

سنتز پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ و بررسی رفتار خوردگی آنها در محلول ۳/۵٪ NaCl

مهدی عبدالملکی^{۱*}، رضا گلبداغی^۲، سمیه احمدیه^۳

^۱ گروه شیمی، دانشگاه سید جمال الدین اسدآبادی، اسدآباد، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۳ دانشگاه تبریز، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۳۰

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۶/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۱۶

چکیده

در تحقیق حاضر پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ به روش رسوب دهی الکتریکی و در محلولهایی با مقادیر مختلف نانو ذرات SiO₂ و با اعمال چگالی جریان متوسط ۲۰ mA/cm² سنتز شدند. سپس مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌ها با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مطالعه شد. مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاصل با استفاده از تکنیک‌های پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون Tafel در محلول ۳/۵٪ NaCl بررسی شد. نتایج این مطالعات نشان داد که پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاصل در مقایسه با پوشش Ni-W خالص از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردارند. بیشترین مقاومت به خوردگی برای پوشش کامپوزیتی تهیه شده از محلولی با غلظت ۶ g/L از نانو ذرات SiO₂ بدست آمد. هم‌رسوبی با بیشترین درصد ذرات ثانویه تقویت کننده SiO₂ در بافت پوشش و مورفولوژی ریزساختار و بدون عیوب سطحی و میکروتُرک، از دلایل اصلی بهبود رفتار خوردگی این پوشش است.

کلمات کلیدی: ترسیب الکتروشیمیایی، پوشش نانوکامپوزیتی، مقاومت به خوردگی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

اعمال پوشش‌های مختلف به منظور حفاظت یا کاربردهای ابرخازنی در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱، ۲]. پوشش‌های نیکل-تنگستن در مقادیر بهینه تنگستن با داشتن خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی از جمله سختی و مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون بالا، در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳-۶]. روش‌های مختلفی برای اعمال این پوشش‌ها وجود دارد که از این میان، روش رسوب‌دهی الکتریکی به علت سادگی و ارزانی، دمای پایین فرآیند، سادگی دستیابی به ساختار نانو و همچنین تولید پوشش‌هایی با چگالی بالا و تخلخل کم، یکی از روش‌های مناسب پوشش دهی بوده که در چند دهه گذشته مورد توجه خاص محققین قرار گرفته است [۷]. در این روش با تغییر متغیرهای پوشش دهی از جمله ترکیب شیمیایی الکترولیت، دما، pH، چگالی جریان، بسامد و همچنین افزودن ذرات سرامیکی سخت می‌توان طیف گسترده‌ای از خواص در پوشش ایجاد کرد. اگرچه فلزاتی مانند تنگستن و مولیبدن را نمی‌توان به تنهایی بر روی یک سطح ترسیب داد اما

این فلزات را در حضور عناصری مانند نیکل، آهن و کبالت می‌توان بر روی یک سطح ترسیب داد البته حضور مواد کمپلکس کننده در محلول پوشش دهی (مانند سیترات‌ها) نیز لازم است [۶].

پوشش‌های نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات سرامیک به عنوان فاز تقویت کننده، خواص خوردگی و سایشی این پوششها را به مقدار قابل توجه بهبود داده و موجب کاربرد روز افزون آنها در صنایع خودرو و الکترونیک شده است [۸-۱۰]. در بین نانوذراتی که به منظور تقویت خواص پوششها استفاده شده است، نانو ذرات SiO₂ به دلیل سختی بالا، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی زیاد و توزیع مناسب در زمینه‌های فلزی، به عنوان ذره تقویت کننده در پوشش‌های کامپوزیتی بسیار مورد توجه قرار گرفته و مصارف ویژه‌ای در حوزه صنایع الکتریکی یافته است [۱۱، ۱۲]. سیسی و همکاران [۱۱] نشان دادند که افزودن ذرات SiO₂ به پوشش Ni-W باعث افزایش سختی از ۷۶۳ Hv به ۸۲۳ Hv می‌شود. همچنین، مطالعات کاستروبی و همکاران [۱۳] نشان می‌دهد که به دلیل هم رسوبی ذرات SiO₂ که بطور یکنواخت در زمینه فلزی نیکل توزیع یافته اند، ریزساختاری دانه ریزتر و فشرده تر حاصل می‌شود که در نهایت باعث بهبود قابل ملاحظه مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود.

از آنجائیکه بر اساس مطالعات انجام شده [۱۲] استفاده از ذرات سیلیس در مقادیر بیش از ۱۰ درصد باعث افت سختی و در نتیجه کاهش مقاومت به سایش می‌شوند، در این تحقیق سعی شده است تا با روش رسوب دهی الکتروشیمیایی مقادیر مختلف نانو ذرات SiO₂ (در مقادیر کمتر از ۱۰ درصد) تاثیر این ذرات بر ریزساختار پوشش‌های نیکل- تنگستن بررسی و بهبود رفتار خوردگی این پوششها توسط روشهای مختلف الکتروشیمیایی صحنه‌گزاری و در مقدار بهینه‌ای برای استفاده این ذرات به لحاظ بهبود مقاومت به خوردگی پوششها ارائه شود.

