

مقایسه ریزسختی، مقاومت به خوردگی و نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل و پوشش کامپوزیتی $Ni-nano TiO_2$ تولید شده بروش رسوب دهی الکتریکی

امیر صادقی و رسول آذری خسروشاهی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

زهرا صادقیان

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

(دریافت مقاله : ۸۹/۲/۱۲ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱۰/۱۱)

چکیده

پوشش کامپوزیتی $Ni-nano TiO_2$ بر روی فولاد ساده کربنی با غلظت های مختلف ذرات پودر اکسید تیتانیم در حمام واتس و با استفاده از رسوب دهی الکتریکی تهیه شد. خواص سختی، خوردگی و نفوذ هیدروژنی پوشش کامپوزیتی با پوشش نیکل خالص مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفت. مقایسه خواص سختی پوشش ها حاکی از افزایش چشمگیر ریز سختی پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکل خالص بود. با افزایش غلظت ذرات TiO_2 در حمام آبکاری، به ترتیب از ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ g/lit و به دنبال آن با افزایش درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش های کامپوزیتی، سختی افزایش بیشتری را از خود نشان داد. مطالعات خوردگی حاصل از روش پلاریزاسیون تافلی در محیط اسید سولفوریک ۵٪ با pH حدود ۱، بیانگر کاهش چندین مرتبه ای نرخ خوردگی در پوشش کامپوزیتی نسبت به پوشش نیکل خالص بود. افزایش درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش های کامپوزیتی منجر به بهبود مقاومت به خوردگی این گونه پوشش ها شد. علاوه بر خواص مکانیکی و خوردگی، آزمایش مقاومت به نفوذ هیدروژنی پوشش کامپوزیتی $Ni-nano TiO_2$ و نیکل خالص با روش الکتروشیمیایی پیل دوئانان^۱ از طریق شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن توسط منبع تغذیه و ثبت جریان نفوذی هیدروژن بر حسب زمان در دستگاه پتانسیواستات انجام پذیرفت. تجزیه و تحلیل نتایج حاکی از مقاومت و طول عمر بیشتر پوشش کامپوزیتی در برابر نفوذ اتم های هیدروژن در مقایسه با پوشش نیکل خالص بود.

واژه های کلیدی: پوشش نانوکامپوزیتی، $Ni-TiO_2$ ، سختی، خوردگی، مقاومت به نفوذ هیدروژنی.

Comparison of micro-hardness, corrosion resistance and hydrogen permeation of $Ni-nanoTiO_2$ composite coating and pure Ni coating fabricated by electro-deposition

A. Sadeghi and R. Azari Khosroshahi

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Z. Sadeghian

Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Abstract

$Ni-nano TiO_2$ composite coatings on low carbon steel have been prepared in Watts-bath using the electro deposition process. Characteristics of coatings such as micro-hardness, corrosion and hydrogen permeation were studied and compared with those of pure nickel coating. Micro-hardness results showed a noticeable increase in hardness of composite coatings in respect to the pure nickel coating. It was found that, an increase in TiO_2 particle incorporation lead to the micro-hardness increment of the coatings. The corrosion study of specimens in 5% H_2SO_4 solution with pH=1 acquired through Tafel polarization, revealed several times reduction in the corrosion rate (CR) of composite coatings as compared to the pure nickel coating. Furthermore, hydrogen permeation test was performed on both pure nickel and $Ni-TiO_2$ composite coating by the electrochemical approach (Devanathan-Stachursky) to compare their resistivity against hydrogen atoms through hydrogen charging by a power supply and recording permeation density versus time with a Potentiostat. Analysis of the results showed better resistivity of the composite coating against hydrogen permeation compared to the pure nickel coating.

Keywords: Nanocomposite Coating, $Ni-TiO_2$, Microhardness, Corrosion, Hydrogen Permeation Resistance

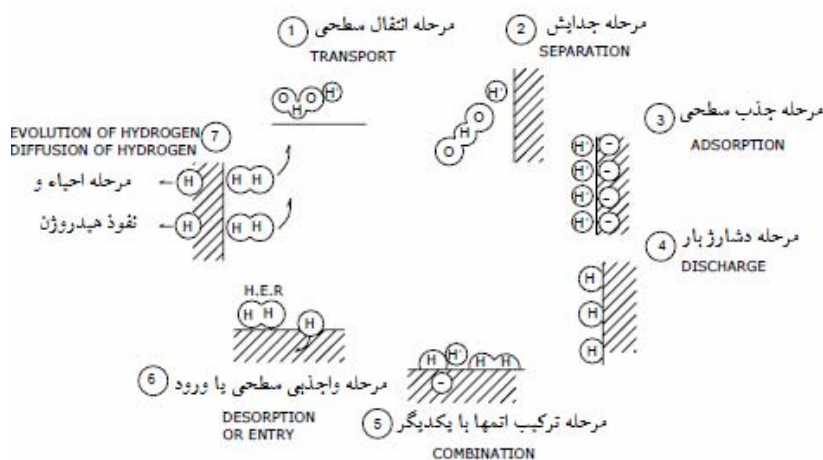
E-mail of corresponding author: a_sadeghi@sut.ac.ir

