



## بررسی اثر افزودن ساخارین و پارامترهای آبکاری پالسی بر روی مقاومت خوردگی پوشش نانوکامپوزیت Ni-Cu-TiO<sub>2</sub>

غلامرضا منصور<sup>۱</sup>، منصور فرزام<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>. دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، دانشجو کارشناسی ارشد، مهندسی مواد

<sup>۲</sup>. دانشگاه صنعت نفت آبادان، دانشیار و عضو هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت آبادان

### چکیده

در این پژوهش آبکاری پوشش نانوکامپوزیتی Ni-Cu-TiO<sub>2</sub> را با جریان پالسی (PC) و تاثیر میزان ساخارین و پارامترهای پالسی بر روی مقاومت به خوردگی پوشش را مورد بررسی قرار می دهیم. مورفولوژی پوشش کامپوزیتی بوسیله میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش از محلول ۳.۵٪ NaCl استفاده شد و آزمایشات پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام گردید. نتایج نشان می دهد با افزایش میزان ساخارین، باعث کاهش عمق فرورفتگی های سطحی و کلوخه های بزرگ ذرات اکسید تیتانیم شده و همین امر مقاومت به خوردگی در مقادیر بالای ساخارین در پوشش را افزایش می دهد. با افزایش دانسیته جریان اندازه دانه ها ریزتر شده و میزان مس موجود در پوشش کاهش می یابد و مقاومت به خوردگی به دلیل کاهش میزان مس و وجود مرز دانه ها کاهش می یابد. همچنین با افزایش فرکانس، جریان خوردگی کم می شود. در فرکانسهای بالا زمان خاموشی بسیار کوتاه می شود و میزان رسوب ذرات نانو در پوشش کاهش پیدا میکند. این کاهش ذرات نانو سبب می شود تا ذرات آگلومره در پوشش کاسته شود زیرا ذرات آگلومره به عنوان نقاط پر انرژی محسوب شده و مکانهای برای ایجاد خوردگی در پوشش می شود از اینرو خوردگی را افزایش می دهد. با افزایش چرخه کاری جریان خوردگی افزایش می یابد که به دلیل وجود تنش باقیمانده در پوشش می باشد.

**واژه های کلیدی:** پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Cu-TiO<sub>2</sub>، ساخارین، دانسیته جریان، فرکانس، مقاومت به خوردگی.

## مقدمه

پوشش های کامپوزیتی که شامل ذرات صلب در زمینه فلزی می باشند، در سال های اخیر برای بسیاری از کاربردها همانند قطعات ساینده برشی، مته های دندانپزشکی و غیره توسعه یافته اند. لایه نشانی الکتریکی<sup>۱</sup>، از روش های مهم برای تهیه کامپوزیت های زمینه فلزی محسوب می شود. مثلاً پوشش نیکل-اکسید تیتانیوم برای افزایش عمر اقتصادی در پل های پیچشی استفاده می شود [۱]. جریان الکتریسیته مورد استفاده در آبکاری الکتریکی می تواند به دو صورت مستقیم و پالسی باشد. پوشش در حالت مستقیم بسیار متخلخل و ناپیوسته است ولی در حالت پالسی، به دلیل آزاد شدن هیدروژن در هنگام زمان خاموشی، یکنواخت و پیوسته است. هم چنین بهبود خواص مکانیکی و خوردگی نیز انتظار می رود [۲].

آلیاژهای نیکل مس از لحاظ تشکیل محلول جامد همگن مشهور هستند و دارای مقاومت به خوردگی بالا به خصوص در محیط های کلریدی و آمونیاکی هستند. بنابراین این آلیاژ قابلیت کاربرد در صنایع دریایی و مبدل های حرارتی دارد [۳]. در این پژوهش آبکاری الکتریکی پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Cu-TiO<sub>2</sub> با استفاده از جریان پالسی، تأثیر میزان ساخارین و پارامترهای آبکاری (تغییرات پیک دانسیته جریان (Ip)، فرکانس و چرخه کاری) بر روی خواص خوردگی پوششها مورد بررسی قرار می گیرد.

## مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از ورق فولادی St ۳۷ با ابعاد ۲۰ میلیمتر مکعب به عنوان کاتد و نیکل خالص ۹۹/۹۹ درصد با ابعاد ۶۰ میلیمتر مربع به عنوان آنود استفاده می شود. قبل از انجام پوشش دهی نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ پولیش شده و عملیات آماده سازی با محلول چربی گیری استون به مدت ۱۵ دقیقه و اسید شویی به منظور فعال سازی سطح نمونه ها با استفاده از اسید سولفوریک ۱۰ درصد وزنی به مدت ۵ دقیقه انجام گردید. جهت ساخت حمام آبکاری از مواد ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. ترکیب حمام آبکاری مورد استفاده در جدول ۱ ارایه شده است. بعد از تهیه حمام آبکاری، نانو ذرات اکسید تیتانیم (TiO<sub>2</sub>) با اندازه تقریبی ۱۵ تا ۳۰ نانومتر به میزان ۱۰ گرم بر لیتر و به صورت سوسپانسیون به الکترولیت افزوده شد. جهت جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات از فعال کننده سطحی آنیونی (SDS) استفاده گردید. جهت تنظیم pH از محلول آمونیاک استفاده گردید و pH محلول الکترولیت در حدود ۹ تنظیم گردید. بعد از عملیات پوشش دهی، مورفولوژی سطحی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TSCAN Mira II که مجهز به طیف سنج تفکیک گر انرژی ایکس می باشد بررسی گردید و به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه ها در محلول NaCl ۳.۵% قرار داده شد و از یک پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی با ظرفیت ۵۰۰ میلی لیتر برای آزمایشات پلاریزاسیون و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) استفاده شد. همه آزمایشات الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه Autolab مدل PGST۳۰۲N و با نرم افزار Nova۱.۸ انجام شد. آزمایشات پلاریزاسیون

<sup>۱</sup> Electrodeposition

پتانسیوداینامیک با نرخ روبش  $1 \text{ mV/s}$  از پتانسیل  $500 \text{ mV}$  تا  $500 \text{ mV} +$  از مدار باز جهت تعیین پتانسیل و چگالی جریان خوردگی استفاده شد. آزمایش طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده فرکانس  $10 \text{ KHz}$  تا  $10 \text{ MHz}$  و با دامنه  $10 \text{ mV} \pm$  حول پتانسیل مدار باز انجام شد.

## نتایج و بحث

### تأثیر دانسیته جریان بر مقاومت به خوردگی

به منظور بررسی اثر دانسیته جریان، پوششهای مختلفی در مقادیر دانسیته جریان ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع در محلولی حاوی ۱۰ گرم بر لیتر نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  تهیه شد. نتایج نشان میدهد که با افزایش جریان کریستالها ریز شده و ساختار از حالت رشد صفحه ای به سمت رشد ستونی ریز میل می کند. دلیل این تغییر ساختار به علت این است که در دانسیته جریان بالا سرعت تخلیه یونها در کاتد افزایش می یابد و در نتیجه دامنه تشکیل هسته های جدید توسعه می یابد و همین امر سبب ریز شدن ساختار می گردد [۵ و ۴]. شکل ۱ مورفولوژی ریز شدن دانه ها را در پوشش نشان می دهد. همچنین با افزایش پیک دانسیته جریان، جریان خوردگی به دلیل کاهش میزان مس موجود در پوشش افزایش می یابد. در بازده جریان بالا میزان مس کاهش و میزان نیکل افزایش می یابد از طرفی اندازه دانه ها کاهش یافته و مرز دانه ها به علت داشتن عیوب و ساختار نامنظم که مکانهای ترجیحی خوردگی می باشد بیشتر می گردد و مقاومت خوردگی کاهش می یابد [۶]. شکل ۲ و ۳ منحنی پلاریزاسیون و امپدانس (نایکویست) پوشش و جدول ۲ مقادیر  $R_p$  و  $E_{\text{corr}}$ ،  $I_{\text{corr}}$  مربوط به منحنی های پلاریزاسیون (به ترتیب جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون) در جریانهای مختلف را نشان می دهد.

### اثر فرکانس بر مقاومت به خوردگی

منحنی پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی پوشش در فرکانسهای ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰۰ هرتز در شکل ۴ و ۵ و مقادیر مربوط به منحنی ها پلاریزاسیون در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج با افزایش فرکانس جریان خوردگی کم می شود در فرکانسهای بالا زمان خاموشی بسیار کوتاه می شود و میزان رسوب ذرات نانو در پوشش کاهش پیدا میکند. این کاهش ذرات نانو سبب می شود تا ذرات آگلومره در پوشش کاسته شود زیرا ذرات آگلومره به عنوان نقاط پراثری محسوب شده و مکانهای برای ایجاد خوردگی در پوشش می شود و خوردگی را افزایش می دهد [۷-۹].

