

پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO₂ بر زیرلایه فولادی به روش آبکاری پالسی معکوس و مقایسه آن با آبکاری پالسی

مجتبی بابائی نژاد^۱، منصور فرزاد^{۲*}، هادی اسکندری^۳، ایمان دانایی^۴

^۱ کارشناسی ارشد، ^{۲،۳} دانشیار، مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران
* نویسنده مسئول: farzam@put.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

در این مقاله، پوشش Ni-WC-TiO₂ با جریان پالسی (PC^۱) بر روی نمونه‌های St-37 (۱ تا ۵) و با جریان پالسی معکوس (PRC^۲) بر روی نمونه‌های (۶ تا ۹) بوجود آمدند. به منظور بررسی مورفولوژی پوششها از تصاویر میکروسکوپی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM^۳) استفاده شد. پوشش حاصل از جریان پالسی معکوس دارای یکنواختی و ریزدانه‌گی بیشتری نسبت به جریان پالسی می‌باشد. نتایج EDS^۴ نشان داد که عناصر کربن، تنگستن، تیتانیوم، اکسیژن و نیکل در هر دو نوع جریان آبکاری بر روی سطح تشکیل شده‌اند. عملکرد ضد خوردگی پوششها از طریق آزمون‌های EIS^۵ و پلاریزاسیون بررسی گردید. تحلیل نتایج این آزمون‌ها بهبود عملکرد ضد خوردگی نمونه‌های PRC را نسبت به نمونه‌های PC نشان داد. نتایج حاکی از این بود که حضور نانوذرات WC و TiO₂ باعث کاهش مقاومت انتقال بار (R_{ct}) نمونه ۶، R_{ct}=99.77 (ohm.cm²) نسبت به سایر نمونه‌ها شد، این نمونه همچنین دارای کمترین مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، R_p=۲۳۳.۵۷(ohm.cm²) و بیشترین جریان خوردگی (i_{corr}) نسبت به دیگر نمونه‌های مورد آزمون می‌باشد. کاهش دانسیته جریان از ۰.۴ به ۰.۳ آمپر، باعث توزیع غیریکنواخت نانوذرات و درشت تر شدن اندازه کریستال‌ها در این پوشش شد که در نهایت باعث افزایش دانسیته جریان خوردگی در این نمونه شد. طبق نتایج مشاهده شد که نمونه ۹ (پوشش حاصل از جریان پالسی معکوس) دارای عملکرد ضد خوردگی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد (R_p=4933.1 (ohm.cm²). برای بررسی خواص مکانیکی پوشش‌ها از آزمون سختی سنجی ویکرز استفاده شد و نتایج حاکی از این بود که سختی نمونه‌ها در جریان آبکاری PRC بیشتر از جریان آبکاری است.

کلیدواژه: پوشش نانو کامپوزیتی، رسوب دهی الکتروشیمیایی، جریان پالسی و پالسی معکوس، کاربید تنگستن

¹ Pulsed current

² Pulsed reverse current

³ Field emission scanning electron microscopy

⁴ Energy dispersive spectroscopy

⁵ Electrochemical impedance spectroscopy

Ni-WC-TiO₂ Nanocomposite Coating on Steel Substrate by Reverse Pulse Plating Method and its Comparison with Pulse Plating

M. Babaei Nezhad¹, M. Farzam^{2*}, H. Eskandary³, I. Danaee⁴

¹ M.Sc. Student, ^{2,3,4} Associate Professor, Safety and Technical Inspection Engineering, Petroleum University of Technology.

* Corresponding Author: farzam@put.ac.ir

Submission: 2023, 03, 21 Acceptance: 2023, 07, 22

Abstract

In this study, Ni-WC-TiO₂ coating was produced by pulsed current (PC) on St-37 samples (1-5) and by pulsed reverse current (PRC) on samples (6-9). In order to investigate the morphology of the coatings, field emission scanning microscopic (FE-SEM) images were used. The coating resulting from the pulsed reverse current has more uniformity and fineness than the pulsed current. The EDS results showed that Carbon, tungsten, titanium, oxygen and nickel elements were formed on the surface in both plating currents. The anti-corrosion performance of the coatings was investigated through EIS and polarization tests. The analysis of the results of these tests showed the improvement of the anti-corrosion performance of PRC samples compared to PC samples. The results indicated that the presence of WC and TiO₂ nanoparticles decreased the R_{ct} (charge transfer resistance) of sample 6, $R_{ct}=99.77$ (ohm.cm²) compared to other samples, this sample also has the lowest R_p (polarization resistance) , $R_p=233.57$ (ohm.cm²) and the highest i_{corr} (corrosion current) is $i_{corr}=3.46E-5$ (μA/cm²) compared to other tested samples. Decreasing the current density from 0.4 to 0.3 amps caused the non-uniform distribution of nanoparticles and the crystal size in this coating and finally increased the corrosion current density in the sample. According to the results, it was observed that sample 9 (pulse reverse current coating) has better anti-corrosion performance than other samples, $R_p=4933.1$ (ohm.cm²). Vickers hardness test was used to check the mechanical properties of the coatings and the results indicated that the hardness of the samples in the PRC plating current is higher than that of the PC plating current.