مقدمه

پوشش و نفوذ آن به زیر لایه فولادی، نیاز به بررسی پوششهای سدّی جدیدتر را ضروری نموده است. به طور کلی باید به دو نکته اساسی در انتخاب این گونه پوشش ها توجه نمود: (۱) سرعت خوردگی پایین و آسیب پذیری کمتر پوشش در مقابل نیروهای مکانیکی و (۲) تمایل کمتر به جذب هیدروژن تولیدشده در اثر واکنش احیاء آب و نفوذ متوالی آن به سمت زیرلایه [۳و۱]. در طی سالهای گذشته فلزات و ترکیبات گوناگونی به عنوان موانع هیدروژنی مورد ارزیابی قرار گرفته اند که از جمله آنها می توان به: Al، H₃PO₃ glass، Sn، Mo، Ni، BN، W، TiN، TiC، Al₂O₃، Cr₂O₃، Cr، TiO₂ اشاره نمود [۴]. تا به حال تحقیقات و مقالات گسترده ای نیز بر روی اثرات پوشش های فلزی تک لایه ای و کامپوزیت های لایه ای به عنوان موانع هیدروژنی بروی زمینه های فولادی صورت گرفته است که از جمله می توان به ایجاد پوشش آلیاژی Ni-Zn-P بروش رسوب دهی الکتریکی بر روی فولاد [۱]، لایه اکسیدی ZrO₂ بروش رسوب دهی الکتریکی بر روی فولاد زنگ نزن 430 [۵]، ایجاد لایه های اسپری شده Al₂O₃-13wt.% TiO₂ و Al₂O₃ بر روی فولاد زنگ نزن [۶] و یا تحقیقی که توسط دکتر عماد رعایایی جهت بررسی نفوذ هیدروژن اتمی به داخل فولاد و تأثیر پوشش های فلزی در جلوگیری از این پدیده انجام پذیرفت [۷]، اشاره کرد.

زمانی که از زیر لایه های فولادی برای کاربردهای مهندسی استفاده می شود، تحت شرایط خوردگی که واکنش دشارژ هیدروژنی رخ می دهد، این سطوح در معرض شدید عیوب ناشی از حضور هیدروژن به خصوص عیب تردی هیدروژنی قرار می گیرند. طی چنین فرآیندی، هیدروژن احیاء شده بر روی سطح فلزی جذب شده و به دنبال آن تعدادی از این هیدروژنهای جذب شده به داخل شبکه کریستالی زیرلایه نفوذ می کنند. از به هم پیوستن اتم های هیدروژن نفوذ یافته ملکول های H₂ تشکیل و در اثر تجمع ملکولی و اتمی هیدروژن عیوبی نظیر ترکدار شدن هیدروژنی، تاول زدن هیدروژنی و... ایجاد و در نهایت منجر به انهدام ساختار فلزی خواهد شد [۱]. تا کنون مکانیزم های گوناگونی برای نفوذ هیدروژن در زمینه های فلزی مطرح شده است، همانطور که در شکل شماتیکی (۱) مشاهده می گردد مراحل مختلف فرآیند احیاء و نفوذ هیدروژن بر طبق مدل McCright بیان شده است [۲].

تا کنون تحقیقات بسیاری در زمینه توسعه پوششهای مقاوم در برابر محیطهای خوردنده بر روی زمینه های فولادی صورت گرفته است. آبکاری Cd [۱] یکی از پوششهای بسیار محافظ خوردگی برای فولاد سخت می باشد که با توجه با سمّی بودن کادمیم و تمایل بسیار آن به جذب هیدروژن بر روی سطح



شکل ۱. فرآیند احیاء و نفوذ هیدروژن بر طبق مدل McCright [۲]

چربی زدایی نمونه ها به مدت ۵ دقیقه در محلول آستون در دستگاه آتراسونیک (Cleaner Ultrasonic-50 W) قرار گرفته و سپس یک مرحله شستشوی مجدد با آب مقطر نیز انجام گرفت. برای فعالسازی سطح کاند از اسید ۲۰ % HCl استفاده شد، بنحوی که نمونه ها پس از قرارگیری به مدت ۱/۵ دقیقه در محلول مزبور به خوبی با آب مقطر شستشو داده شده و بلافاصله نمونه ها برای آبکاری استفاده شدند.

آماده سازی حمام و رسوب دهی الکتریکی

پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ و Ni خالص توسط حمام معروف واتس و با استفاده از روش متداول رسوب دهی الکتریکی تهیه شدند. ترکیب شیمیایی و شرایط آبکاری در جدول (۱) آورده شده است.

برای آبکاری پوشش نانوکامپوزیتی Ni-TiO₂ بدین ترتیب عمل شد که ابتدا ۵۰ cc آب مقطر را داخل یک بشر ۱۰۰ cc ریخته، سپس افزودنی SDS را به آن اضافه کرده و به آن اجازه داده می شود تا به مدت ۵ دقیقه در دستگاه آتراسونیک قرار گیرد (این کار به این دلیل انجام می شود تا از کف کردن SDS جلوگیری به عمل آید)، سپس مقدار پودر TiO₂ توزین شده را کم کم به آن اضافه نموده تا به مدت یک ساعت به

پوشش های کامپوزیتی پایه فلزی تقویت شده با ذرات به دلیل سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی عالی عموماً کاربردهای مهندسی گسترده ای پیدا کرده اند [۱]. آبکاری الکتریکی بنا بر دارا بودن فوایدی همچون کنترل دمای فرآیند، انجام پذیری در فشار متداول، هزینه پایین، سرعت رسوبدهی بالا، توانایی آن در رسوب دهی نمونه ها با اشکال هندسی پیچیده و تجهیزات ساده [۵]، به عنوان یک روش عملی و اقتصادی جهت تولید پوشش های کامپوزیتی شناخته شده است، لذا هدف از انجام این تحقیق، مطالعه تولید پوشش نانوکامپوزیتی Ni-TiO₂ تولید شده بر روش رسوب دهی الکتریکی به عنوان یک پوشش سد هیدروژنی و مقایسه خواص سختی، خوردگی و مقاومت به نفوذ هیدروژنی آن با پوشش مرجع نیکل می باشد.