۲- مواد و روش تحقیق

در ابتدا برای آماده سازی زیرلایه نمونه‌ها، صفحات مسی با ابعاد ۱ cm² × ۱ cm² × ۱ و با خلوص ۹۹/۹٪ بریده شده و سپس با کاغذ سمباده های ۶۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ سمباده زده شدند و در ادامه در محلول سدیم هیدروکسید ۳۰٪ به مدت ۵ دقیقه چربی گیری شده و در آب مقطر شسته شدند. نهایتاً صفحات در محلول اسید سولفوریک ۱۰٪+ هیدروژن پراکسید ۱۵٪ به مدت ۱ دقیقه اسید شویی شده و پس از شستشو در آب مقطر، به محلول پوشش دهی منتقل می‌شود. زمان پوشش دهی برای کلیه نمونه‌ها ۳۰ دقیقه بوده است. ترکیب شیمیایی و شرایط محلول پوشش دهی در جدول شماره ۱ ارائه شده است و محلولهای موردنیاز از آب مقطر دو بار تقطیر شده تهیه شده اند. نانوذرات اکسید سیلیس با ابعاد ۸۰ نانومتر به عنوان ذرات افزودنی برای پوشش‌های کامپوزیتی و ورق نیکلی به مساحت ۵۰ سانتی متر مربع به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. قابل ذکر است که به منظور توزیع یکنواخت نانو ذرات درون الکترولیت، محلول حاوی نانو ذرات و سورفکتانت (SDS) به مدت ۶ ساعت تحت هم زدن مغناطیسی قرار گرفته و پس از آن به مدت نیم ساعت در معرض امواج آلتراسونیک قرار گرفت. تلاطم در محلول

در حین رسوبدهی توسط یک همزن مغناطیسی ایجاد شد و دمای محلول توسط یک دماسنج در حین پوشش دهی در حدود ۵۰ درجه سانتیگراد کنترل و نگهداری شد.

جدول ۱. ترکیب و شرایط محلول پوشش دهی الکتروشیمیایی Ni-W/SiO₂

ترکیب شیمیایی	غلظت (g/L)	شرایط آبراری
NiSO ₄ ·6H ₂ O	۱۵	دانسیته جریان اعمالی: ۲۰ mA/cm ²
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	۷۰	دما: ۵۰ °C
NaKC ₄ H ₄ O ₆	۱۰۰	pH: ۶
SiO ₂	۹-۰	مدت زمان: ۳۰ دقیقه

مورفولوژی سطح پوشش‌ها، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3 TESCAN ساخت کشور جمهوری چک بررسی شد. برای تعیین درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده زمینه آلیاژی و ذرات تقویت کننده درون پوشش‌ها، از آنالیزگر ترکیب شیمیایی (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) متصل به دستگاه FE-SEM استفاده شد. تستهای خوردگی الکتروشیمیایی شامل پتانسیل مدار باز (OCP)، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی در محلول NaCl ۳/۵٪ توسط یک دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات پیشرفته Ivium (مدل Vertex 1A) مجهز به نرم افزار Iviumsoft انجام گرفت. در این آزمایشات یک توری پلاتینی با سطح هندسی ۲۰ cm² به عنوان الکتروود کمکی استفاده شد درحالیکه تمامی پتانسیلها نسبت به الکتروود مرجع کالومل (SCE) اندازه گیری شد. پیش از اندازه گیریهای امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون، نمونه ها جهت بدست آوردن پتانسیل مدار باز (OCP) در محلول NaCl ۳/۵٪ غوطه ور می شوند. منحنی های پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل ۰/۲ V ± نسبت به OCP و با سرعت اسکن ۰/۲ mV/s ثبت شدند. تستهای امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰ KHz - ۱ mHz ثبت شده و داده های EIS بدست آمده با استفاده از نرم افزار ZSim 3.22d فیت و آنالیز شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش های Ni-W/SiO₂ با تغییر غلظت نانو ذرات در حمام

شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریز ساختار پوششهای رسوب داده شده با غلظتهای مختلف نانو ذرات سیلیس را نشان میدهد. تصویر (الف-۱) مربوط به پوشش نیکل - تنگستن ایجاد شده بدون حضور ذرات سیلیس در محلول و شکلهای (ب-۱) و (پ و ج) مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش های نانو کامپوزیتی با غلظتهای ۳، ۶ و ۹ گرم بر لیتر نانو ذرات سیلیس است. هما نظور که مشاهده می گردد، هم رسوبی نانو ذرات سیلیس با آلیاژ نیکل - تنگستن در پوشش باعث تغییر ساختار میکروسکوپی پوشش نسبت به حالت آلیاژی خالص میشود. در هم رسوبی نانو ذرات سیلیس به مقدار ۳ گرم بر لیتر در زمینه نیکل - تنگستن (شکل ۱-ب) ریز ساختار پوشش یکپارچه تر شده است چرا که نانو ذرات سیلیس مکان های ترجیحی بیشتری

