



Semnan University



Research Article

Investigating the corrosion resistance of coated steel with Ni-W-P nanocomposites prepared by electroless method

Sima Rashid, Ali Arab*, Soheila Faraji

Department of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 02/Dec/2024

Revised: 05/Apr/2025

Accepted: 14/Apr/2025

Keywords:

Electroless,
Nanocomposite coating,
Ni-W-P,
Corrosion,
Steel.

ABSTRACT

In the present study, Ni-W-P nanocomposite coatings were prepared by electroless method. The surface morphology and composition of the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) while the crystal structure of the coatings was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The corrosion of these coatings in 3.5% sodium chloride solution was investigated by Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods, and the corrosion parameters including corrosion potential, corrosion current density, and corrosion resistance were obtained. Also, the parameters affecting the properties of these coatings such as pH, temperature, and the amount of sodium tungstate in the electroless bath were investigated. Accordingly, the optimal value of the parameters was determined as pH=8, temperature 95°C, and sodium tungstate content of 16 g/l. Corrosion analyses showed that the presence of tungsten in the Ni-P composite coating greatly improves the corrosion properties and increases corrosion resistance. The highest inhibition efficiency for Ni-P and Ni-W-P coatings using the Tafel polarization method was obtained 37.4% and 80.6%, respectively.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.36116.2324>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Physical Chemistry. E-mail address: a.arab@semnan.ac.ir

How to cite this article: Rashid, S., Arab, A., & Faraji, S. (2025). Investigating the corrosion resistance of coated steel with Ni-W-P nanocomposites prepared by electroless metho. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 161-174. (in Persian)

بررسی مقاومت به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های نیکل-

تنگستن-فسفر تهیه شده به روش الکترولس

سیما رشید، علی عرب*، سهیلا فرجی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|--|--|
| دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۹/۱۲ | در پژوهش حاضر پوشش های نانو کامپوزیتی نیکل-تنگستن-فسفر به روش الکترولس روی فولاد تهیه شدند. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) همراه با طیف سنج پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) و ساختار بلوری پوشش ها توسط پراش اشعه ایکس (XRD) آنالیز شد. خوردگی فولاد در حضور این پوشش ها در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد توسط روش های پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای خوردگی شامل پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی و مقاومت خوردگی بدست آمد. همچنین پارامترهای تاثیرگذار بر روی خواص این پوشش ها مانند pH دما، و مقدار سدیم تنگستنات موجود در حمام الکترولس، مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس مقدار بهینه ی پارامترها بصورت $pH=8$ دمای ۹۵ درجه سلسیوس و مقدار سدیم تنگستنات ۱۶ گرم بر لیتر تعیین شد. آنالیزهای خوردگی نشان داد که حضور تنگستن در پوشش کامپوزیتی Ni-P تا حد زیادی خواص خوردگی را بهبود می بخشد و باعث افزایش مقاومت خوردگی می شود. بالاترین راندمان بازدارندگی برای پوشش Ni-P و Ni-W-P با استفاده از روش پلاریزاسیون تافل به ترتیب ۳۷/۴ و ۸۰/۶ درصد بدست آمد. |
| بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۱۶ | |
| پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۲۵ | |
| کلمات کلیدی: الکترولس، پوشش نانو کامپوزیتی، نیکل-تنگستن-فسفر، خوردگی، فولاد. | |
| DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2025.36116.2324 | |
| This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) | |

۱- مقدمه

فرایند آبکاری الکترولس^۱، به عنوان یک روش خود کاتالیست^۲ یا روش احیای شیمیایی شناخته شده است. ایجاد پوشش روی سطح زیرلایه در روش آبکاری الکترولس بدون اعمال جریان الکتریکی انجام می شود. آبکاری در این فرایند به طور همزمان و به کمک چندین واکنش شیمیایی در محیط آبی انجام می شود [۱]. به طور کلی حمام الکترولس شامل محلول آبی، یون های فلزی (به عنوان ماده پوشش دهنده)، عوامل احیاکننده، عوامل کمپلکس کننده و پایدارکننده ها می باشند. فرایند الکترولس در محدوده مشخصی از دما، pH محلول، غلظت یون های فلزی و عوامل افزودنی انجام می گردد. نقش تأمین کننده الکترون را عوامل احیا کننده برعهده دارند. در این مکانیسم، یون های فلزی گیرنده الکترون می باشند و با عوامل احیاکننده وارد واکنش می شوند [۲]. پوشش های الکترولس Ni-P به دلیل سختی بالا، خوردگی کم و مقاومت بالا در برابر سایش به طور گسترده در

¹ Electroless² Auto-catalyst

زمینه های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته اند. سدیم هیپوفسفات پرکاربردترین عامل احیا کننده، لاکتیک اسید، سیتریک اسید و سدیم استات به عنوان عوامل کمپلکس کننده و تیواوره نیز یک عامل پایدار کننده مناسب در حمام های Ni-P می باشند [۳]. به منظور بهبود خاصیت مرطوب کنندگی، برای اطمینان از توزیع یکنواخت مواد در حمام، کشش سطحی با استفاده از سورفکتانت ها کاهش می یابد. برای حمام های Ni-P از سدیم دودسیل سولفات (SDS^3) به عنوان یک سورفکتانت موثر استفاده می شود. همچنین از سورفکتانت ها می توان به عنوان بازدارنده جهت جلوگیری از خوردگی نیکل استفاده کرد [۴-۵]. پوشش های الکترولس Ni-P با ضخامت های مختلف بر روی فولاد خط لوله 100API X رسوب و با استفاده از روشهای XRD، SEM و EDS آنالیز شده اند. بر این اساس مشخص شده است که پوشش Ni-P رسوب شده دارای ساختاری آمورف با محتوای فسفر ۹-۱۱ درصد وزنی است. از این پوشش الکترولس جهت جلوگیری از خوردگی این نمونه فولاد در صنعت نفت استفاده شده است [۶]. همچنین پوشش های Ni-P در حضور نانوذرات سیلیکون کاربرد با روش الکترولس با موفقیت تهیه شده اند و مشاهده شده است حضور نانوذرات سیلیکون کاربرد با مقاومت به خوردگی پوشش های Ni-P را تا حدود زیادی بهبود می بخشد [۷-۸]. با این حال، با نیاز روزافزون صنعت مدرن، پوشش های آلیاژی معمولی Ni-P نمی توانند الزامات مقاومت در برابر سایش و خوردگی را در شرایط سخت دستگاه های الکترونیکی، فناوری های ارتباطی و غیره برآورده کنند. برای گسترش استفاده از پوشش های الکترولس Ni-P، بسیاری از پوشش های آلیاژ سه تایی Ni-X-P حاوی فلزات واسطه (X)، مانند W، Mn، Co، Cu، Mo و Re، به طور گسترده توسعه یافته اند [۹-۱۲]. به طور خاص، پوشش های آلیاژ سه تایی Ni-W-P توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده اند زیرا تنگستن سختی، نقطه ذوب و انرژی اتصال بالایی را نشان می دهد. پوشش های آلیاژ Ni-W-P به دلیل سختی بالا، مقاومت مناسب در برابر سایش و مقاومت خوب در برابر خوردگی، به طور گسترده در زمینه های الکترونیک، هوانوردی و ضد خوردگی مورد استفاده قرار گرفته اند [۹، ۱۳]. تنگستن می تواند خواص بهبود یافته ای را برای مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر خوردگی، پایداری حرارتی و مقاومت الکتریکی ارائه دهد [۱۴]. پوشش الکترولس Ni-W-P روی پلیمر پلی آمید تهیه شده است [۹]. نتایج این تحقیق نشان داده است که پوشش الکترولس چسبندگی بسیار خوبی روی پلیمر پلی آمید دارد و همچنین این کامپوزیت بعد از تست های خمشی و چسبندگی متفاوت، هدایت الکتریکی خیلی خوبی را از خود نشان می دهد. در تحقیق انجام شده توسط داوودی و همکاران، مشخص شده است که ضخامت پوشش و عملیات حرارتی روی خواص خوردگی پوشش های الکترولس Ni-P و Ni-Cu-P تاثیر گذار است [۱۰]. بررسی مقاومت به خوردگی پوشش های Ni-Co-P تهیه شده به روش الکترولس روی زیر لایه آلومینیوم نشان داده است که حضور کبالت مقاومت به خوردگی پوششها را بهبود می بخشد و همچنین خاصیت الکترومغناطیسی آنها را افزایش می دهد [۱۱]. اثر افزودن مولیبدن و عملیات حرارتی روی خواص پوشش های الکترولس