مواد و روش آزمایش ها

آماده سازی نمونه

آبکاری نمونه ها بر روی ورق های فولاد کربنی ASTM A366 با ابعاد (۲x۲x۰/۱cm) که یک سمت از آنها توسط لاک عایق شده بود انجام پذیرفت. آماده سازی مکانیکی توسط سنباده های SiC تا شماره ۱۰۰۰ انجام شده و پس از شستشوی اولیه نمونه ها توسط محلول آب مقطر، برای

جدول ۱. ترکیب شیمیایی حمام و شرایط آبکاری نمونه ها

۳۰۰ g/lit	سولفات نیکل NiSO ₄ .6H ₂ O (MERCK)
۴۰ g/lit	کلرید نیکل NiCl ₂ .6H ₂ O (MERCK)
۴۰ g/lit	اسید بوریک H ₃ BO ₃ (MERCK)
۰/۵ g/lit	کفی (Sodium Dodecyle Sulfate)
فولاد کربنی ASTM A366 (۱mm x۲cm x۲cm)	کاند
نیکل خالص Inconel (۲mm x۳cm x۲cm)	آند
۰،۱۰،۵۰،۱۰۰ g/lit	اکسید تیتانیم (Degussa)، (۳۰-۵۰nm)
۴±۰/۲	pH
۵۰°C±۰/۱	دما
۲۵۰ rpm	سرعت همزدن در حین آبکاری
۵	دانسیته جریان (A/cm ²)
۵، ۳۰	زمان (min)

ارزیابی ریز سختی

آزمایش ریز سختی بر اساس استاندارد ASTM E384 (استاندارد آزمون ریز سختی برای مواد) و استاندارد ASTM B578 (استاندارد آزمون ریز سختی برای پوشش های آبکاری شده) توسط دستگاه میکروسختی سنج مدل MDPEL-M400 GL انجام شد. بار اعمالی 50gf و مدت زمان اثر ۱۰ ثانیه در نظر گرفته شد. بر روی هر نمونه ۱۰ مرتبه آزمایش انجام شد و پس از حذف بیشینه و کمینه اعداد سختی در نهایت میانگین عدد سختی گزارش شد.

ارزیابی خوردگی

مطالعات الکتروشیمیایی در این تحقیق توسط دستگاه EG&G مدل 273A (مجهز به نرم افزار 35iii Soft Corr) در محلول اسید سولفوریک ۵٪ به این ترتیب انجام شد که پس از تثبیت پتانسیل تعادلی که حدود ۴۵ دقیقه به طول انجامید، منحنی های Tafel با سرعت رویش ۱ میلی ولت بر ثانیه در دمای اتاق به دست آمدند. برای تعیین دانسیته جریان خوردگی از روش برون یابی Tafel استفاده شد، به این ترتیب که در $\pm 10 \text{ mV}$ نسبت به E_0 ، شیب منحنی آندی و کاتدی رسم و از محل تقاطع آنها، دانسیته جریان خوردگی محاسبه گردید.

ارزیابی نفوذ هیدروژنی

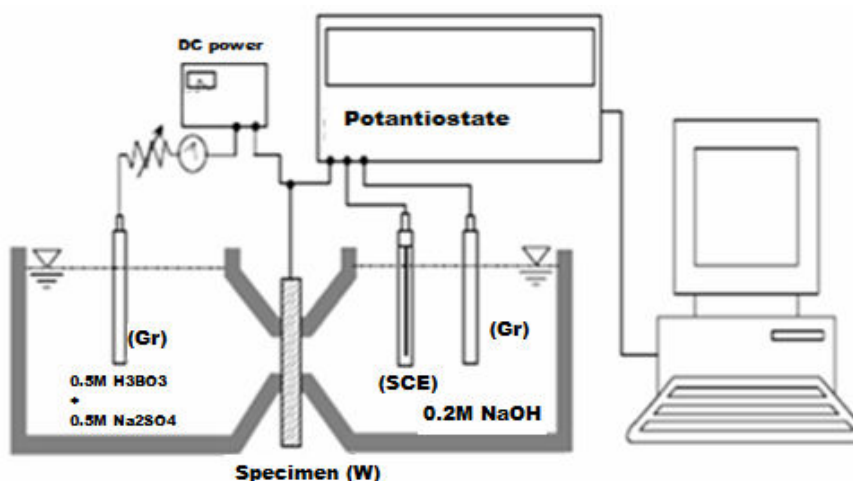
برای مقایسه مقاومت به نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل خالص و پوشش نانوکامپوزیتی (۵۰ g/lit-TiO₂) از روش الکتروشیمیایی پیل دوانتان مطابق شکل شماتیک (۱) استفاده گردید.

در شکل (۲)، "Gr" نمایانگر الکتروود کمکی گرافیت، "SCE" الکتروود مرجع کالومل، "W" نمونه مورد مطالعه می باشد. شارژ هیدروژنی نمونه در سمت چپ سیستم توسط یک منبع جریان DC در حالی صورت می گیرد که الکتروولیت سل ورودی محتوی محلول $M \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ می باشد. برای کنترل سل خروجی (سل آندی) از یک دستگاه پتانسیواستات EG&G 273A استفاده شد.

هم بخورد. پس از گذشت یک ساعت، بشر حاوی سوسپانسیون آب مقطر و پودر را به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده تا ذرات پودر به خوبی از یکدیگر جدا شوند، پس از آن دوباره بشر محتوی سوسپانسیون در وضعیت هم زدن قرار داده می شود تا به مدت ۱۲ ساعت هم زده شود. پس از ۱۲ ساعت سوسپانسیون را به ۱۰۰ cc حمام واتسی که از قبل در بشر ۲۵۰ cc تهیه شده است اضافه نموده و پس از تنظیم pH در مقدار ۴، اجازه داده می شود تا حمام Ni-TiO₂ آماده شده به مدت ۱۲ ساعت دیگر با یک سرعت ثابت (۳۰۰ rpm) توسط دستگاه هیتر- همزن (آلفا مدل D500) به هم زده شود. پس از پایان سیکل ۲۴ ساعته هم خوردن، به مدت ۳۰ دقیقه قبل از انجام اولین آبکاری محلول را تحت امواج آلتراسونیک قرار داده تا از جدا شدن ذرات اطمینان حاصل شود. همچنین قبل از انجام سایر آزمون ها نیز به حمام فرصت داده می شود تا سرد شود و پس از انجام تغییرات لازمه و تنظیم pH، بشر حاوی حمام آبکاری مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه دیگر در دستگاه آلتراسونیک قرار داده می شود تا حداکثر امکان از آگلومره شدن ذرات ممانعت به عمل آید.