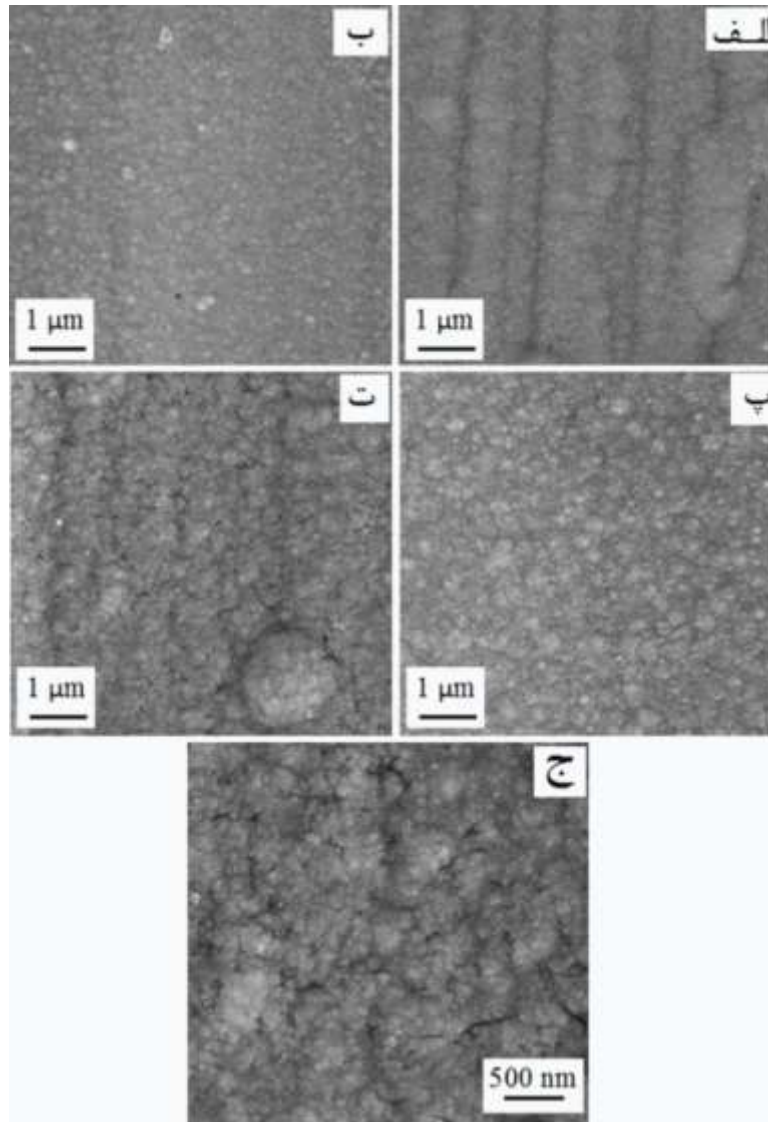
برای جوانه زنی زمینه فلزی فراهم کرده است و با افزایش نرخ جوانه زنی و کاهش میزان رشد دانه ها، پوششی یکنواخت تر و فشرده تر حاصل می شود [۱۴-۱۶]. تاثیر نانوذرات سرامیکی بر یکنواختی و ریز شدن رسوبات فلزی حاصل از روشهای الکتروشیمیایی در تحقیقات متعدد [۱۷، ۱۸] مورد بحث و آزمایش قرار گرفته است و در این پژوهش نیز به وضوح در مقایسه شکل های الف و ب مشاهده می شود. مکانیزم هم‌رسوبی ذرات تقویت کننده در پوشش دهی الکتروشیمیایی توسط گاکلیمی و توسط یک مدل جذب دو مرحله ای توضیح داده می شود [۱۹]:

۱- مرحله جذب ضعیف: این مرحله ماهیت فیزیکی دارد. در این مرحله ذراتی که یک لایه از یون‌ها و یا مولکول‌های موجود در الکترولیت روی سطح شان ایجاد شده (کمپلکس ذره-یون)، به واسطه نیروهای هیدرودینامیکی وارد لایه دوگانه هلمهولتز شده و به طور ضعیف جذب سطح کاتد می‌شوند. ابر یونی پیرامون ذرات مانع از تماس ذرات با الکتروود شده و تا مرحله بعد باقی می‌ماند.

۲- مرحله جذب قوی: این مرحله ماهیت الکتروشیمیایی دارد. در این مرحله به واسطه میدان‌های الکتریکی اطراف کاتد، بین ذرات (که به صورت ضعیفی جذب سطح شده بودند) و سطح کاتد یک واکنش الکتروشیمیایی رخ می‌دهد که باعث احیاء ابر یونی اطراف ذره می‌شود. با احیاء یون‌های فلزی، ذرات قویا جذب پوشش می‌شوند و این ذرات به تدریج در زیر لایه های احیاء شده بعدی، مدفون شده و پوشش کامپوزیتی حاصل می‌شود. این ذرات دفن شده در زمینه فلزی، خود مکان ترجیحی مناسبی برای احیا و رسوب یونهای نیکل بوده و با افزایش نرخ جوانه زنی و کاهش رشد دانه ها، باعث کمتر شدن فضای بین گل کلم‌ها و ایجاد ساختار فشرده و درنهایت بهبود خواص پوشش میشود. بطور کلی برای تهیه پوششهای نانوکامپوزیتی باید سرعت جوانه زنی (هسته زایی) ذرات نسبت به سرعت رشد آنها بیشتر شود، در اینصورت تعداد ذرات بیشتر و اندازه آنها ریزتر (نانومتری تر) خواهد شد.