³ Sodium Dodecyl Sulphate

Ni-Mo-P تهیه شده روی زیر لایه فولاد کربنی N80 بررسی شده است [۱۲]. نتایج این تحقیق نشان داده است که با افزودن مولیبدن ساختار پوشش های الکتروکاتالیز از آمورف به کریستالی تغییر می کند که باعث بهبود قابل توجهی در افزایش مقاومت به خوردگی می شود. همچنین گزارشهای مختلفی وجود دارد که می توان با استفاده از افزودنی های مناسب مقاومت به خوردگی این پوشش ها را بهبود بخشید [۱۵-۲۰]. به عنوان مثال افزودن نانو ذرات SiO_2 به پوشش های الکتروکاتالیز Ni-P باعث افزایش سختی و مقاومت سایشی آنها شده است [۱۵]. همچنین مشخص شده است که حضور نانو ذرات SiC در پوشش های الکتروکاتالیز Cu-P باعث افزایش مقاومت خوردگی این پوشش ها در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد شده است [۱۶].

با توجه به مرور منابع انجام شده مشخص شد که خواص پوشش های Ni-P به شدت تحت تاثیر افزودن فلز دوم و همچنین نانوذرات مختلف می باشد. برای این اساس در پژوهش حاضر تهیه پوشش های Ni-W-P به روش الکتروکاتالیز روی زیر لایه فولاد مورد توجه قرار گرفته است تا بتوان بدینوسیله از خوردگی فولاد در محیط ۳/۵ درصد NaCl جلوگیری کرد. بدین منظور شرایط مختلف حمام الکتروکاتالیز مانند دما، pH، و مقدار سدیم تنگستات بهینه خواهند شد. از روش های پلاریزاسیون تافل، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، XRD و SEM جهت بررسی خواص پوششها استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

ترکیب فولاد مورد استفاده که به کمک روش اسپکترومتری نشری تعیین گردیده است در جدول ۱ نشان داده شده است. بر اساس این آنالیز، نمونه فولاد مورد استفاده با استاندارد آلمانی DIN 60 SiCr 7(1.7108) مطابقت دارد. برای تهیه پوشش های نانوکامپوزیتی، ابتدا سطح مشخصی از نمونه فولاد توسط کاغذ سنباده با مش های مختلف ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، و ۱۲۰۰ صیقل کاری شد و سپس به منظور چربی زدایی به مدت ۲۰ دقیقه در محلول سود ۱۰ درصد و در دمای بین ۶۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. سپس بعد از شستشو با آب مقطر نمونه فولاد به مدت ۳۰ ثانیه در محلول هیدروکلریک اسید رقیق (۵ درصد) پرداخت گردید و نهایتاً به منظور از بین بردن مقدار کمی از اسید یا باز باقیمانده، نمونه فولاد توسط آب مقطر شستشو داده شد. سپس نمونه فولاد وزن گردید و جهت انجام فرایند الکتروکاتالیز به مدت سه ساعت در حمام الکتروکاتالیز قرار گرفت. بعد از فرایند پوشش دهی نمونه فولاد مجدداً وزن گردید و اختلاف وزن نمونه فولاد قبل و بعد از پوشش دهی به عنوان مقدار پوشش تعیین گردید. ترکیب حمام آبکاری شامل نیکل سولفات شش آبه (۱۹/۶ گرم بر لیتر)، سدیم سیترات دو آبه (۱۴/۴ گرم بر لیتر)، سدیم تنگستات (۱۷-۱۵ گرم بر لیتر)، آمونیوم سولفات (۲۴ گرم بر لیتر)، تیواوره (۰/۰۲ گرم بر لیتر)، سدیم استات (۱۳/۶ گرم بر لیتر) و سدیم هیپو فسفیت (۲۴ گرم بر لیتر) می باشد. سه فاکتور مهم شامل دما، pH محلول و مقدار نمک سدیم تنگستات جهت تهیه نانوکامپوزیت با مقاومت خوردگی بالاتر روی سطح فولاد مورد بررسی و مقادیر بهینه آنها تعیین گردید. جهت انجام آزمونهای پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی استفاده گردید. در این پیل از الکتروکاتالیز/نقره/نقره کلرید به عنوان الکتروکاتالیز مرجع، الکتروکاتالیز پلاتین به عنوان الکتروکاتالیز کمکی و نمونه های فولاد پوشش داده شده