ارزیابی میکروسکپی و آنالیز نمونه ها

برای تهیه تصاویر میکروسکپی مقطع نمونه ها، از دستگاه SEM مدل OXFORD استفاده گردید. بدین منظور نمونه ها در ابعاد ۱cm x ۱cm بریده شد و پس از تمیز کردن با الکل در دستگاه آلتراسونیک، با استفاده از میکروسکپ الکترونی مورفولوژی پوشش ها بررسی شد. برای آنالیز پوشش ها و تعیین درصد ذرات اکسید تیتانیم و همچنین تهیه نقشه پرتو ایکس در آنها از دستگاه EDS متصل به دستگاه SEM استفاده شد. لازم به ذکر است، غلظت حجمی ذرات اکسید تیتانیم به دام افتاده در پوششهای کامپوزیتی بر اساس نتایج حاصل از EDS نمونه ها بدون احتساب عنصر کربن (عنصر کربن ممکن است در اثر وجود آلودگی های احتمالی در نتایج آشکار گردد) محاسبه گردیده است.



شکل ۲. شماتیک اصلاح شده سل Devanathan-Stachursky برای نفوذ هیدروژنی

۳. افزودن محلول به سل خروجی و شروع پلاریزاسیون (run کردن نرم افزار در حالت پتانسیواستاتیک).

۴. زمانی که دانسیته جریان ثبت شده در نرم افزار به مقدار حدود $0.5 \mu A$ رسید، محلول سل ورودی را به آن افزوده و جریان ($10 A/dm^2$) توسط منبع تغذیه اعمال می شود.

۵. با رسیدن جریان نفوذی به یک مقدار ثابت، دانسیته جریان اعمالی قطع شده و در حالی که سل ورودی را از محلول تخلیه می کنیم (تا از شدت خوردگی کاسته شود) اجازه می دهیم تا هیدروژن خارج شده از نمونه به صورت تابعی از جریان- زمان توسط نرم افزار ثبت شود.

لازم به ذکر است جهت کاهش زمان نفوذ اتم های هیدروژن در آزمون فوق، رسوب دهی الکتریکی نمونه های مورد آزمایش به مدت ۵ دقیقه به طول انجامید تا ضخامت اندکی را برای پوشش ها فراهم نماید.

نتایج و بحث

مقایسه ریزسختی پوشش ها و رابطه آن با غلظت ذرات

TiO₂ در پوشش

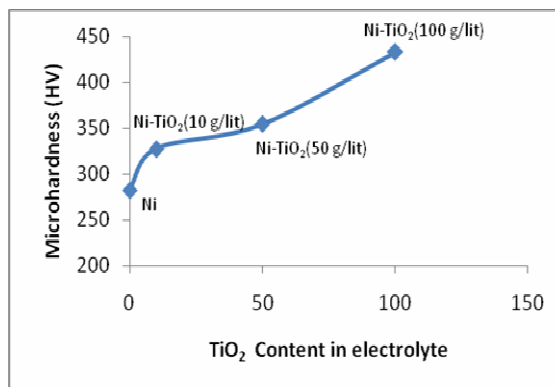
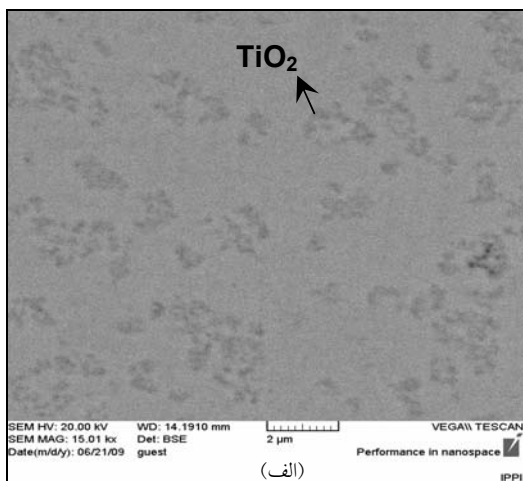
در نمودار شکل (۳) نتایج حاصل از ریزسختی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-TiO₂ در مقادیر مختلف $50 g/lit$ ، $100 g/lit$ و $100 g/lit$ اکسید تیتانیم در الکترولیت و در دانسیته جریان $5 A/dm^2$ آورده شده است:

این دستگاه دارای حالت های مختلفی از جمله پتانسیواستاتیک، گالوانواستاتیک، پتانسیودینامیک و گالوانودینامیک و... می باشد. در این تحقیق از شرایط پتانسیواستاتیک استفاده شد. اهمیت انتخاب این روش ضرورت ثبت نفوذ پذیری هیدروژن (دانسیته جریان) می باشد. برای پیشگیری از فرآیند خوردگی در قسمت سل خروجی از یک محلول سود NaOH $0.2M$ استفاده شد. از منبع تغذیه DC جهت اعمال جریان در قسمت ورودی و در نتیجه القای هیدروژن استفاده شد. به طور کلی دو امکان جهت اعمال بار با عنوان های گالوانواستاتیک (دانسیته ثابت) و پتانسیواستاتیک (پتانسیل ثابت) وجود دارد. در روش پتانسیواستاتیک نوسانات جریان در سمت ورودی، در صورت وجود می بایست کوچک باشد. بنابراین با توجه به نوسانات قابل توجه در این شرایط بهتر آن بود که از روش گالوانواستاتیک جهت شارژ هیدروژنی استفاده شود.