### اثر چرخه کاری بر مقاومت به خوردگی

منحنی پلاریزاسیون پوشش  $\text{Ni-Cu-TiO}_2$  در چرخه کاری ۱۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد در شکل ۶ و مقادیر مربوط به منحنی ها در جدول ۴ نشان داده شده است. با افزایش چرخه کاری، جریان خوردگی افزایش می یابد علت

آن این است که با افزایش چرخه کاری زمان خاموشی کاهش می یابد و شرایط به حالت جریان مستقیم نزدیک می شود. به دلیل زمان خاموشی کوتاه، آزاد سازی یون هیدروژن کمتر اتفاق می افتد و به نوبه خود تنش های باقی مانده بیشتر است و محل های مناسب برای ایجاد خوردگی در پوشش می باشد با افزایش چرخه کاری تا ۷۰ درصد زمان خاموشی بسیار کوتاه می شود و تنش باقیمانده در پوشش افزایش می یابد بنابراین جریان خوردگی افزایش می یابد [۱۱ و ۱۰].

#### تاثیر افزودن ساخارین بر مقاومت به خوردگی

شکل ۷ منحنی مربوط به پلاریزاسیون پوشش در مقادیر ۱، ۳ و ۵ گرم بر لیتر ساخارین (سدیم دودسیل سولفات) و همچنین مقادیر مربوط به منحنی در جدول ۵ نشان داده شده است. همانطور که از نمودار مشخص است افزودن مقادیر کم ساخارین مقاومت به خوردگی را نسبت به نمونه بدون افزودنی کاهش می دهد اما افزودن مقادیر ۳ گرم مقاومت به خوردگی را افزایش و افزایش آن تا ۵ گرم مقاومت به خوردگی را به نحو چشمگیری افزایش می دهد. دلیل کاهش اولیه مقاومت خوردگی را می توان به ریزش ساختار در اثر افزودن ساخارین و افزایش مرزدانه به عنوان مراکز تجمع عیوب دانست. از طرفی اضافه کردن ساخارین موجب کاهش نانو ذرات اکسید تیتانیم در پوشش می شود که این خود بر روی مقاومت به خوردگی پوشش اثر می گذارد. افزودن ساخارین باعث کاهش عمق فرورفتگی های سطحی می شود، کاهش این فرورفتگی ها که مکانهای برای نشستن کلوخه های بزرگ ذرات اکسید تیتانیم می باشد باعث توزیع یکنواخت ذرات در پوشش می شود و همین امر مقاومت به خوردگی در مقادیر بالای ساخارین در پوشش را افزایش می دهد [۱۲].

#### نتیجه گیری

- ۱) مقاومت به خوردگی در جریانهای بالا به دلیل کاهش میزان مس، ریز شدن دانه ها و افزایش مرز دانه ها کاهش می یابد.
- ۲) در فرکانسهای بالا زمان خاموشی بسیار کوتاه می شود و میزان رسوب ذرات نانو در پوشش کاهش پیدا میکند. این کاهش ذرات نانو سبب می شود تا ذرات آگلومره در پوشش کاسته شود از اینرو مقاومت خوردگی افزایش می یابد.
- ۳) با افزایش چرخه کاری جریان خوردگی افزایش می یابد که به دلیل وجود تنش باقیمانده در پوشش می باشد که بر روی جریان خوردگی اثر می گذارد. در سیکل های کاری بالا به دلیل اینکه زمان خاموشی کم است زمان برای آزاد شدن تنش کمتر است در نتیجه تنش باقی مانده بیشتری در پوشش وجود دارد و مقاومت به خوردگی کاهش می یابد.
- ۴) با افزایش غلظت ساخارین در حمام سطح پوشش بدلیل جلوگیری از کلوخه ای شدن، صافتر و یکنواختتر است و مقاومت به خوردگی به دلیل ریز شدن دانه ها و کاهش زبری سطح بیشتر است.