با نانوکامپوزیت‌ها به عنوان الکتروود کار استفاده شد. از محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد بعنوان محلول خورنده در این پیل استفاده گردید. این پیل به دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ایویوم مدل ورتکس ساخت کشور هلند متصل گردید. در ابتدای هر آزمایش جهت به دست آوردن شرایط پتانسیل مدار باز یا پتانسیل خوردگی، الکتروود کار به مدت ۳۰ دقیقه جهت رسیدن به حالت تعادل درون ۵۰ میلی‌لیتر محلول آزمایش غوطه ور شد. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل با تغییر خودکار پتانسیل در محدوده‌ی تافل ± 300 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش پتانسیل ۵ میلی ولت بر ثانیه ثبت شدند. منحنی‌های پلاریزاسیون تجزیه و تحلیل و ناحیه‌ی تافلی آنها شناسایی و تا پتانسیل خوردگی برون‌یابی گردید و اطلاعات خوردگی به دست آمد. آنالیزهای امپدانس در پتانسیل خوردگی انجام شدند. همچنین در این آنالیز، دامنه پتانسیل AC برابر با ۵ میلی ولت و محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۵۰ میلی هرتز مورد استفاده قرار گرفت. برازش داده‌های امپدانس، توسط نرم افزار Z-View انجام شد. تمام آزمایش‌های خوردگی در دمای اتاق انجام گرفت. مورفولوژی سطح و ترکیب پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل MIRA3 محصول شرکت TESCAN کشور جمهوری چک تعیین گردید. ساختار بلوری پوشش‌ها توسط پراش سنج اشعه ایکس (XRD) مدل Bruker/D8 ساخت کشور آلمان آنالیز شد.

جدول ۱. ترکیب فولاد مورد استفاده در این تحقیق بر حسب درصد وزنی.

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Al |
|--------|-----|--------|-------|--------|-------|------|--------|-------|
| 0.59 | 1.6 | 0.74 | 0.02 | 0.013 | 0.25 | 0.02 | 0.1 | 0.006 |
| Co | Cu | Nb | Ti | V | W | Sn | As | Fe |
| <0.006 | 0.1 | <0.005 | 0.004 | <0.005 | <0.02 | 0.02 | <0.002 | Base |

۳- بحث و نتیجه گیری

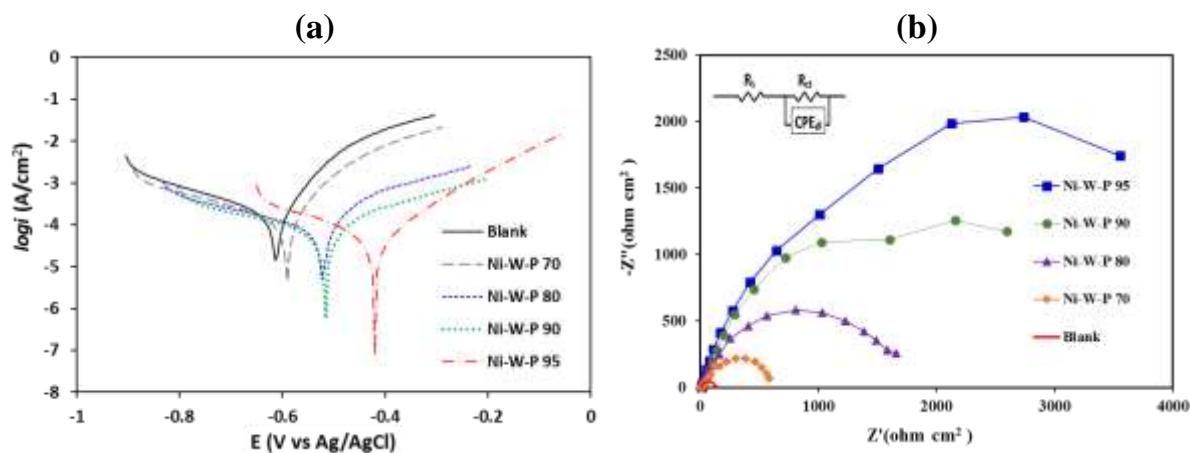
۳-۱- آنالیزهای الکتروشیمیایی

دما در حمام الکتروولس هیپوفسفیت فاکتور مهم و تاثیرگذار است، حمام‌های هیپوفسفیت در دماهای بالا عمل می‌کنند. در این دما رسوب تنگستن ایجاد می‌شود. هنگامی که فرآیند الکتروولس در دماهای بالا صورت می‌گیرد ترکیبات حمام تجزیه شده و عمر حمام کاهش می‌یابد. بنابراین نیاز است یک دمای بهینه برای حمام الکتروولس تعیین شود. بدین منظور ۴ نمونه نانوکامپوزیت الکتروولس Ni-W-P در دماهای ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۹۵ درجه سلسیوس، pH برابر با ۸ و مقدار نمک سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر روی سطح فولاد تهیه گردید و سپس خوردگی آنها با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد و دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۱(a) نمودارهای تافل مربوطه نمایش داده شده اند و نتایج حاصل از این نمودارها در جدول ۲ گزارش شده‌اند. به کمک آنالیزهای تافل مقادیر دانسیته جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی، شیب‌های تافل آندی و کاتدی و نهایتاً راندمان بازدارندگی حاصل می‌شوند. جهت مقایسه بهتر، نمودار تافل مربوط به نمونه فولاد بدون پوشش نانوکامپوزیتی (نمونه شاهد) نیز در شکل ۱(a) آورده شده است. نتایج

جدول ۲ نشان می دهد که در حضور نانوکامپوزیت، دانسیته جریان خوردگی فولاد کاهش یافته است و کمترین دانسیته جریان خوردگی ($4.50 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) مربوط به نمونه تهیه شده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس می باشد. پتانسیل های خوردگی موجود در جدول ۲ در حضور نانوکامپوزیت ها به سمت مقادیر مثبت جابجا شده اند که نشان می دهد در حضور این نانوکامپوزیت ها خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی نامطلوب شده است. همچنین جابجایی پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر مثبت نشان می دهد اثر بازدارندگی این پوشش ها از نوع آندی می باشد و با کاهش سرعت نیم واکنش آندی (اکسایش آهن) باعث کاهش سرعت خوردگی شده است. در دمای ۹۵ درجه سلسیوس میزان پوشش ایجاد شده روی سطح فولاد تقریباً ۳۰ میلی گرم است. همچنین در جدول ۲ مقادیر راندمان بازدارندگی ($IE\%$) که بر اساس معادله ۱ محاسبه شده اند نیز گزارش شده است که مشخص می باشد با افزایش دما راندمان بازدارندگی افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود (۸۰/۶ درصد) در دمای ۹۵ درجه سلسیوس رسیده است.

$$IE\% = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr,0}} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه $i_{corr,0}$ دانسیته جریان خوردگی فولاد در غیاب پوشش و i_{corr} دانسیته جریان خوردگی فولاد در حضور پوشش است. لازم به توضیح است که در این تحقیق، یک نمونه پوشش نانوکامپوزیتی Ni-P از حمام مشابه، بدون حضور نمک تنگستن تهیه گردید و خوردگی آن مورد مطالعه قرار گرفت. برای این نمونه راندمان بازدارندگی ۳۷/۴ درصد بدست آمد. بنابراین حضور تنگستن تا حدود زیادی مقاومت به خوردگی این پوشش ها را افزایش داده است.