Keywords: Nano-composite coating, Electrodeposition, Pulsed current and Pulsed reverse current, Tungsten carbide

۱- مقدمه

قطعات صنعتی در معرض محیط‌های خوردنده و نیروهای پیچیده مکانیکی، دمایی، سایشی و ... می‌باشند که به ویژه در سطح آن‌ها ظاهر می‌شوند [1]. اعمال پوشش‌های نانو کامپوزیتی بر روی سطح یکی از روش‌های بهبود عیوب سطحی ناشی از سایش، خوردگی، خستگی و یا شکست می‌باشد [2]. از جمله عوامل خوردنده در صنایع نفت و گاز می‌توان دی اکسید کربن، هیدروژن، نمک‌ها و آب را نام برد. با افزایش در دسترس بودن نانوذرات در سالهای اخیر، ایجاد پوشش‌های مستحکم شده با نانوذرات در حال رشد است. ذرات با ابعاد نانو، رسوب دهی پوشش‌های لایه نازک را امکان پذیر ساخته اند. به نحوی که ممکن است در ساخت ابزار آلات برش، یاتاقان‌ها، اجزای موتور و خودروسازی مورد توجه زیادی قرار بگیرند [3، 4]. پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی نسل جدیدی از پوشش‌ها هستند که به دلیل خواص منحصر به فردی مانند مقاومت به سایش خوب، تمایل به خوردگی کم و سختی بالا امروزه کاربرد زیادی دارند و توجه زیادی را در صنعت و علم سطوح به خود اختصاص داده اند [6، 1]. این پوشش‌ها از دو جز تشکیل شده اند. ۱. زمینه ۲. تقویت کننده ۳. نیکل یکی از مناسب‌ترین و معمول‌ترین فلزات است که به عنوان زمینه در پوشش‌های کامپوزیتی به کار می‌رود که دلیل آن را میتوان سهولت آبکاری کنترل شده آن و خواص ضد خوردگی و چسبندگی مطلوب آن دانست. ذرات تقویت کننده میتوانند اکسیدها (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃)، کاربیدها (SiC, WC)، الماس و یا ترکیبی از این مواد باشند [6، 7]. قرار گرفتن نانوذرات تقویت کننده در زمینه نیکل، باعث افزایش مکان‌های جوانه زنی نیکل و ریزدانه شدن آن و همچنین

اصلاح جهت گیری ترجیحی دانه‌ها و تغییر خواص آن‌ها می‌شود [3]. با کنترل شرایط فرآیند، امکان رسیدن به یک پوشش نانو کامپوزیتی دارای زمینه ای با بلورهای نانومتری وجود دارد. این پوشش‌ها به روش‌های مختلفی مانند رسوب فیزیکی بخار^۳، رسوب شیمیایی بخار^۴ و رسوبدهی الکتریکی^۵ (آبکاری الکتریکی^۶) ساخته می‌شوند که از بین آن‌ها آبکاری الکتریکی به دلیل مزایای زیاد روش مناسبی میباشد. آبکاری الکتریکی فرایندی است که در آن با استفاده از جریان برق لایه نازکی از یک فلز روی سطح فلزی دیگر رسوب داده میشود. روش‌های مختلف رسوب دهی الکتروشیمیایی شامل استفاده از اعمال جریان مستقیم (DC^۷)، جریان مستقیم پالسی (PDC^۸) و جریان معکوس پالسی (PRC) می‌باشند [2].