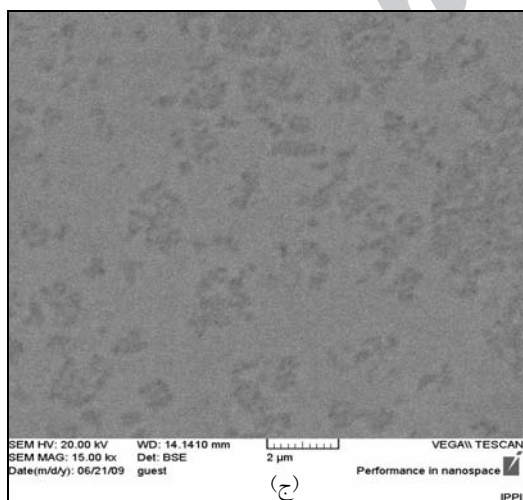
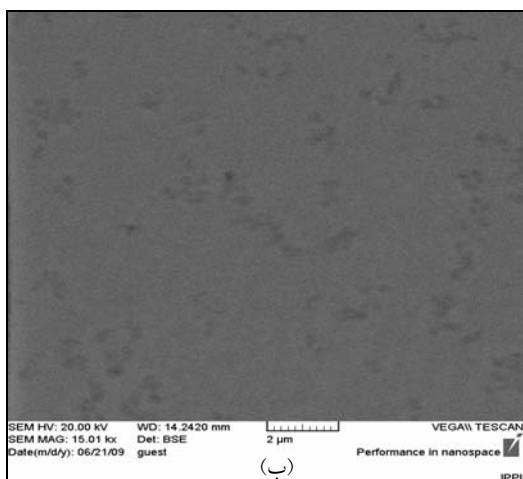
به طور کلی مراحل نفوذ هیدروژن به ترتیب شامل موارد زیر می باشد:

۱. برپایی تجهیزات مطابق شکل (۲).

۲. آماده سازی نرم افزار (35iii Soft Corr) در حالت پتانسیواستاتیک مطابق با پتانسیل مدار باز برای نمونه، سپس انتخاب الکتروود مرجع و سطح مقطع نمونه جهت نفوذ (mm^2) $(A=28/26)$.



شکل ۳. اثر غلظت ذرات اکسید تیتانیوم بر ریزسختی پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ در دانسیته جریان ۵A/dm²



شکل ۴. تصاویر SEM مقاطع مانت شده پوشش های کامپوزیتی

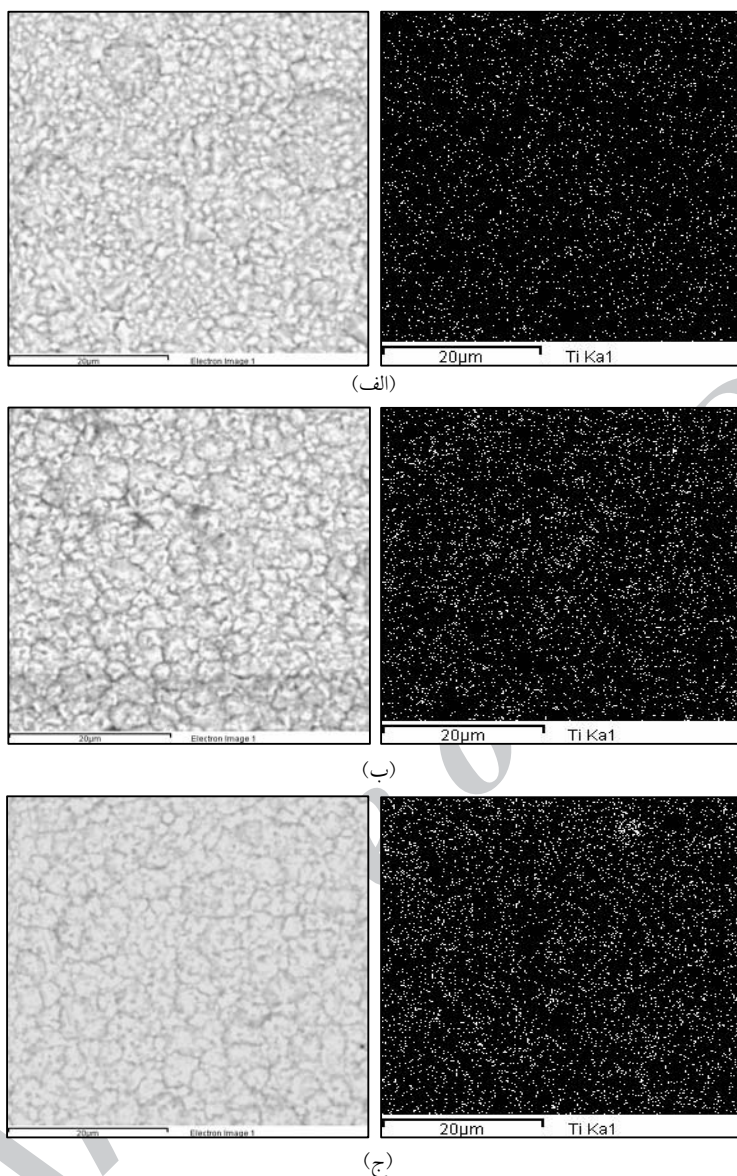
۱۰ g/lit TiO₂ (الف) حاوی Ni-TiO₂

۱۰۰ g/lit TiO₂ (ج) ۵۰ g/lit TiO₂ (ب)

مقادیر میکروسختی برای پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-TiO₂ با مقادیر ۱۰g/lit، ۵۰g/lit و ۱۰۰g/lit ذرات اکسید تیتانیوم در حمام، به ترتیب ۳۲۷، ۳۵۴، و ۴۳۳ HV به دست آمد. مشخص شد که مقادیر سختی تمامی این پوشش های کامپوزیتی بیشتر از مقدار سختی پوشش نیکل خالص در شرایط آبکاری مشابه (۲۸۲ HV) می باشد. افزایش در سختی پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ را می توان بر اساس توزیع یکنواخت ذرات نانومتری TiO₂ در زمینه نیکلی توضیح داد. بدین صورت که این ذرات بر اساس مکانیزم استحکام دهی ریزدانه‌گی و استحکام دهی پراکنده‌گی مانع از رشد دانه های نیکل و تغییر فرم پلاستیکی زمینه می شوند [۸-۱۰]، بنحوی که این اثرات با افزایش میزان ذرات TiO₂ در پوشش ملموس تر شده، بنابراین سختی پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ با افزایش میزان ذرات TiO₂ افزایش می یابد.