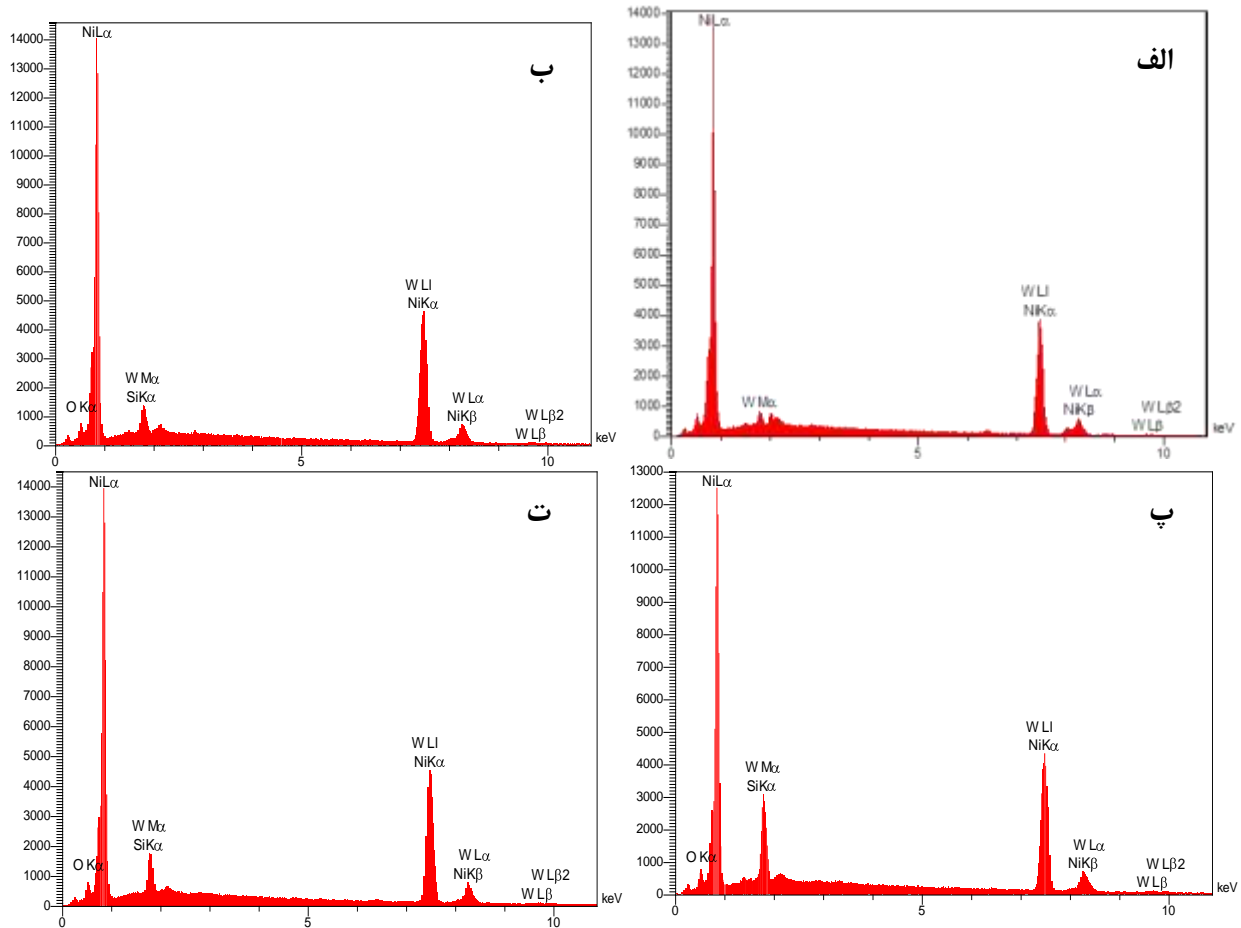
با ادامه افزودن سیلیس به محلول تا ۶ گرم بر لیتر، در شکل ۱- پ مشاهده میشود که نانو ذرات سیلیس پراکندگی همگن خود را در زمینه نیکل- تنگستن حفظ کرده و ساختار گل کلمی شکل با فشردگی بیشتر و عاری از هرگونه ترک یا حفره را از خود نشان می دهند. این ساختار گل کلمی جزو مشخصه های بارز هم رسوبی سطحی نانوذرات سرامیکی در زمینه های آلیاژی بوده و در صورتی که همراه با تجمع ذرات نباشد می تواند باعث بهبود خواص نهایی پوشش گردد [۲۰]. با افزایش غلظت SiO₂ در محلول پوشش دهی به ۹ گرم بر لیتر (شکل ۱- ت و ج)، به دلیل شروع تجمع ذرات و آگلومره شدن آنها ریز ساختار حاصله پراکندگی همگن خود را از دست داده و یک ساختار غیر یکنواخت ایجاد می شود. از آنجایی که خوشه های آگلومره شده محل جوانه زنی و اشاعه ترک ها هستند (به دلیل تنش های ایجاد شده از تجمعات ذرات)، میکروترکها و نواقص سطحی در پوشش

ایجاد می شود. با نفوذ و عبور مایع خوردنده از این ترکها و رسیدن به فلز زیر پایه، خوردگی فلز تسریع شده و مقاومت به خوردگی افت پیدا میکند.



شکل ۱- تصویر FE-SEM پوشش های (الف) Ni-W خالص، (ب) Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلول با غلظت ۳ g/L سیلیس، (پ) Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلول با غلظت ۶ g/L سیلیس و (ت-ج) Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلول با غلظت ۹ g/L سیلیس در بزرگنمایی های مختلف. تصاویر مربوط به پیک های حاصل از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) پوشش های Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلولهای با غلظت ۰-۹ گرم بر لیتر سیلیس در شکل ۲ نشان داده شده است (الف بدون سیلیس، ب: ۳ گرم بر لیتر سیلیس، پ: ۶ گرم بر لیتر سیلیس و ت: ۹ گرم بر لیتر سیلیس). درصد وزنی و اتمی هریک از عناصر تشکیل دهنده پوشش در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود در آنالیز EDS پوشش Ni-W، پیک های نیکل و تنگستن در مقادیر مختلف انرژی پراش شده است. با اضافه شدن ۳ گرم بر لیتر سیلیس به محلول پوشش دهی، پیک مربوط به K_α سیلیسیم در شکل ۲-

ب در مجاورت پیک مربوط به M_{α} تنگستن ایجاد شده است و نتایج آنالیز عنصری نیز مقدار ۲/۶۵ درصد اتمی سیلیسیم را در ترکیب ساختار نشان می دهد.