شکل ۱. نمودارهای پلاریزاسیون تافل (a) و دیاگرام های نایکوئیست (b) مربوط به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت های Ni-W-P در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد در دمای اتاق. نانوکامپوزیت ها روی سطح فولاد در pH برابر با ۸، مقدار سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر و دماهای مختلف تهیه شده اند. مدار معادل مورد استفاده برای برازش داده های امپدانس نیز در این شکل نمایش داده شده است.

مقاومت به خوردگی پوشش های ایجاد شده در دماهای مختلف، با استفاده از روش طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل 1(b) نمایش داده شده اند. دیاگرام های نایکوئیست موجود در شکل 1(b) در مدار معادل نمایش داده شده در این شکل برازش شدند و نتایج بدست آمده در جدول ۳ گزارش شده اند.

جدول ۲. پارامترهای خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های Ni-W-P تهیه شده در pH برابر با ۸، مقدار سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر و دماهای مختلف طبق نمودارهای تافل موجود در شکل ۱(a).

| T/°C | B_a (V/dec) | $-B_c$ (V/dec) | E_{corr} (V) | i_{corr} (A/cm ²) | IE% | مقدار پوشش (mg) |
|-----------|------------------|-------------------|----------------|---|-------------|-----------------|
| Blank | 0.035 | 0.049 | -0.616 | 2.32×10^{-5} | --- | --- |
| 70 | 0.328 | 0.081 | -0.592 | 1.21×10^{-5} | 47.8 | 10 |
| 80 | 0.144 | 0.302 | -0.540 | 1.12×10^{-5} | 51.7 | 10 |
| 90 | 0.137 | 0.202 | -0.521 | 6.04×10^{-6} | 74.0 | 40 |
| 95 | 0.115 | 0.145 | -0.423 | 4.50×10^{-6} | 80.6 | 30 |

در این دیاگرام‌ها قطر نیم دایره مقاومت نمونه در برابر خوردگی (R_{ct}) را نشان می‌دهد. همچنین مقاومت محلول با R_s نمایش داده شده است. CPE عنصر فاز ثابت است که رفتار خازنی در فصل مشترک فلز-محلول را نشان می‌دهد و n عددی بین ۰ تا ۱ است که به خواص سطحی الکتروود وابسته می‌باشد. همچنین مقادیر راندمان بازدارندگی ($IE\%$) با استفاده از معادله ۲ محاسبه شده‌اند.

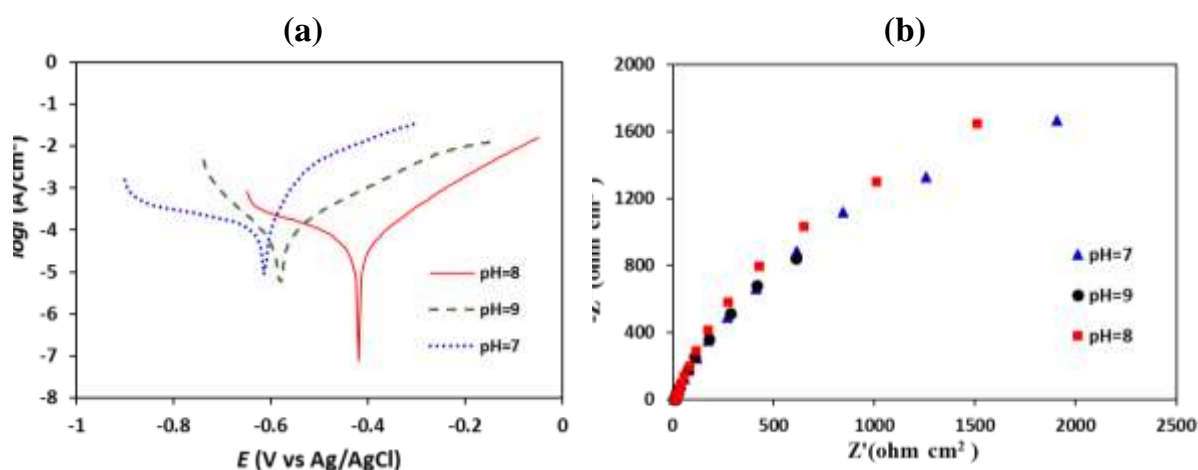
$$IE\% = \left(1 - \frac{R_{ct,0}}{R_{ct}}\right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه $R_{ct,0}$ مقاومت به خوردگی فولاد در غیاب پوشش و R_{ct} مقاومت به خوردگی فولاد در حضور پوشش است. نتایج موجود در جدول ۳ به خوبی با نتایج بدست آمده از آنالیزهای تافل در توافق هستند و بیشترین مقاومت به خوردگی (۶۴۲۴ اهم سانتی متر مربع) برای نمونه تهیه شده در دمای ۹۵ درجه سلسیوس با راندمان بازدارندگی ۹۸ درصد می‌باشد. بنابراین با توجه به نتایج این بخش، دمای ۹۵ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه برای تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی انتخاب شد. دما عامل موثر بر نرخ رسوب دهی، ترکیب پوشش، خواص مکانیکی و خواص خوردگی پوشش‌های نیکل-تنگستن-فسفر می‌باشد. به طور کلی، افزایش دمای حمام آبکاری منجر به افزایش نرخ رسوب‌دهی پوشش می‌شود که به دلیل افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی در حمام آبکاری است. با این حال، افزایش بیش از حد دما می‌تواند منجر به ناپایداری حمام آبکاری و رسوب‌دهی غیریکنواخت پوشش شود. در این حمام‌ها افزایش دما می‌تواند منجر به کاهش درصد فسفر و افزایش درصد تنگستن در پوشش شود. این عامل می‌تواند عاملی تاثیر گذار در افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ها با افزایش دمای حمام باشد. دما همچنین می‌تواند بر ساختار پوشش (آمورف یا کریستالی) تأثیر بگذارد. دماهای پایین‌تر معمولاً منجر به تشکیل پوشش‌های آمورف می‌شوند، در حالی که دماهای بالاتر می‌توانند منجر به تشکیل پوشش‌های کریستالی شوند. دمای حمام آبکاری می‌تواند بر خواص مکانیکی پوشش، از جمله سختی و چسبندگی، تأثیر بگذارد. به طور کلی، پوشش‌های رسوب‌داده شده در دماهای بالاتر ممکن است سختی بیشتری داشته باشند، اما چسبندگی آنها ممکن است کاهش یابد. دمای مناسب باعث ایجاد پوشش یکنواخت و بدون تخلخل می‌شود که خود عامل مهمی در افزایش مقاومت خوردگی پوشش است [۲۱-۲۳].

