به دلیل تجمع ذرات سرامیکی  $TiO_2$  و  $ZrO_2$  در





جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mA/cm<sup>2</sup> در محیط NaCl ۳/۵٪ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار Nova بررسی و مقادیر شیب تافل آندی و کاتدی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد.

برون‌یابی تافل منحنی‌های پلاریزاسیون با استفاده از نرم‌افزار Nova انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Geary (رابطه ۱) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

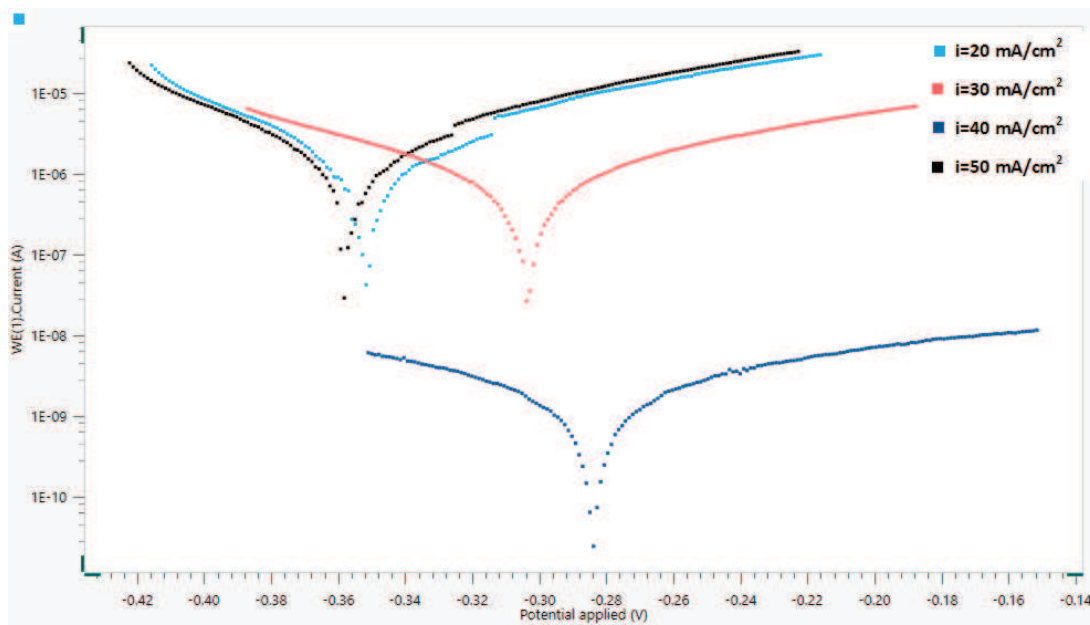
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

که در این رابطه  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون،  $\beta_a$  و  $\beta_c$  به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آندی منحنی تافل و  $i_{\text{corr}}$  جریان خوردگی است.

همچنین یون‌های نیکل که در آند حل می‌شوند به آهستگی حرکت می‌کنند. در نتیجه نیروی کلمبی بین آنیون‌های جذب شده بر روی سطح ذرات و کاتد ضعیف شده و سبب می‌شود تعداد ذرات احاطه شده توسط یون‌های مثبت نیکل به میزان کمتری به سمت کاتد حرکت کنند و این موضوع منجر به نشست کم نانوذرات در پوشش می‌شود [۳۱]. از طرف دیگر با کاهش نشست یون‌های نیکل فلزی، تمایل ذرات سرامیکی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  به آگلومره شدن افزایش می‌یابد. با افزایش دانسیته جریان ( $50 \text{ mA/cm}^2$ ) هیدروژن بیشتری روی سطح کاتد آزاد می‌شود که نشست ذرات را سخت می‌کند و باعث ایجاد حفره درون پوشش می‌شود.

### ۳-۲- تاثیر دانسیته جریان بر رفتار خوردگی

در شکل ۴ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هر کدام از نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته



شکل ۴- منحنی‌های تافل نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های مختلف