شکل ۲- آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDS) پوشش های الف) Ni-W خالص، ب) Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلول با غلظت ۳ g/L سیلیس، پ) Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلول با غلظت ۶ g/L سیلیس و ت) Ni-W/SiO₂ ترسیب شده از محلولی با غلظت ۹ g/L سیلیس.

با افزایش مقدار نانو ذرات سیلیس در محلول به ۶ گرم بر لیتر (شکل ۲- پ)، شدت پیک ایجاد شده برای سیلیسیم افزایش می یابد که حاکی از افزایش مقدار سیلیس در ریزساختار به مقدار ۴/۴۱ درصد اتمی می باشد. در طی روند اضافه نمودن بیشتر نانو ذرات سیلیس تا مقدار ۹ درصد ارتفاع پیک مربوط به سیلیسیم کاهش یافته و مقدار آن در ترکیب شیمیایی نیز به ۳/۵۴ درصد اتمی کاهش می یابد. همچنین نتایج EDS وجود نانوذرات SiO₂ را در ساختار پوشش بوضوح تأیید میکند.

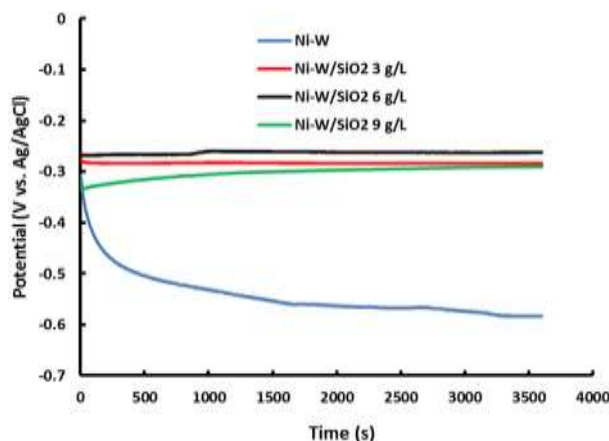
جدول ۲. ترکیب شیمیایی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂

O		Si		W		Ni		پوشش
A%	Wt%	A%	Wt%	A%	Wt%	A%	Wt%	
-	-	-	-	1.34	4.08	98.66	95.92	Ni-W
7.24	2.57	2.65	1.02	3.17	6.94	86.94	89.47	Ni-W/SiO ₂ -3g/LSiO ₂
11.25	3.11	4.41	2.17	2.99	9.54	81.35	85.18	Ni-W/SiO ₂ -6g/LSiO ₂
9.21	2.64	3.54	1.49	6.92	17.62	80.33	78.25	Ni-W/SiO ₂ -9g/LSiO ₂

۳-۲- بررسی رفتار خوردگی پوشش های Ni-W/SiO₂ با تغییر غلظت نانو ذرات در محلول

۳-۲-۱- اندازه گیری پتانسیل مدار باز با زمان

تست پتانسیل مدار باز با زمان جهت تثبیت پتانسیل الکتروود در محلول اعمال می شود و معیار دقیقی برای ارزیابی مقاومت خوردگی نمی باشد. در این تست، هرگاه به ازای ده دقیقه مقدار تغییرات پتانسیل mV ۱۰ و کمتر باشد آنگاه پتانسیل الکتروود در محلول تثبیت شده است و میتوان سایر تستهای خوردگی را گرفت. شکل ۳، تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان را برای پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ در محلول NaCl ۳/۵٪ نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، میانگین پتانسیل مدار باز پوشش آلیاژی Ni-W بعد از تثبیت، حدوداً mV -۵۵۰ است. با افزودن نانو ذرات SiO₂ به محلول پوشش دهی و هم رسوبی این ذرات در ماتریکس فلزی، مقادیر پتانسیل مدار باز پوشش کامپوزیتی Ni-W/SiO₂ که از محلولی با غلظت ۳ g/L ترسیب شده است به مقادیر مثبت تر (mV -۲۸۰) شیفتمی کند که نشان دهنده بهبود قابل توجه رفتار خوردگی است. افزایش بیشتر مقدار SiO₂ به ۶ g/L منجر به افزایش بیشتر پتانسیل مدار باز (mV -۲۶۵) می شود و بعد از این، مقدار E_{OCP} کاهش یافته و به mV -۳۰۰ می رسد. در نتیجه مقدار E_{OCP} برای پوشش کامپوزیتی که از محلولی با غلظت SiO₂ ۶ g/L ترسیب داده شده است از همه مثبتتر بوده که نشان دهنده بیشترین مقاومت به خوردگی این پوشش در مقایسه با سایر پوششها است. البته معیار مثبت بودن پتانسیل خوردگی از روی تست OCP بتهنهایی تعیین کننده افزایش مقاومت به خوردگی نیست. به همین خاطر باید تستهای امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون Tafel از پوشش ها در محلول خورنده ثبت شود که در زیر نتایج این دو تست آورده شده است.



شکل ۳- نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-W-SiO₂ مختلف در محلول NaCl ۳/۵٪.