## مراجع

۱. T. Lampk and A. Leopold, "Correlation between structure and corrosion behavior of nickel dispersion coatings containing ceramic particles of different size", surface and coatings technology, (۲۰۰۶).
۲. M. Stroumbouli and P.Gyftou, "Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix composite electrocuting", Surface & Coatings Technology ۱۹۵ (۲۰۰۵) ۳۲۵-۳۳۲.
۳. G. Wu and Zhou DR & et al., "Electro-deposited Co-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coatings". Surface and Coatings Technology, ۱۷۶(۲): ۱۵۷-۱۶۴ JAN ۱ ۲۰۰۴.
۴. W.D. Callister and Jr., Material science and engineering, An introduction, ۳rd ed. John p. ۶۷۷, Wiley and Sons, Inc, New york (۱۹۹۴).
۵. Y. Zhang and Y. Yang , Peng Xiao, " Preparation of Ni nanoparticle-TiO<sub>2</sub> nanotube composite by pulse electrodeposition", science Direct , Materials Letters ۶۳ (۲۰۰۹) ۲۴۲۹-۲۴۳۱.
۶. M. Surender and R. Balasubramaniam, B. Basu,. "Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite Coatings",. Tribology International ۳۷ (۲۰۰۴) ۷۴۳-۷۴۹.
۷. S. Ranganatha and T.V. Venkatesha; "Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings and their properties", Applied Surface Science ۲۵۶, (۲۰۱۰) ۷۳۷۷-۷۳۸۳.
۸. D. Thiemig and A. Bund, " Characterization of electrodeposited Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings", Surface & Coatings Technology, ۲۰۲, ۲۰۰۸, ۲۹۷۶-۲۹۸۴.
۹. J. yin Fei and G. D. Wilcox, Surf. Coat. Technol. ۲۰۰ (۲۰۰۶) ۳۵۳۳. ۳۵۳۹.
۱۰. S.K. Ghosh and A.K. Grover, "Nano crystalline Ni/Cu alloy plating by pulse electrolysis", Surface and Coatings Technology ۱۲۶ (۲۰۰۰) ۴۸-۶۳.
۱۱. I. Baskaran and T.S.N. Sankara Narayanan, " Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties". Science Direct, Materials Letters ۶۰ (۲۰۰۶) ۱۹۹۰-۱۹۹۵.
۱۲. HE. Xin-kuai, QIU Guan-zhou, "Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath", Transe.Nomferrous Met.Soc.China, ۱۷, (۲۰۰۷), pp۶۸۵-۶۹۱.

جدول ۱: ترکیب حمام رسوب دهنده پوشش نانو کامپوزیتی Ni-Cu-TiO<sub>2</sub>.

میزان g/l	حمام
۲۰۰	سولفات نیکل (NiSO <sub>4</sub> ·۶H <sub>2</sub> O)
۱۵	سولفات مس (CuSO <sub>4</sub> ·۶H <sub>2</sub> O)
۱۰	کلرید نیکل (NiCl <sub>2</sub> ·۶H <sub>2</sub> O)
۱	سدیم دودسیل سولفات (SDS)
۲۰	سیترات سدیم (Trisodium Citrate)

جدول ۲: نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون در دانسیته جریان های مختلف.

I <sub>p</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
۱۵۰	۲۴.۶۸	-۸۲۸	۳۳۷
۱۰۰	۱۳.۴۶	-۷۸۹	۱۸۴۳
۵۰	۵.۵۸	-۶۷۸	۵۵۸۸
۲۵	۱.۰۳۶	-۶۷۱	۸۷۳۴

جدول ۳: نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون در فرکانس های مختلف.