در آبکاری با جریان مستقیم تنها با تغییر پارامتر چگالی جریان میتوان رفتار مکانیکی و ضد خوردگی پوشش‌ها را بررسی کرد، اما در آبکاری جریان پالسی میتوان با استفاده از پارامترهای زمان روشن (T_{on}^۹)، زمان خاموش (T_{off}^{۱۰}) و چگالی جریان اوج I_p خواص پوشش را بررسی کرد که این یکی از مزیت‌های اصلی این روش می‌باشد. جریان‌های پالسی را می‌توان به دو دسته کلی تک قطبی و دوقطبی تقسیم کرد. جریان‌های پالسی تک قطبی که تمام پالس‌ها دارای یک قطبیت می‌باشند. به جریان اعمالی به جهت سادگی

همان جریان پالسی (PC) گفته می‌شود. هر پالس مرکب از یک زمان وصل یا T_{on} که پتانسیل یا جریان اعمال می‌شود و یک زمان قطع یا T_{off} که جریان صفر اعمال می‌شود، می‌باشد. در جریان‌های پالسی دوقطبی که قطبیت پالس‌ها در مدت زمان فرآیند تغییر داده می‌شود و در بازه‌هایی جریان کاتدی و در

1 Matrix

2 Reinforcement

3 Physical vapor deposition

4 Chemical vapor deposition

5 Electrodeposition

6 Electroplating

7 Direct current

8 Pulsed direct current

9 On-time

10 Off-time

بازه‌هایی جریان آندی اعمال می‌شود. به جریان اعمالی در این حالت جریان پالسی معکوس (PRC) گفته می‌شود. در این حالت مدت زمانی را که جریان کاتدی اعمال می‌شود را با T_c ^۱ نشان می‌دهند ولی به جای T_{off} یک زمان انحلال وجود دارد که در آن جریان آندی اعمال می‌شود که مشخصه آن T_{AA} ^۲ می‌باشد [8].

در آبکاری با جریان پالسی مستقیم یا معکوس، پتانسیل و یا جریان به سرعت بین دو مقدار مختلف متناوب می‌شود که منجر به یک سری پالس با دامنه، مدت و قطبیت یکسان می‌شود. در این روش با تنظیم دامنه و عرض پالس می‌توان ترکیب و ضخامت لایه رسوب را کنترل کرد. با انجام این کار می‌توانیم تعداد دانه‌های روی سطح را به شدت افزایش دهیم و رسوبات ریزتر و خواص مکانیکی بهتر نسبت به پوشش‌های معمولی تولید کنیم [9].

تحقیقات نشان داده است زمانیکه از جریان پالسی معکوس استفاده می‌گردد، پوشش از خواص مطلوب تری مانند سختی، چسبندگی، مقاومت به خوردگی و سایش، نسبت به جریان مستقیم و پالسی مستقیم برخوردار است. همچنین پوشش‌های تولید شده به این روش نرم، متراکم، ریزدانه و تقریباً بدون تخلخل و حفره هستند. اخیراً اکسید فلزات واسطه از جمله دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. TiO₂ به عنوان یک نیمه‌هادی مهم از خواص اپتیکی، الکترونیکی، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری برخوردار است. این ماده به عنوان یک فوتو کاتالیست و ترکیب خود تمیزشونده جهت تجزیه آلاینده‌های هوا به کار می‌رود. ذرات TiO₂ مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی پوشش زمینه نیکل را بطور چشمگیری بهبود می‌بخشد. پژوهشگران پوشش Ni-TiO₂ را تولید کردند و مشاهده کردند که دی اکسید تیتانیوم سختی، مقاومت به سایش و خوردگی پوشش زمینه نیکلی را افزایش می‌دهد [2]. ذرات WC به دلیل سختی و نقطه ذوب بالا، می‌توانند سختی و خواص تریبولوژیکی پوشش را بهبود بخشند. در تحقیقات گزارش شده است، وجود ذرات

WC در پوشش کامپوزیتی Ni-WC باعث بوجود آمدن مناطق جدید جوانه زنی می‌شود، که این امر سبب ریزتر شدن ساختار و کاهش تخلخل پوشش نسبت به حالت بدون WC خواهد شد. همچنین وجود ذرات سخت WC موجود در زمینه، سبب می‌شود که میزان تغییر فرم پلاستیکی زمینه پوشش کمتر شده و ساختار پوشش نیز ریزتر شود. لذا سختی پوشش افزایش چشمگیری پیدا می‌کند [1]. پژوهشگران زیادی به تولید پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکلی حاوی ترکیبات مختلف نانوذرات پرداختند و خواص آن‌ها را مورد بررسی قرار داده اند که نتایج برخی از این پژوهش‌ها بدین صورت می‌باشند:

سبزی و همکاران، تاثیر چگالی جریان بر توزیع نانوذرات ZrO₂ و رفتار خوردگی پوشش Ni-Cu-ZrO₂ را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که افزایش چگالی جریان منجر به کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش جریان خوردگی در پوشش می‌شود. همچنین نتایج آنالیز EDS نشان داد که افزایش دانسیته جریان منجر به افزایش درصد وزنی نیکل و کاهش درصد وزنی ZrO₂ در پوشش می‌شود [10].