۳-۲-۲- اندازه گیری امپدانس الکتروشیمیایی

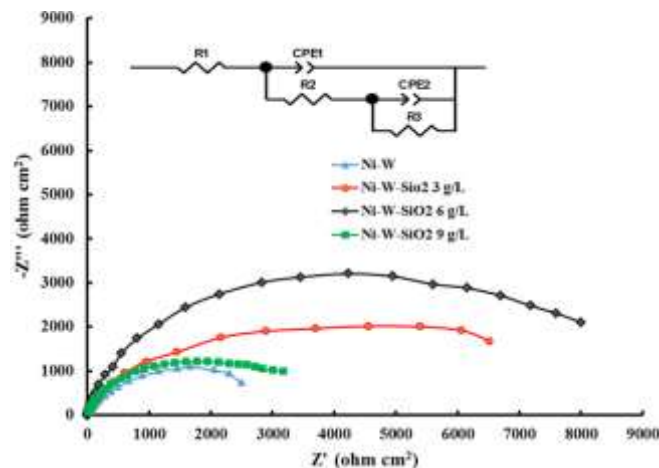
منحنی های نایکویست امپدانس الکتروشیمیایی پوشش های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ مختلف به همراه بهترین مدار معادل پیشنهادی که با اطلاعات تجربی منطبق است، در شکل ۴ آورده شده است. نمودارهای نایکویست از دو لوپ خازنی در هم ادغام

شده تشکیل شده اند. این دو لوپ خازنی در واقع وجود یک لایه سطحی و یک انتقال بار در سطح مشترک لایه سطحی (پوشش) و فلز پایه را نشان می دهد. لوپ خازنی در فرکانسهای بالا مربوط به پوشش و لوپ خازنی در فرکانسهای پایین مربوط به لایه دوگانه است. در مدار معادل پیشنهادی R₁، R₂ و R₃ به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت فصل مشترک محلول/پوشش و همچنین مقاومت فصل مشترک پوشش/زیرلایه است. همچنین CPE1 و CPE2 عناصر فاز ثابت به ترتیب مربوط به محلول/پوشش و پوشش/زیرلایه است.

مقدار امپدانس عنصر فاز ثابت (Z)، با دو پارامتر P و T و مقدار آن با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می شود [۲۱-۲۳]:

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^P} \quad (1)$$

که در آن، ω بسامد زاویه ای، T ظرفیت خازنی و P (CPE-P) ضریب غیر یکنواختی سطح است. به طور کلی هرچه قدر P به یک نزدیک تر باشد، میزان زبری سطح کمتر بوده و CPE به عنوان یک خازن ایده آل عمل می کند. هرچه مقدار مقاومت انتقال بار (R_{ct}) بیشتر باشد، نمونه مورد بررسی در نمودار نایکویست شعاع بزرگ تری داشته و در نتیجه مقاومت به خوردگی بالاتری خواهد داشت. جدول ۳ مقادیر عناصر مدار معادل که از فیت کردن و انطباق نمودارها به دست آمده است را نشان می دهد. در این جدول، درصد خطای فیتینگ داده های EIS الکترودهای سنتر شده کمتر از نیم درصد بوده که نشان دهنده انتخاب مدار معادل الکتریکی مناسب و انطباق بالای نتایج تجربی با فیتینگ می باشد.



شکل ۴- منحنی‌های نایکویست آزمایش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ مختلف در محلول NaCl ۳/۵٪.

جدول ۳. اطلاعات به دست آمده از فیت کردن منحنیهای نایکویست پوششهای نانوکامپوزیتی مختلف با مدار معادل الکتریکی

Coatings	R ₁ (Ω cm ²)	CPE1-T (F cm ⁻²)	CPE1-P	R ₂ (Ω cm ²)	CPE2-T (F cm ⁻²)	CPE2-P	R ₃ (Ω cm ²)	Error (%)
Ni-W	8.327	0.000853	0.7369	98.06	0.000088	0.56751	3265	0.142
Ni-W/SiO ₂ 3 g/L	5.403	8.76E-05	0.7461	45.6	0.000431	0.70387	6736	0.165
Ni-W/SiO ₂ 6 g/L	5.521	0.000158	0.90793	115.3	0.000833	0.75745	9522	0.372
Ni-W/SiO ₂ 9 g/L	5.678	0.000441	0.88038	829.2	0.000863	0.64316	3972	0.252

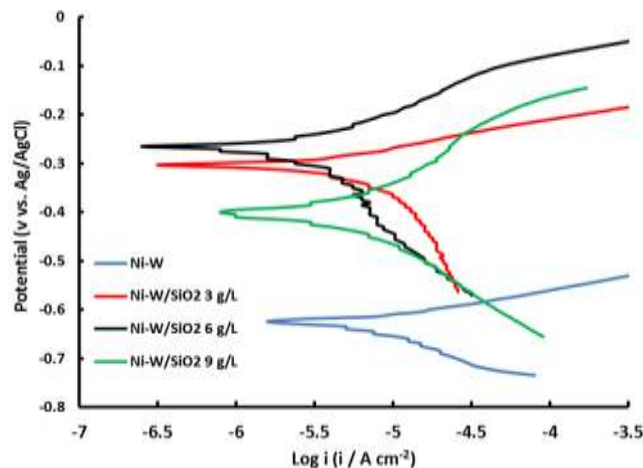
همان طوری که از شکل ۴ و داده های جدول ۳ مشاهده می شود، با افزایش غلظت SiO_2 در محلول پوشش دهی از ۰ به ۳ گرم بر لیتر، مقاومت انتقال بار از $3265 \Omega \text{ cm}^2$ به مقدار $6736 \Omega \text{ cm}^2$ افزایش می یابد. در ادامه با افزایش ذرات تقویت کننده در محلول، مقاومت انتقال بار بیشتر شده بطوری که بیشترین مقاومت انتقال بار مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی ترسیب شده از محلول حاوی 6 g/L SiO_2 می باشد ($9522 \Omega \text{ cm}^2$). با افزایش بیشتر غلظت نانو ذرات SiO_2 در محلول پوشش دهی به 9 g/L ، مقاومت انتقال بار کاهش میابد که احتمالاً به دلیل وجود میکرو ترکها در سطح پوششها و نفوذ محلول خورنده به زیرلایه است. در نتیجه پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO_2 که از محلولی با غلظت 6 g/L ترسیب شده است با داشتن بیشترین مقدار مقاومت انتقال بار، بالاترین مقاومت به خوردگی را دارد. همچنین بالاتر بودن مقدار عنصر فاز ثابت CPE2-P در این پوشش نسبت به سایر پوششها نشان دهنده صافی و یکنواختی بالاتر و همچنین فقدان عیوب سطحی بوده که مانع نفوذ محلول خورنده شده به پوشش و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی خواهد شد [۲۴، ۲۵]. همچنین مقاومت به خوردگی بالای پوشش مذکور را می توان به کم شدن سطح موثر فلزی در معرض محلول خورنده در نتیجه رسوب درصد بالایی از نانو ذرات SiO_2 در زمینه فلزی نسبت داد [۲۶]. زیرا که اولاً ذرات سرامیکی از جمله SiO_2 مانند ماده خنثی در برابر خوردگی عمل کرده و با ایجاد مانع فیزیکی در برابر محلول خورنده شروع و گسترش خوردگی را به تاخیر انداخته و باعث بهبود رفتار خوردگی پوشش می شود [۲۷، ۲۸]. دوماً هم رسوبی ذرات SiO_2 باعث ایجاد پوششی یکنواخت و متراکم با عیوب سطحی (ترک، حفره و خلل و فرج) کم می شود در نتیجه امکان نفوذ مایع خورنده به زیرپایه فلزی کاهش یافته و مقاومت به خوردگی افزایش می یابد. سوماً، ذرات SiO_2 با توزیع یکنواخت در سطح پوشش از شکل گیری و ایجاد پیل گالوانیک و خوردگی موضعی ممانعت می کند و با تبدیل خوردگی موضعی به خوردگی یکنواخت، باعث بهبود رفتار خوردگی پوشش می شوند [۲۹، ۳۰].