جدول ۳. پارامترهای مربوط به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های Ni-W-P تهیه شده در pH برابر با ۸، مقدار سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر و دماهای مختلف طبق نمودارهای نایکوئیست موجود در شکل ۱(b).

| $T/^{\circ}\text{C}$ | R_s (ohm cm^2) | R_{ct} (ohm cm^2) | n | $CPE_{dl} \times 10^4$ | $IE\%$ |
|----------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| Blank | 10.06 | 125 | 0.81 | 4.34 | --- |
| 70 | 14.70 | 624 | 0.71 | 7.27 | 80.0 |
| 80 | 8.66 | 1740 | 0.77 | 1.98 | 92.8 |
| 90 | 18.07 | 3480 | 0.81 | 4.04 | 96.4 |
| 95 | 0.0001 | 6424 | 0.70 | 7.50 | 98.0 |

بعد از بهینه سازی دما در بخش قبل، در این قسمت به بهینه سازی pH پرداخته شده است. بدین منظور ۳ نمونه نانوکامپوزیت الکترولس Ni-W-P در دمای بهینه ۹۵ درجه سلسیوس و مقدار نمک سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر و pH های متفاوت ۷، ۸ و ۹ تهیه شد و خوردگی آنها با استفاده از روش های پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد و دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت و نمودارهای مربوطه در شکل ۲ و نتایج حاصل از این نمودارها در جدول ۴ گزارش شده است. بر اساس این نتایج نمونه ساخته شده در pH برابر با ۸ دارای کمترین دانسیته جریان خوردگی و بیشترین مقاومت در برابر خوردگی می باشد. بنابراین مقدار بهینه pH برابر با ۸ تعیین گردید.



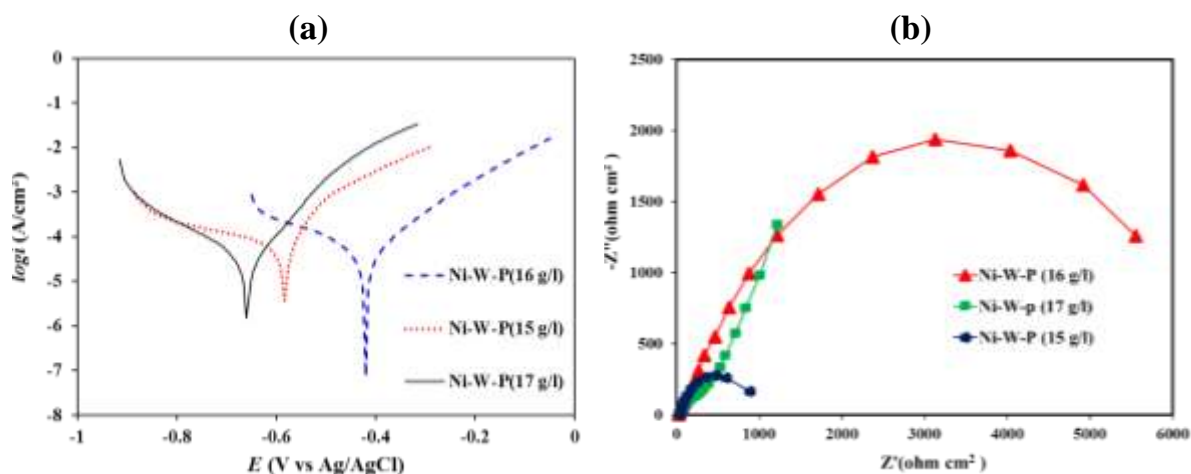
شکل ۲. نمودارهای پلاریزاسیون تافل (a) و دیاگرام های نایکوئیست (b) مربوط به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های Ni-W-P در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد در دمای اتاق. نانوکامپوزیت‌ها روی سطح فولاد در دمای بهینه ۹۵ درجه سلسیوس، مقدار سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر و pH های مختلف تهیه شده‌اند.

جدول ۴. پارامترهای مربوط به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های Ni-W-P تهیه شده در دمای بهینه ۹۵ درجه سلسیوس، مقدار سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر و pH های مختلف طبق نمودارهای تافل و نایکوئیست موجود در شکل ۲.

| pH | E_{corr} (V) | i_{corr} (A/cm^2) | $IE\%$ | R_s (ohm cm^2) | R_{ct} (ohm cm^2) | $IE\%$ |
|----------|----------------|---|-------------|----------------------------|-------------------------------|-------------|
| 7 | -0.615 | 1.43×10^{-5} | 38.4 | 13.2 | 6354 | 98.0 |
| 8 | -0.423 | 4.50×10^{-6} | 80.6 | 0.0001 | 6424 | 98.0 |
| 9 | -0.587 | 6.57×10^{-6} | 71.5 | 4.9 | 5853 | 98.0 |

به منظور بهینه سازی مقدار سدیم تنگستات موجود در حمام الکترولس، ۳ نمونه نانوکامپوزیت الکترولس Ni-W-P در دمای بهینه ۹۵ و pH بهینه ۸ و مقادیر متفاوت ۱۵، ۱۶ و ۱۷ گرم بر لیتر Na_2WO_4 تهیه گردید و مشابه مراحل قبل با کمک آزمونهای

تافل و امپدانس، خوردگی نمونه‌ها در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد و دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. نمودارهای حاصل در شکل ۳ و نتایج بدست آمده از این نمودارها در جدول ۵ گزارش شده‌اند. بر اساس این نتایج، مقدار ۱۶ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه Na_2WO_4 در حمام الکترولس تعیین گردید.



شکل ۳. نمودارهای پلارایزاسیون تافل (a) و دیاگرام های نایکوئیست (b) مربوط به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های Ni-W-P در محلول سدیم کلراید ۳/۵ درصد در دمای اتاق. نانوکامپوزیت‌ها روی سطح فولاد در دمای بهینه ۹۵ درجه سلسیوس، pH بهینه ۸ و مقادیر مختلف سدیم تنگستات (Na_2WO_4) تهیه شده‌اند.

جدول ۵. پارامترهای مربوط به خوردگی فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های Ni-W-P تهیه شده در دمای بهینه ۹۵ درجه سلسیوس، pH بهینه ۸ و مقادیر مختلف سدیم تنگستات طبق نمودارهای تافل و نایکوئیست موجود در شکل ۳.