در شکل های (۴) و (۵) به ترتیب تصاویر SEM و نتایج نقشه پرتو ایکس تیتانیوم حاصل از EDS پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ با غلظت های مختلف TiO₂ آورده شده است.

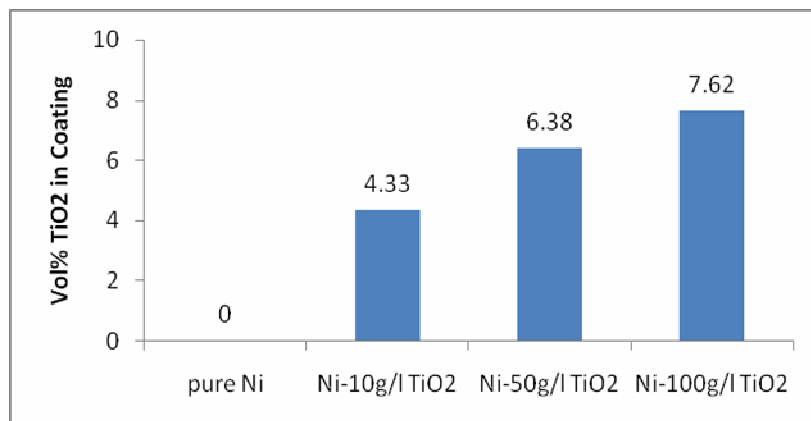
تصاویر SEM و نقشه پرتو ایکس بیانگر این امر است که با افزایش غلظت ذرات TiO₂ در الکترولیت، درصد حجمی ذرات به دام افتاده در پوشش نیز افزایش می یابد. بر اساس نتایج حاصل از EDS، نشان داده شد که هم‌رسوبی الکترولیتی



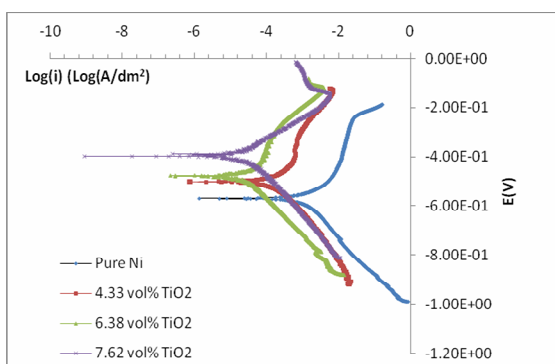
شکل ۵. الگوی پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ (در دانسیته جریان ثابت ۵ A/dm²) در مقادیر ۱۰g/lit، ۵۰g/lit و ۱g/lit در ۱۰۰ ذرات TiO₂ در الکترولیت

علاوه بر آن مطابق تصاویر SEM مشاهده می گردد که با افزایش غلظت ذرات در پوشش های کامپوزیتی، درصد کلوخه ای شدن ذرات TiO₂ نیز بیشتر می شود. تا به حال مطالعات زیادی جهت بررسی مکانیزم همرسوبی ذرات خنثی از حمام های الکترولیتی صورت گرفته است. اولین مدل تئوریکی توسط Guglielmi ارائه شد که مکانیزم همرسوبی در آن بر اساس جذب یونهای فلزی بر روی ذرات توضیح داده شده است [۱۱].

پوششهای Ni-TiO₂ بستگی به میزان پودر TiO₂ در حمام دارد. مطابق نمودار شکل (۵) با افزایش میزان پودر TiO₂ در حمام (در دانسیته جریان ۵ A/dm²) از ۱۰g/lit تا ۱۰۰g/lit، افزایشی در مقدار ذرات رسوب یافته در پوشش از ۴/۳ تا ۷/۶vol% مشاهده شد. همانطور که در شکل های بالا نیز نشان داده شده نتایج حاصل از SEM، نقشه پرتو ایکس نیز تأییدی بر افزایش مقدار ذرات TiO₂ رسوب یافته در پوشش با افزایش ذرات در حمام می باشند.



شکل ۶. اثر غلظت ذرات اکسید تیتانیوم موجود در الکترولیت بر درصد حجمی ذرات TiO₂ موجود در پوشش



شکل ۷. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پوشش های نیکل خالص و کامپوزیتی تولید شده در دانسیته جریان ۵A/dm² در محلول اسید سولفوریک ۵٪ در دمای محیط با نرخ روبش ۱mV/s و محدوده روبش ۴۰۰- تا ۴۰۰+ میلی ولت

خوردگی (CR) و شیب آندی/کاتدی (β_a, β_c) از این منحنی ها به دست آمدند. نرخ خوردگی (CR) از معادله زیر قابل محاسبه است:

$$CR(\text{mpy}) = 0.13 I_{\text{corr}}(\text{eq.wt.})/d$$

در جایی که (eq.wt.) اکی والان وزنی (g/Ah) و ۱/۰۹۵ و d چگالی نیکل (g/cm³) می باشد. نتایج خوردگی پلاریزاسیونی در جدول (۲) خلاصه شده است. مطابق با نتایج حاصل از خوردگی پوشش ها مشاهده می شود در پوشش های کامپوزیتی، پتانسیل خوردگی تابعی از میزان ذرات اکسید تیتانیوم رسوب کرده در داخل پوشش بوده و با افزایش درصد حجمی ذرات در پوشش، به دلیل خستگی بودن

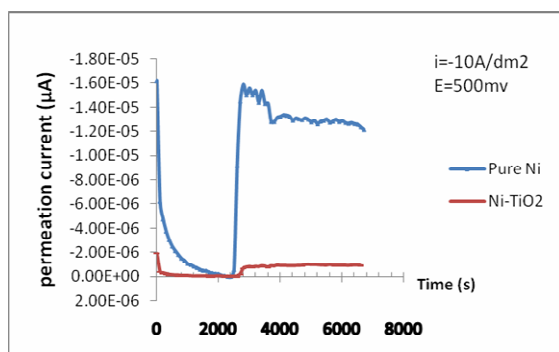
ذرات TiO₂ با جذب پروتن ها و یونهای نیکل به صورت مثبت باردار شده و می توانند در حین فرآیند آبکاری به همراه نیکل رسوب یابند. از این رو، میزان یونهای Ni²⁺ جذب شده بر روی سطح ذرات TiO₂ با افزایش در میزان پودر TiO₂ در حمام، افزایش می یابد. با کمک میدان الکتریکی، ذرات TiO₂ به همراه یونهای نیکل به سمت سطح کاتد حرکت کرده در آنجا یونهای Ni²⁺ جذب شده دشارژ شده، در نتیجه بر روی سطح کاتد رسوب کرده و منجر به حبس شدگی ذرات TiO₂ در رسوب می شود [۱۲]. به عبارت دیگر، با افزایش بیشتر ذرات TiO₂ در الکترولیت سرعت جذب ذرات افزایش یافته و در نتیجه منجر به همسویی بیشتر نانو ذرات TiO₂ خواهد شد [۱۳].