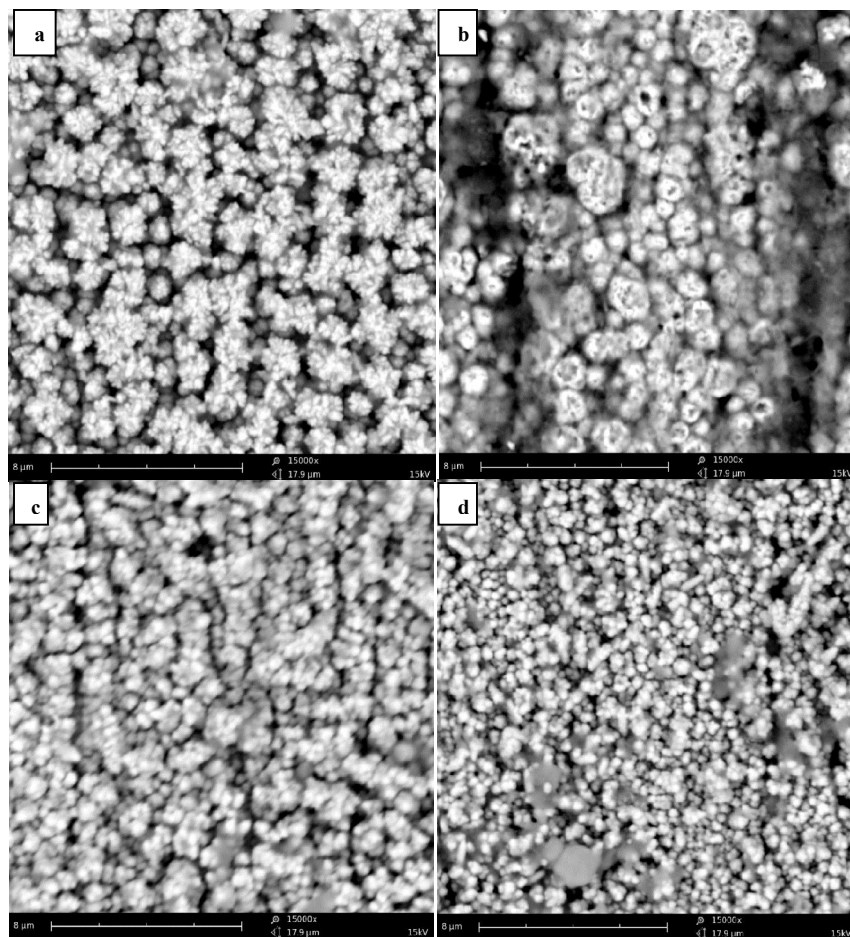
f	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
۱۰	۶۸.۳۴	-۸۵۹	۴۰۴
۱۰۰	۲۸.۹۳	-۷۸۰	۱۲۸۴
۱۰۰۰	۱۳.۱۴	-۶۸۷	۳۱۵۲

جدول ۴: نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون در چرخه کاری مختلف.

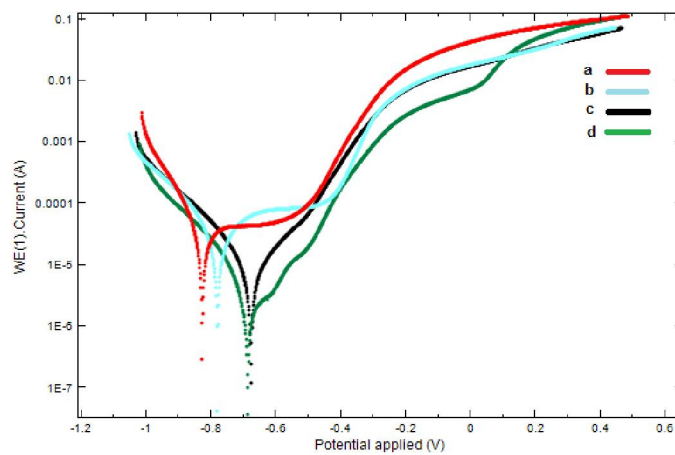
Θ (%)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
۱۰	۵.۵۸	-۶۷۸	۵۵۸۸
۳۰	۱۳.۱۲	-۷۸۸	۲۷۷۰
۵۰	۲۹.۶	-۸۲۸	۱۸۵۹
۷۰	۶۸.۸۲	-۸۷۱	۴۷۰

جدول ۵: نتایج حاصل از منحنی های پلاریزاسیون در مقادیر مختلف ساخارین.

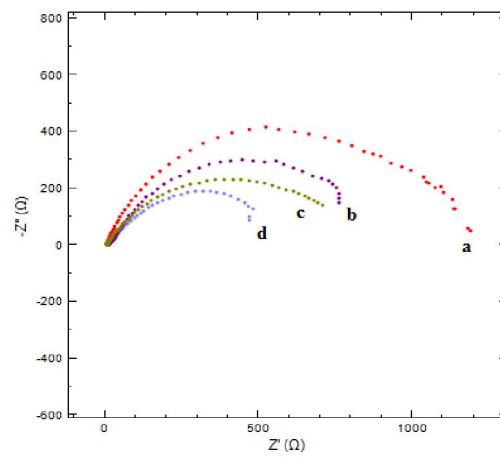
Sample	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV)	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
Without SDS	۱۲.۴۸	-۵۹۳	۱۸۷۵
۱g/l	۱۳.۱۲	-۵۷۰	۱۳۴۵
۳ g/l	۹.۶۱	-۵۶۷	۵۶۸۳
۵ g/l	۴.۳۲	-۴۸۷	۸۵۳۴