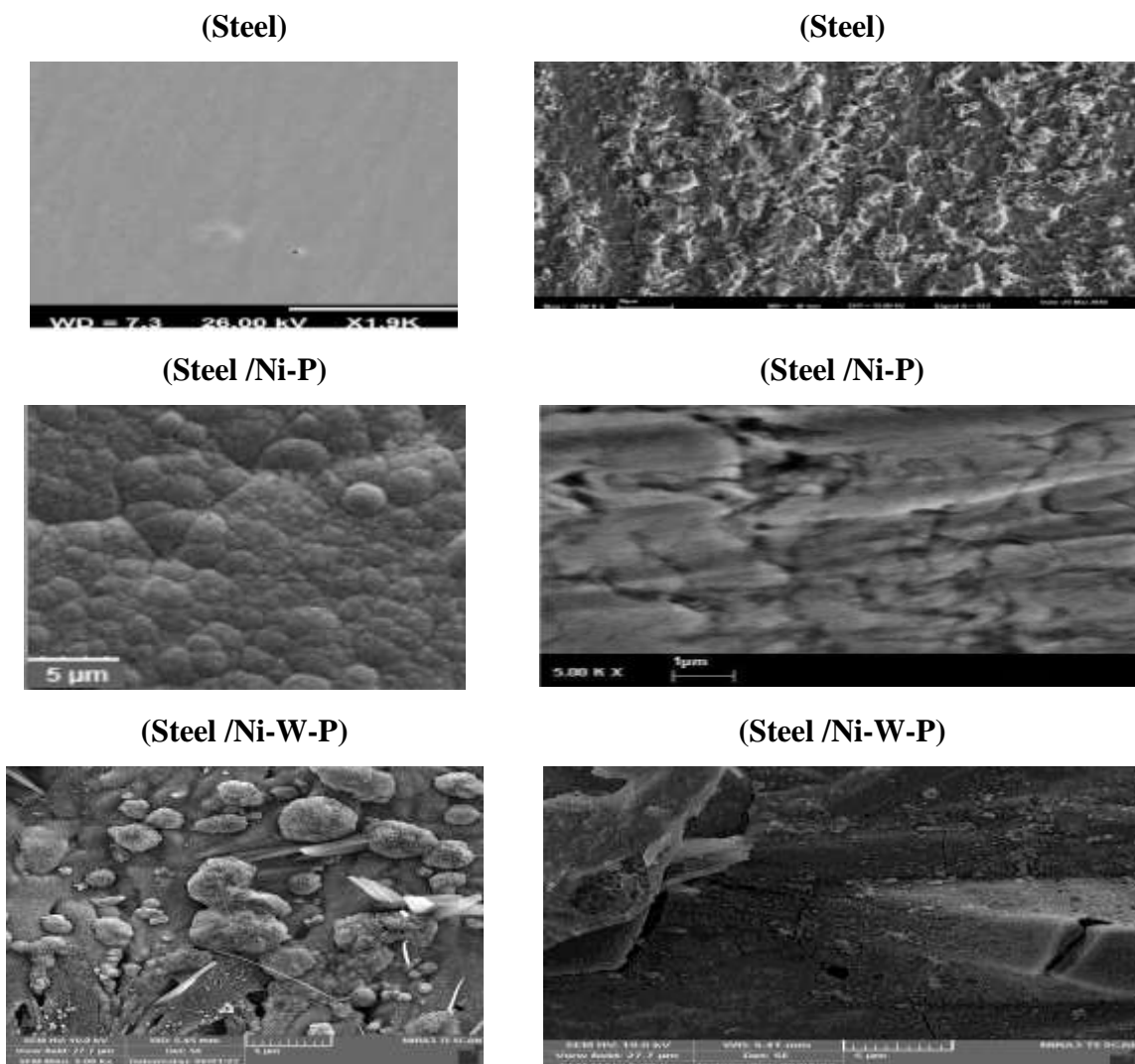
| Na_2WO_4 (g/l) | $E_{corr} (V)$ | $i_{corr} (\text{A}/\text{cm}^2)$ | $IE\%$ | $R_s (\text{ohm cm}^2)$ | $R_{ct} (\text{ohm cm}^2)$ | $IE\%$ |
|--------------------------------|----------------|---|-------------|-------------------------|----------------------------|-------------|
| 15 | -0.582 | 7.77×10^{-6} | 66.4 | 8.9 | 1035 | 88.0 |
| 16 | -0.423 | 4.50×10^{-6} | 80.6 | 0.0001 | 6424 | 98.0 |
| 17 | -0.679 | 6.32×10^{-6} | 72.8 | 9.5 | 910 | 86.0 |

جهت بررسی عملکرد پوشش الکترولس Ni-W-P تهیه شده در تحقیق حاضر، در ادامه مقایسه ای با بازدارنده های استفاده شده برای جلوگیری از خوردگی فولاد انجام شده است. پوشش های الکترولس با مقادیر ۸ تا ۱۸ درصد وزنی از مس راندمان بازدارندگی بین ۸۹/۲-۷۶/۷ درصد را روی سطح فولاد نشان داده‌اند [۲۴]. همچنین در مقاله ای که از سورفکتانت های CTAB و NLS برای محافظت از این نمونه فولاد مشابه در محلول سدیم کلراید استفاده شده است [۲۵]، بالاترین راندمان بازدارندگی برای CTAB و NLS به ترتیب ۷۲/۱ درصد و ۷۰/۷ درصد گزارش شده است. در حضور گرافن اکساید، راندمان بازدارندگی پوشش های Ni-W-P روی فولاد تا حدود ۸۰ درصد افزایش یافته است [۲۶]. همچنین اخیرا با استفاده از پلیمرهای پلی تترا فلورو اتیلن [۲۷] خواص آبریزی پوشش های Ni-W-P روی سطح فولاد تقویت شده است که باعث افزایش راندمان بازدارندگی خوردگی تا حدود ۳۰ درصد شده است. بنابراین به نظر می رسد پوشش الکترولس Ni-W-P تهیه شده در کار حاضر که با روش نسبتا ساده ای تهیه شده است می‌تواند به خوبی (با راندمان بازدارندگی خوردگی ۸۰/۶ درصد) از خوردگی این نمونه فولاد محافظت کند.