نتایج و تحلیل خوردگی

شکل (۷) نتایج الکتروشیمیایی به دست آمده از مطالعات پلاریزاسیونی برای پوشش نیکل خالص و پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ با مقادیر مختلف TiO₂، در محلول اسید سولفوریک ۵٪ در دمای محیط و pH= ۱ را با نرخ روبش ۱ mV/s و محدوده روبش پتانسیلی ۴۰۰- تا ۴۰۰+ میلی ولت (نسبت به SCE) را نشان می دهد. برای قابل مقایسه نمودن نتایج، ضخامت تمامی پوشش ها با هم برابر بوده و حدوداً برابر ۲۰ μm در نظر گرفته شد. ویژگی های خوردگی از جمله پتانسیل خوردگی (E_{corr})، نرخ

جدول ۲. نتایج حاصل از خوردگی پلاریزاسیونی نمونه ها در محیط اسید سولفوریک ۵٪ در دمای محیط

نوع پوشش	$\beta_a(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$i_{\text{Corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{Corr}}(\text{mV})$	CR(mpy)
Pure Ni	62	-147	3×10^{-3}	-559	0.41
Ni-TiO ₂ (10 g/l)	233	-64	6.4×10^{-4}	-533	0.08
Ni-TiO ₂ (50 g/l)	120	-126	7.5×10^{-5}	-480	0.01
Ni-TiO ₂ (100 g/l)	83	-85	4.6×10^{-5}	-398	0.006



شکل ۸. منحنی نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل خالص و پوشش کامپوزیتی (Ni-TiO₂) در دانسیته جریان ثابت ۱۰ A/dm²

همانطور که مشاهده می شود ماکزیمم جریان نفوذی هیدروژن (سرعت نفوذ هیدروژن) برای پوشش نیکل خالص حدود ۱۶ µA و برای پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ با ضخامت مشابه حدود ۱ µA می باشد که این نمایانگر قدرت بیشتر پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ در جلوگیری از نفوذ هیدروژن در مقایسه با نمونه پوشش نیکل خالص است.

همانطور که از بخش های پیشین نتیجه گیری شد، پوشش های کامپوزیتی Ni-TiO₂ در مقایسه با پوشش نیکل خالص ساختار ریزتر و فشرده تری را دارا می باشند. با توجه به آنکه مرزخانه ها به عنوان محل هایی جهت حبس شدگی غیر برگشت پذیر (irreversible trapping sites) برای هیدروژن، نقش ایفا می کنند لذا با ریزتر شدن دانه ها و به دنبال آن افزایش مرزخانه ها، محل های بیشتری برای به دام افتادن اتم های هیدروژن بوجود می آید و نتیجه هیدروژن با سرعت کمتری به داخل نمونه کامپوزیتی نفوذ می کند [۱۵۳].

این ذرات از لحاظ الکتروشیمیایی، پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تری (از -۵۵۹ mV تا -۳۹۸ mV) نسبت به پوشش نیکل خالص افزایش می یابد. براساس نتایج به دست آمده از جدول به روشنی واضح است که حضور نانوذرات TiO₂ منجر به بهبود قابل توجهی در مقاومت به خوردگی نسبت به پوشش نیکل خالص شده است. همچنین با افزایش غلظت حجمی ذرات TiO₂ در پوشش کامپوزیتی از ۴/۳۳ تا ۷/۶۲٪، چگالی جریان خوردگی از ۰/۰۰۳ به ۰/۰۰۳ A/cm² کاهش یافته و به عبارت دیگر نرخ خوردگی از مقدار ۰/۴۱ mpy به مقدار ۰/۰۰۶ mpy کاهش می یابد. TiO₂ طبق دو مکانیزم زیر نقش مهمی در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش ها ایفا می کند. اول آنکه این ذرات به عنوان موانع فیزیکی خشی در مقابل شیوع و توسعه خوردگی عمل کرده و با بهبود ریزساختار لایه نیکلی منجر به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش می شود [۱۴]. دوم آنکه توزیع ذرات TiO₂ در پوشش نیکلی باعث ایجاد تعداد زیادی میکرو سل های خوردگی می شود که در آنها با توجه به آنکه TiO₂ پتانسیل استاندارد مثبت تری نسبت به نیکل دارد، TiO₂ نقش کاتد و نیکل نقش آندی دارد. در واقع وجود این سل های خوردگی منجر به تسریع پلاریزاسیون آندی می شود. بنابراین حضور ذرات TiO₂ مانع از خوردگی موضعی شده و اساساً خوردگی یکنواخت رخ می دهد [۱۴].

بررسی مقاومت به نفوذ هیدروژنی پوشش نیکل خالص و Ni-TiO₂ در شکل (۸) نمودار I-t حاصل از آزمایش دوانتان برای

یافته در پوشش از ۴/۳۳٪ تا ۷/۶۲٪، نرخ خوردگی (CR) از ۰/۴۱ به ۰/۰۶ mpy کاهش می یابد.