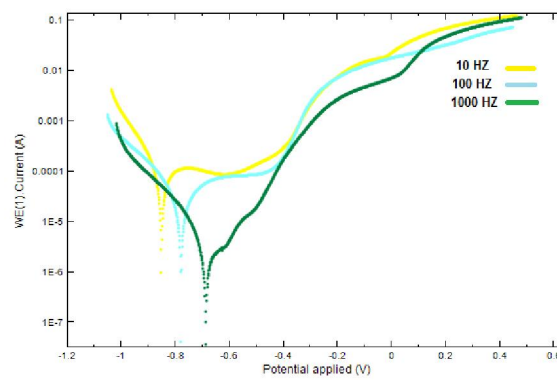
شکل ۱: تاثیر دانسیته جریان بر روی مورفولوژی پوشش (a)  $25 \text{ mA/cm}^2$  (b)  $50 \text{ mA/cm}^2$  (c)  $100 \text{ mA/cm}^2$  (d)  $150 \text{ mA/cm}^2$ .



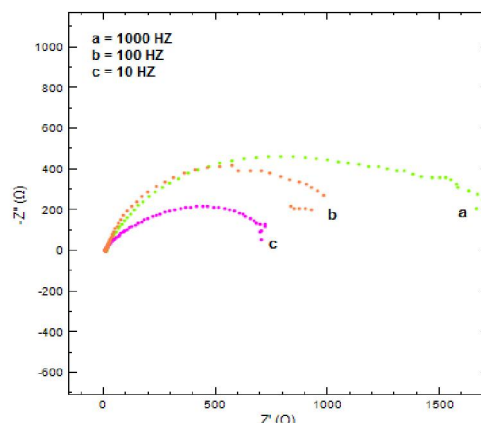
شکل ۲: اثر دانسیته جریان بر روی منحنی پلاریزاسیون پوشش در جریانهای (a)  $25 \text{ mA/cm}^2$  (b)  $50 \text{ mA/cm}^2$  (c)  $100 \text{ mA/cm}^2$  (d)  $150 \text{ mA/cm}^2$ .



شکل ۳: منحنی نایکوئیست پوشش در جریانهای (a)  $25 \text{ mA/cm}^2$  (b)  $50 \text{ mA/cm}^2$  (c)  $100 \text{ mA/cm}^2$  (d)  $150 \text{ mA/cm}^2$ .



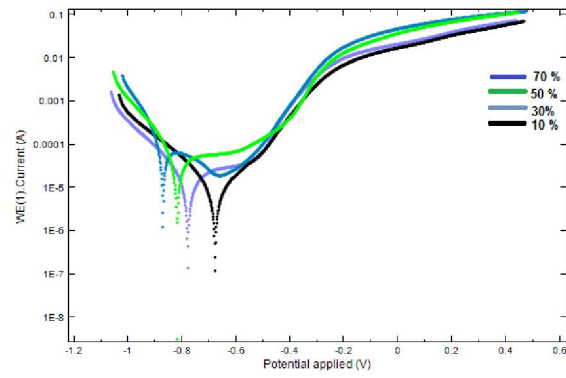
شکل ۴: تاثیر فرکانس بر منحنی پلاریزاسیون پوشش.



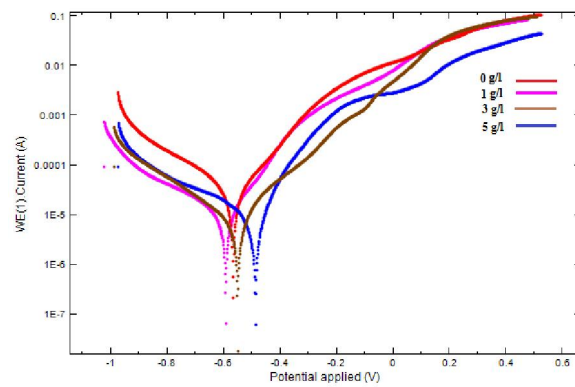
شکل ۵: منحنی نایکوئیست در فرکانسهای مختلف.



پانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح



شکل ۶: تاثیر چرخه کاری بر منحنی پلاریزاسیون پوشش.



شکل ۷: تاثیر افزودنی ساخارین بر منحنی پلاریزاسیون پوشش.