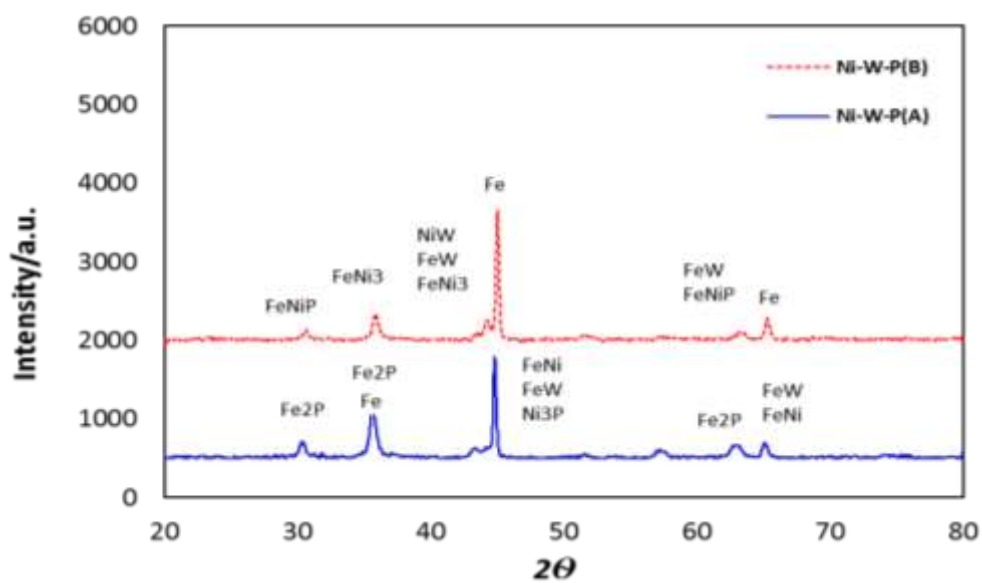
۳-۲- آنالیزهای SEM و XRD

به منظور بررسی بهتر مقاومت نمونه ها در برابر خوردگی در محلول سدیم کلراید، تصویر SEM هر یک از نمونه ها قبل و بعد از قرار گرفتن در محیط خورنده (سدیم کلراید ۳/۵ درصد) ثبت گردید (شکل ۴). مقایسه تصاویر SEM نمونه های Ni-P و Ni-W-P قبل از قرار گرفتن در محیط خوردگی نشان می دهد که حضور فلز تنگستن در Ni-P موجب تراکم بیشتر پوشش کامپوزیت شده و پوشش به شکل جلبک و پیوسته در آمده که منجر به افزایش مقاومت به خوردگی سطح Ni-W-P نسبت به Ni-P می شود. مقایسه تصاویر SEM نمونه ها بعد از قرار گرفتن در محیط خورنده (شکل ۴) نشان می دهد که پوششهای نانوکامپوزیتی Ni-P و Ni-W-P نسبت به نمونه فولاد بدون پوشش کمتر خورده شده اند. پوشش های Ni-P و Ni-W-P بعد از خارج شدن از محلول خورنده شکل و پیوستگی خود را تا حد زیادی حفظ کرده اند. همچنین پوشش Ni-W-P هیچ گونه خوردگی شیاری و حفره ای ندارد، یعنی اینکه یکنواختی پوشش حفظ شده و خوردگی قابل توجهی در سطح پوشش مشاهده نمی شود.

آنالیز XRD برای نمونه Ni-W-P تهیه شده در شرایط بهینه، قبل و بعد از خوردگی انجام شد. بدین منظور قبل از انجام آنالیز XRD نمونه به مدت یک ساعت درون کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا شناسایی پیک ها و فاز ها بهتر انجام شود. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD برای پوشش نانوکامپوزیتی Ni-W-P قبل و بعد از قرار گرفتن در محیط خورنده در شکل ۵ نشان داده شده اند. تشکیل ساختارهای کریستالی در این شکل به وضوح مشاهده می شود. حالت کریستالی و حضور FeNiP , PW , Fe_2P , FeNi_3 , Fe , FeW , Ni , NiW , Ni_3P دیده می شود. پوشش این ترکیبات باعث افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیت شده است. وجود تنگستن باعث کریستالی شدن حالت پوشش شده است. می توان نتیجه گیری کرد که حضور همه این ترکیبات در پوشش، باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش شده است. در شکل ۵ برای نمونه Ni-W-P قبل از خوردگی قسمت (B) حضور Fe در $2\theta = 45, 61$ و NiW در $2\theta = 48$ و FeNi_3 در $2\theta = 51, 53, 43, 44$ و FeNiP در $2\theta = 20$ و FeW در $2\theta = 48$ و بعد از خوردگی قسمت (A) حضور FeNi در $2\theta = 44.8, 65.2$ و Ni_3P در $2\theta = 36.3, 45.4$ و Fe_2P در $2\theta = 30.5, 64.2, 65.3$ و Fe در $2\theta = 35.6$ و FeW در $2\theta = 44.5$ مشاهده می شود. این ذرات به صورت کبک کشمنشی در کامپوزیت نشسته و باعث افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیت و حفظ یکنواختی پوشش شده است. از XRD کامپوزیت قبل و بعد از خوردگی این نتیجه مشاهده می شود که پیک های ترکیبات بعد از خوردگی در اکثر 2θ ها دیده می شود که به خاطر مقاوم بودن پوشش های کامپوزیتی در محیط خوردگی است.



شکل ۴. تصاویر SEM نمونه‌ها قبل (سمت چپ) و بعد (سمت راست) از قرار گرفتن در محیط خوردگی.



شکل ۵. آنالیز XRD فولاد پوشش داده شده با نانوکامپوزیت Ni-W-P قبل (B) و بعد (A) از قرار گرفتن در محیط خوردگی.

۴- نتیجه گیری

پوشش الکترولس نانوکامپوزیتی Ni-W-P به عنوان یک روش موثر برای جلوگیری از خوردگی فولاد در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد تهیه گردید. شرایط بهینه شامل دمای ۹۵ درجه سلسیوس، pH برابر با ۸ و مقدار سدیم تنگستات ۱۶ گرم بر لیتر برای تهیه پوشش با بالاترین راندمان بازدارندگی تعیین شدند. به منظور بررسی فرایند خوردگی پوشش ها، بدست آوردن پارامترهای خوردگی و راندمان بازدارندگی، از روشهای پلاریزاسیون تافل و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. با استفاده از روش پلاریزاسیون تافل بالاترین راندمان بازدارندگی برای پوشش Ni-W-P با مقدار ۸۰/۶ درصد حاصل شد که نسبت به پوشش Ni-P با مقدار ۳۷/۴ درصد افزایش قابل توجهی داشته است. آنالیزهای SEM و XRD نیز تایید کردند که نمونه تهیه شده در شرایط بهینه مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی دارد و می تواند به عنوان یک روش موثر جهت جلوگیری از خوردگی فولاد مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تقدیر و تشکر