۴- با مطالعه نفوذ هیدروژنی پوشش های نیکل خالص و پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ به روش الکتروشیمیایی مشخص گردید که پوشش کامپوزیتی در مقایسه با پوشش ساده نیکلی مقاومت بهتری در مقابل نفوذ اتم های هیدروژن از خود نشان می دهد، به عبارت دیگر سرعت نفوذ هیدروژن در پوشش کامپوزیتی در جریان بسیار کمتری نسبت به پوشش نیکلی ثابت می شود.

منابع

1. B. Veeraraghavan, H. Kim, B. HaranandB. Popov, *Comparison of mechanical, corrosion, and hydrogen permeation properties of electroless Ni-Zn-P alloys with electrolytic Zn-Ni and Cd coatings*, Corrosion Science Section, 59(Nov 2003)1003.
2. G. Chalaftris, *Evaluation of aluminum-based coating for cadmium replacement*, Doctoral Thesis, Granfield University, December 2003.
3. S. C. Mamani, *Study of hydrogen permeation and diffusion in steels: Predictive model for determination of desorbed hydrogen concentration*, M.sc thesis, Mechanical Department, University of Puerto Rico, (2005)5-49.
4. P. Korinko, T. Adams and G. Creech, *Hydrogen permeation resistant coatings*, Materials Science & Technology 2005 Conf., Pittsburg, PA, USA, (2005)25-28.
5. S. K. Yen, I. B. Huang, Z. S. Yen, *Effects of electrolytic zirconium oxide coating on hydrogen permeation of AISI 430 Stainless Steel*, Corrosion Journal, 56(2000)998.
6. R. G. Song, *Hydrogen permeation resistance of plasma-sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃-13%wt TiO₂ ceramic coatings on austenitic stainless steel*, Surface and Coating Technology, 168(2003)191-194.
۷. دکتر عماد رعایایی، مریم برازنده و محمدرضا فردی، بررسی نفوذ هیدروژن اتمی به داخل فولاد و تأثیر پوشش های فلزی در جلوگیری از این پدیده، اولین کنگره ملی خوردگی ایران، دانشگاه تهران، ۱۳۶۷.

همچنین می توان دلیل افزایش مقاومت به نفوذ هیدروژنی برای پوشش کامپوزیتی Ni-TiO₂ در مقایسه با پوشش نیکل خالص را به حضور ذرات TiO₂ در این گونه پوشش ها مربوط دانست. با توجه به خاصیت کاتالیستی TiO₂ [۱۶] حضور این ذرات در پوشش باعث تسریع بخشیدن به واکنش احیاء اتم های هیدروژن و کاهش غلظت این اتم ها بر روی سطح فلز و در نتیجه کاهش نفوذ آنها به داخل شبکه کریستالی فلز پایه می شود. حضور اندکی از این ذرات کاتالیستی در پوشش کافی است تا هیدروژن های اتمی بواسطه مواجه شدن با پتانسیل اضافی کمتر در مواضع پوشش داده شده بدان موضع مهاجرت کرده و به هیدروژن ملکولی تبدیل شوند [۷].

مطابق منحنی شکل (۸) یکی از محدودیت ها و ایرادات در حین انجام آزمون، ظاهر شدن نویز و پارازیت در نمودار جریان-زمان می باشد که در واقع بیانگر وقوع خوردگی شیاری در نمونه می باشد و علت آن بر می گردد به نحوه قرارگیری و آب بندی نمونه در وسط سل دوانتان، بنحوی که ممکن است نمونه آنقدر سفت در محل خود آب بندی شده باشد که منجر به ایجاد پیچش در آن شود و یا آنقدر شل در محل خود قرار گرفته باشد که در محل قرارگیری آن نشتی بوجود آید [۱۷].

نتیجه گیری

۱- مقدار ذرات رسوب یافته در پوشش با میزان ذرات معلق در حمام رابطه مستقیم دارد. بدین معنی که با افزایش غلظت ذرات TiO₂ از ۱۰g/lit تا ۱۰۰g/lit در حمام، درصد حجمی ذرات رسوب یافته در پوشش از ۴/۳۳٪ تا ۷/۶۲٪ افزایش یافت.

۲- با افزایش درصد ذرات رسوب یافته TiO₂ در پوششهای کامپوزیتی و بر اساس مکانیزم استحکام دهی ریزدانه‌گی و استحکام دهی پراکندگی سختی پوشش ها افزایش می یابد.

۳- پوششهای کامپوزیتی در مقایسه با پوشش نیکل خالص مقاومت به خوردگی بهتری در اسید سولفوریک ۵٪ از خود نشان داده و از طرفی با افزایش درصد حجمی ذرات رسوب

8. T. Ohashi, *Three dimensional structure of the geometrically necessary dislocation in matrix inclusion systems under uniaxial tensile loading*, International Journal of Plasticity, 20(2004)1093-1109.
9. F. Hou, W. Wang and H. Guo, *Effect of the dispensability of ZrO₂ nanoparticles of nanocomposite coatings*, Applied Surface Science, 54 (2005)134-143.
10. L. Dua, *Preparation, microstructure and tribiological properties of nano-Al₂O₃/Ni brush plated composite coatings*, Surface & Coatings Technology, 192(2005)311-316.
11. N. Guglielmi, *Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix*, Journal of Electrochemistry Society, 119(1972) 1009-1016.
12. C. S. Lin, C. Y. Lee, C. F. Chang, C. H. Chang, *Annealing behavior of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coatings*, Surface & Coatings Technology, 200(2006)3690.
13. L. Shi, C. Sun, P. Guo, F. Zhou, W. Liu, *Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating*, Applied Surface Science, 252(2006)3591-3599.
14. P. K. Datta, J.S. Burnell-Gray, *Advanced in Surface Engineering*, Vol. 3, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, (1994) 3.
15. B. St pie, A. Gierlotka, D. Budniok, *Composite layers in Ni-P system containing TiO₂ and PTFE*, Thin Solid Films, 349(1999)43-50.
16. "Titanium-Oxide Photocatalyst", Three Bond Technical News Issued, Part 62, (2004).
17. Stephen Leonard Amey, *The determination of hydrogen behavior in low carbon steel as a function of surface treatment*, PhD thesis, Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, (1993).

Archive of SID