۳-۲-۳- اندازه گیری پلاریزاسیون تافلی

برای بررسی دقیق تر مقاومت خوردگی پوششها و نیز تایید نتایج امپدانس، منحنی های پلاریزاسیون تافلی پوشش های نانوکامپوزیتی مختلف در محلول $3\%/5 \text{ NaCl}$ ثبت شد (شکل ۵). مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) از منحنی های پلاریزاسیون تعیین شده و در جدول ۴ گزارش شد.

بر اساس داده های حاصل شده، نتایج آزمون تافل با آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مطابقت داشته و نتایج آزمون های قبلی را تایید می کند. به طوری که با افزایش غلظت SiO_2 تا 6 g/L در محلول پوشش دهی، دانسیته جریان خوردگی پوششها کمتر شده و پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت تر جابجا می شود. در نتیجه پوشش Ni-W/SiO_2 که از محلولی با غلظت 6 g/L از SiO_2 ترسیب شده است با کمترین چگالی جریان خوردگی ($2/41 \mu\text{A/cm}^2$) و همچنین بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی (mV) (۲۶۲-)، بهترین رفتار خوردگی را نشان می دهد که ناشی از رسوب مقادیر بیشتری از ذرات سرامیکی SiO_2 و همچنین ایجاد

مورفولوژی فشرده و یکنواخت است. پوشش نانوکامپوزیتی ترسیب شده در غلظت بیشتر SiO₂ در محلول پوشش دهی (۹ g/L)، به دلیل آگلومره شدن ذرات و ایجاد میکرو ترکهای سطحی، از جریان خوردگی بالاتر (۵/۴۷ μA/cm²) و در نتیجه مقاومت به خوردگی کمتری برخوردار است.



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون تافلی پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ مختلف در محلول NaCl ۳/۵٪.

جدول ۴. مقادیر دانسیته جریان و پتانسیل خوردگی بدست آمده از منحنیهای پلاریزاسیون تافلی برای پوششهای مورد مطالعه.

Coatings	E _{corr} (mV vs. SCE)	i _{corr} (μA/cm ²)
Ni-W	-625	7.55
Ni-W/SiO ₂ 3 g/L	-305	4.05
Ni-W/SiO ₂ 6 g/L	-262	2.41
Ni-W/SiO ₂ 9 g/L	-401	5.47

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، پوشش‌های نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ از یک محلول تارتاراته و در حضور غلظتهای مختلفی از نانو ذرات SiO₂ سنتز شد و رفتار خوردگی آنها در محلول NaCl ۳/۵٪ با استفاده از تکنیکهای الکتروشیمیایی بررسی گردید.

۱- بررسی های مورفولوژی پوششها نشان داد که پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W/SiO₂ که از محلولهای با غلظتهای ۳ و ۶ گرم بر لیتر ترسیب شده اند؛ صافتر، یکنواخت تر و فاقد عیوب سطحی (در مقایسه با پوشش آلیاژی Ni-W خالص) هستند. به عبارتی وجود SiO₂ در پوشش موجب بهبود ساختار پوشش شده است. در مقادیر بیشتر SiO₂ در محلول، میکرو ترکهایی در ساختار ظاهر می شود.

۲- بر اساس نتایج حاصل از EDS، در پوشش‌های کامپوزیتی مختلف با افزایش غلظت ذرات در الکترولیت تا ۶ g/L، درصد نانو ذرات رسوبی SiO₂، افزایش می یابد و با افزایش بیشتر SiO₂ تا ۹ g/L به دلیل آگلومره شدن ذرات در محلول، مقدار آن در پوشش کاهش می‌یابد.