از دانشگاه سمنان به خاطر حمایت مالی از این تحقیق قدردانی می شود.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Sahoo, P., Kalyan Das, S. (2011). Tribology of electroless nickel coatings—A review, *Materials & Design*, 32(4), 1760-1775.
- [2] Sudagar, J., Lian, J., Sha, W. (2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review, *Journal of alloys and compounds*, 571, 183-204.
- [3] Biswas, N., Kumar Baranwal, R., Majumdar, G., Brabazon, D. (2018). Review of duplex electroless coatings and their properties, *Advances in Materials and Processing Technologies*, 4(3), 448-465.
- [4] Rajabi, M., Arab, A., Bagheri, A. (2021). The inhibition effect of CTAB and Triton X-100 surfactants on the corrosion of nickel in alkaline solution, *Applied Chemistry Today*, 16(59), 63-72.
- [5] Zolfaghari, M., Arab, A., Asghari, A.R. (2018). On the morphology and corrosion behavior of Ni nanostructures electrodeposited in the presence of different surfactants, *Applied Chemistry Today*, 13(49), 37-44.
- [6] Wang, C., Farhat, Z., Jarjoura, G., Hassan, M. K., Abdullah, A. M. (2017). Indentation and erosion behavior of electroless Ni-P coating on pipeline steel, *Wear*, 376, 1630-1639.
- [7] Soleimani Gilakjani, R., Mahboubi, F., Kazemi, M., Arman. S. Y. (2015). Corrosion and tribological behaviour of electroless Ni-P/nano-SiC composite coating on Aluminium 6061, *Surface Engineering*, 31(9), 714-721.
- [8] Islam, M., Azhar, M.R., Khalid, Y., Khan, R., Abdo, H.S., Dar, M.A., Oloyede, O.R., Burleigh, T.D. (2015). Electroless Ni-P/SiC nanocomposite coatings with small amounts of SiC nanoparticles for

- superior corrosion resistance and hardness, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(12), 4835-4843.
- [9] Ding, X., Wang, W., Wang, Y., Xu, R., Yu, D. (2019). High-performance flexible electromagnetic shielding polyimide fabric prepared by nickel-tungsten-phosphorus electroless plating, *Journal of Alloys and Compounds*, 777, 1265-1273.
- [10] Davoodi, D., Emami, A.H., Monir Vaghefi, S.M., Omidi, M., Bakhsheshi-Rad, H.R. (2022). Deposition of electroless Ni-Cu-P coatings on L80 steel substrates and the effects of coatings thickness and heat treatment on the corrosion resistance, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 200, 104823.
- [11] Gao, Y., Huang, L., Zheng, Z.J., Li, H., Zhu, M. (2007). The influence of cobalt on the corrosion resistance and electromagnetic shielding of electroless Ni-Co-P deposits on Al substrate, *Applied Surface Science*, 253, 9470-9475.
- [12] Li, J., Sun, C., Roostaei, M., Mahmoudi, M., Fattahpour, V., Zeng, H., Luo, J.L. (2020). Characterization and corrosion behavior of electroless Ni-Mo-P/Ni-P composite coating in CO₂/H₂S/Cl⁻ brine: Effects of Mo addition and heat treatment, *Surface and Coatings Technology*, 403, 126416.
- [13] Kakareka, A. S., Vrublevskaia, O. N., Vorob'eva, T. N. (2013). Peculiarities of electroless deposition of Ni-W-P alloy on aluminum, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 49(2), 222-228.
- [14] Balaraju, J.N., Millath Jahan, S., Anandan, C., Rajam, K.S. (2006). Studies on electroless Ni-W-P and Ni-W-Cu-P alloy coatings using chloride-based bath. *Surface and Coatings Technology*, 200, 4885-4890.
- [15] Dong, D., Chen, X.H., Xiao, W.T., Yang, G.B., Zhang, P.Y. (2009). Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings, *Applied Surface Science*, 255, 7051-7055.
- [16] Faraji, S., Rahim, A.A., Mohamed, N., Sipout, C.S., Raja, B. (2013). Corrosion resistance of electroless Cu-P, and Cu-P-SiC composite coatings in 3.5% NaCl, *Arabian Journal of Chemistry*, 6, 379-388.
- [17] Abdel Aal, A., Shehata Aly, M. (2009). Electroless Ni-Cu-P plating onto open cell stainless steel foam, *Applied Surface Science*, 255, 6652-6655.
- [18] Rabizadeh, T., Allahkaram, S.R. (2011). Corrosion resistance enhancement of Ni-P electroless coatings by incorporation of nano-SiO₂ particles, *Materials and Design*, 32, 133-138.
- [19] Balaraju, J.N., Ezhil Selvi, V., Rajam, K.S. (2010). Electrochemical behavior of low composite coatings, 4N₃Si-P-phosphorus electroless Ni, *Materials Chemistry and Physics*, 120 (2), 546-551.
- [20] Li, B., Zhang, W., Zhang, W., Huan, Y. (2017). Preparation of Ni-W/SiC nanocomposite coatings by electrochemical deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 38-50.

- [21] Saini, A., Singh, G., Mehta, S., Singh, H., Dixit, S. (2023). A review on mechanical behaviour of electrodeposited Ni-composite coatings, *International Journal on Interactive Design and Manufacturing*, 17, 2247–2258.
- [22] Mahidashti, Z., Aliofkhaezai, M., Lotfi, N. (2017). Review of Nickel-Based Electrodeposited Tribo-Coatings, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 71, 257–295.
- [23] Agarwala, R. C., Agarwala, V. (2003). Electroless alloy/composite coatings: A review, *Sadhana Academy Proceedings in Engineering Sciences*, 28, 475-493.
- [24] Zarebidaki, A., Akbarpour, M. (2024). Corrosion and wear behavior of electroless Ni-P-Cu coatings containing 8 and 18 wt% Cu, *Surface & Coatings Technology*, 492, 131228.
- [25] Sargolzaei, B., Arab, A. (2021). Synergism of CTAB and NLS surfactants on the corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution, *Materials Today Communications*, 29, 102809.
- [26] Zhong, J., Zhang, S., He, Y., Zhang, Z., Li, H., Song, R. (2022). Preparation, corrosion resistance and mechanical properties of electroless Ni-W-P-eGO composite coatings, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 651, 129704.
- [27] Li, T., Jiang, Y., Zhang, H., He, J., Chun Chan, K., Lun Chan, Y., Jian, W., Ren, L. (2025). A novel electroless Ni-W-P composite plating with polytetrafluoroethylene co-deposition: Assessment of corrosion resistance and microhardness, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 710, 136206.