بحرالعلوم و همکاران خواص مکانیکی پوشش Ni-Al₂O₃ را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق نشان داده شد که با افزایش چگالی جریان، سختی پوشش‌های کامپوزیت Ni-Al₂O₃ کاهش می‌یابد. همچنین در این تحقیق اثر افزایش سیکل کاری و فرکانس بر روی پوشش بررسی شد و نتایج حاکی از آن بود که با افزایش سیکل کاری و فرکانس میزان سختی در پوشش کاهش می‌یابد [11].

وانگ و همکاران، پوشش‌های Ni-ZrO₂ را با جریان‌های آبکاری الکتریکی (DC، PC و PRC) تولید کردند. پوشش‌های جریان PC در مقایسه با پوشش‌های جریانی DC، PRC مورفولوژی ریزتر و فشرده تری داشتند. سختی پوشش‌های کامپوزیت با جریان پالسی معکوس بیشتر از جریان‌های PC و DC بود که به دلیل ترکیب پالایش دانه با مکانیزم‌های پچ و تقویت پراکندگی با مکانیزم Orowan می‌باشد [12].

¹ Cathodic time

² Anodic time

شد. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش همگی با خلوص بالا ساخت شرکت مرک آلمان می باشند.

آماده سازی سطح

زیرلایه های فولادی با استفاده از استون چربی زدایی شدند، سپس توسط کاغذ سنباده های ۲۲۰ تا ۲۵۰۰، سنباده زنی شدند و سطح نمونه ها با پارچه نمدی پرداخت شد تا به سطح آینه برسند. پس از پولیش کاری به منظور چربی زدایی، سطح هر قطعه به مدت ۲ دقیقه با استفاده از حلال استون شسته شد. سپس جهت اعمال پوشش سطح پستی نمونه با چسب پلی اتیلنی پوشانده شد. به منظور فعال سازی سطح نمونه ها و حذف اکسیدهای سطحی، هر نمونه به مدت یک دقیقه در اسید کلریدریک ۵۰ درصد حجمی قرار داده شد و در نهایت با آب مقطر شسته شدند.

تهیه پوشش

برای آبکاری الکتریکی با جریان پالسی از منبع تغذیه پالسی مدل SL120-PRC ساخت شرکت سیلیکون پاور استفاده گردید. این دستگاه قابلیت ایجاد موج مربعی و مربعی معکوس در محدوده ۰.۱ تا ۱۰ کیلوهرتز را دارد. نمونه های نیکلی به عنوان آند به قطب مثبت و نمونه های فولادی به عنوان کاتد به قطب منفی منبع تغذیه متصل شدند. آند و کاتد به صورت موازی و در فاصله ۵ سانتی متر از یکدیگر در حمام آبکاری قرار گرفتند. قبل از انجام فرآیند آبکاری به جهت اینکه نانوذرات در الکترولیت به صورت یکنواخت توزیع شود، محلول توسط دستگاه آلتراسونیک پروپ دار به مدت ۳۰ دقیقه همگن سازی شد و همچنین در حین عملیات آبکاری از همزن مغناطیسی استفاده شد. شرایط و ترکیب حمام آبکاری در جدول ۲ ارائه شده است.

فرزام و همکاران، به بررسی مقاومت خوردگی و سایش پوشش Ni-TiO₂ پرداختند. ریزسختی این پوشش ها بیشتر از پوشش های نیکل خالص است که به دلیل تقویت پراکندگی ذرات در زمینه پوشش می باشد. پوشش های Ni-TiO₂ عمدتاً به دلیل سختی بالا و ضریب اصطکاک پایین مقاومت سایشی بالایی دارند. ذرات TiO₂ از خوردگی موضعی به عنوان یک مانع فیزیکی جلوگیری می کند و مقاومت در برابر خوردگی پوشش را بهبود می بخشد [13].

سورندر و همکاران، ویژگی های پوشش های Ni-WC را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش مقدار WC، ضریب اصطکاک این پوشش کاهش و سختی پوشش افزایش یافت [14].

جلالی و همکاران، سختی پوشش نانو کامپوزیت Ni-Co-WC را با آبکاری جریان پالسی معکوس بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که افزایش نانوذرات WC، باعث تغییر در مورفولوژی پوشش پایه آلیاژ Ni-Co می شود و اندازه دانه ها کاهش می یابد. همچنین با افزودن ذرات سخت سرامیکی، سختی پوشش از ۳۹۷ ویکرز به ۴۶۱ ویکرز افزایش یافت [15].