۳- مطالعات خوردگی نشان داد که در پوشش‌های کامپوزیتی Ni-W/SiO₂، ابتدا مقاومت به خوردگی پوششها با افزایش غلظت SiO₂ تا ۶ g/L و بعد از آن به دلیل آگلومره شدن ذرات و ایجاد میکروترک در ریزساختار، کاهش یافت. در نتیجه، بهترین خواص خوردگی پوشش در غلظت ۶ g/L از ذرات تقویت کننده (SiO₂) در محلول ایجاد می شود.

۴- هم رسوبی بیشترین مقدار ذرات تقویت کننده و توزیع یکنواخت این ذرات در زمینه پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ بهینه، علت اصلی مقاومت به خوردگی بالای این نمونه است. این ذرات سرامیکی با کاهش سطح فعال فلزی در برابر مایع خورنده، باعث بهبود رفتار خوردگی پوشش می شوند.

۵- نتایج تستهای پلاریزاسیون تافلی پوششها، نتایج آزمایشات امپدانس الکتروشیمیایی و پتانسیل مدار باز را تأیید می کند بطوریکه پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W/SiO₂ که از محلولی با غلظت ۶ g/L از ذرات SiO₂ در محلول پوشش دهی سنتز شده است از بالاترین مقاومت انتقال بار (۹۵۲۲ Ω.cm²) و کمترین دانسیته جریان خوردگی (۲/۴۱ μA/cm²) برخوردار است.

۴- تقدیر و تشکر

در اینجا لازم است از حمایت‌های دانشگاه سیدجمال الدین اسدآبادی در طول این پروژه تشکر و قدردانی گردد.

۵- مراجع

- [1] M. Faraji, S. Naderi, J. Appl. Chem. **13** (2018) 35
- [2] M. Shabani-Nooshabadi, F. Karimian-Taheri, Y. Jafari, J. Appl. Chem. **11** (2016) 33.
- [3] Y.B. Mollamahale, N. Jafari, D. Hosseini, Mater. Lett. **213** (2018) 15.
- [4] N. Shakibi Nia, C. Savall, J. Creus, J. Bourgon, P. Girault, A. Metsue, S. Cohendoz, X. Feaugas, Mater. Sci. Eng: A, **678** (2016) 204.
- [5] N.P. Wasekar, N. Hebalkar, A. Jyothirmayi, B. Lavakumar, M. Ramakrishna, G. Sundararajan, Corr. Sci. **165** (2020) 108.
- [6] M.H. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvanian, V. Torabinejad, A.R. Sabour Rouhaghdam, Sur. Coat. Tech. **307** (2016) 978.
- [7] T. Watanabe, Elsevier, Oxford, 2004.
- [8] E. Beltowska-Lehman, A. Bigos, P. Indyka, A. Chojnacka, A. Drewienkiewicz, S. Zimowski, M. Kot, M.J. Szczerba, J. Electroanal. Chem. **813** (2018) 39.
- [9] N.P. Wasekar, S.M. Latha, M. Ramakrishna, D.S. Rao, G. Sundararajan, Mater. Des. **112** (2016) 140.
- [10] W. Zhang, B. Li, C. Ji, Ceram. Int. **45** (2019) 14015.
- [11] W. Sassi, L. Dhoubi, P. Berçot, M. Rezrazi, Appl. Surf. Sci. **324** (2015) 369.
- [12] Y. Wang, Q. Zhou, K. Li, Q. Zhong, Q.B. Bui, Ceram. Int. **41** (2015) 79.
- [13] S. Kasturibai, G.P. Kalaighan, Ionics **19** (2013) 763.
- [14] S. Mohajeri, A. Dolati, S. Rezagholibeiki, Mater. Chem. Phys. **129** (2011) 746.

- [15] N. Elkhoshkhany, A. Hafnway, A. Khaled, J. Alloys Compd. **695** (2017) 1505.
- [16] M.G. Hosseini, S. Ahmadiyeh, A. Rasooli, Mater. Sci. Tech. **35** (2019) 1248.
- [17] B. Bakhit, A. Akbari, Surf. Coat. Tech. **253** (2014) 76.
- [18] S. Singh, M. Sribalaji, N.P. Wasekar, S. Joshi, G. Sundararajan, R. Singh, A.K. Keshri, Appl. Surf. Sci. **364** (2016) 264.
- [19] Guglielmi, J Electrochem. Soc. **119** (1972) 1009.
- [20] M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, J. Ghahremani, Sci. Tech. **49** (2013) 24.
- [21] M.G. Hosseini, S. Ahmadiyeh, A. Rasooli, S. Khameneh-asl, Metal. Mater. Trans. A **50** (2019) 5510.
- [22] M. Hosseini, E. Ariankhah, J. Appl. Chem. **11** (2017) 147.
- [23] M. Zolfaghari, A. Arab, A. Asghari, J. Appl. Chem. **13** (2018) 44.
- [24] F. Nasirpour, M.R. Sanaeian, A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, Appl. Surf. Sci. **292** (2014) 795.
- [25] M.G. Hosseini, M. Abdolmaleki, H. Ebrahimzadeh, S.A.S. Sadjadi, Electrochem. Sci., **6** (2011) 1189.
- [26] S. Ahmadiyeh, A. Rasooli, M.G. Hosseini, Surf. Eng. **35** (2018) 861.
- [27] R.A. Shakoor, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao, Int. J. Electrochem. Sci **10** (2015) 2110.
- [28] S. Dehgahi, R. Amini, M. Alizadeh, J Alloys Compd. **692** (2017) 622.
- [29] M. Salari Mehr, A. Akbari, E. Damerch, J Alloys Compd. **782** (2019) 477.
- [30] Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, Surf. Coat. Tech. **202** (2008) 4137.