از آنجایی که تا به امروز تحقیقی در زمینه تولید پوشش های نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO₂ صورت نگرفته است، انتظار می رود این پوشش ها خواص بهتری نسبت به پوشش های Ni-WC و Ni-TiO₂ داشته باشند. لذا در پژوهش حاضر پوشش های Ni-WC-TiO₂ به روش آبکاری پالسی معکوس و پالسی مستقیم ایجاد شدند و خواص آن ها با یکدیگر مقایسه خواهد شدند.

۲- مواد و روش تحقیق

زیرلایه ها از جنس فولاد ST37 با ابعاد ۱×۲×۵ cm³ به عنوان کاتد و نیکل خالص با ابعاد ۰.۵×۴×۵ cm³ به عنوان آند انتخاب

جدول ۱ - ترکیبات شیمیایی فولاد St-37

آهن	گوگرد	فسفر	کروم	نیکل	سیلیسیوم	منگنز	کربن	مس	فولاد
	0.02	0.025	0.3	0.18	0.35	0.3-1.2	0.16	0.3	ST37

جدول ۲ - شرایط و ترکیب حمام رسوب دهنده پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO₂

مقدار	حمام
265 g/l	(NiSO ₄ .6H ₂ O) سولفات نیکل
48 g/l	(NiCl ₂ .6H ₂ O) کلراید نیکل
30 g/l	(H ₃ BO ₃) اسید بوریک
0.1 g/l	(SDS) سدیم دودسیل سولفات
2.5 g/l	(TiO ₂) تیتانیا
2.5 g/l	(WC) کاربید تنگستن
45 °C	دما
4.5	pH

شده در هر آزمون بر روی سطح مقطع نمونه‌ها ۱۰۰ گرم و مدت زمان اعمال بار ۱۵ ثانیه بود. برای به دست آوردن سختی پوشش‌ها در هر نمونه، سختی سه نقطه مختلف بدست آمد و میانگین این سه نقطه به عنوان سختی پوشش در نظر گرفته شد.

آزمون امپدانس

آزمون امپدانس با جریان AC توسط دستگاه اتولب PGSTA 302N Potentiostat/Galvanostat انجام شد. به منظور انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، نمونه‌های آماده سازی شده قبل از آزمون با اتانول ۹۶٪ شستشو داده شدند. در این آزمون از منبع ولتاژ متناوب با دامنه ۱۰mV و در محدوده ی فرکانسی ۱۰KHz تا ۱۰MHz استفاده شد. پاسخ امپدانس نمونه‌ها پس از ۳۰ دقیقه غوطه وری در محلول خورنده ۳.۵٪ NaCl حول پتانسیل مدار باز سیستم ثبت شدند. با تشکیل یک سل سه الکترودی (شامل الکترودهای پلاتین به عنوان شمارنده، الکترود کالومل و نمونه‌های فلزی به عنوان الکترود کاری) آزمون امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد.

آزمون پلاریزاسیون Tafel

پس از انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی بلافاصله آنالیز پلاریزاسیون پتانسیودینامیک انجام گرفت. آزمون پلاریزاسیون توسط دستگاه PGSTAT 302N Potentiostat/Galvanostat انجام شد. تمامی آزمون‌های خوردگی در دمای محیط انجام شد. جهت روبش پتانسیل از سمت کاتدی به سمت آنودی انتخاب گردید و سرعت روبش

جهت جلوگیری از آگلومره شدن نانوذرات از فعال کننده سطحی آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) استفاده گردید. جهت تنظیم pH از محلول آمونیاک استفاده گردید. در این فرآیند نمونه‌های شماره ۱ تا ۶ با جریان پالسی مستقیم و نمونه‌های ۶ تا ۹ با جریان پالسی معکوس پوشش دهی شدند. جدول ۳ شرایط رسوب دهی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

آزمون‌های شناسایی

آزمون FESEM

به منظور بررسی ریزساختار و نحوه توزیع نانوذرات در سطح پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA III ساخت شرکت TE-SCAN استفاده شد. آنالیزهای EDS و MAP نیز با همین میکروسکوپ به منظور شناسایی عناصر موجود درون پوشش در آزمایشگاه بیم گستر تابان انجام گرفت. تصاویر میکروسکوپی پوشش‌های حاصل از جریان پالسی (نمونه‌های ۱، ۳، ۵) و پوشش‌های حاصل از جریان پالسی معکوس (نمونه‌های ۶، ۸، ۹) با یکدیگر مقایسه شدند و همینطور آنالیزهای EDS و MAP برای نمونه‌های ۶ و ۱ صورت گرفت.

سختی سنجی

از دستگاه Bowers Instrument (CV 400 dat) تحت استاندارد ASTM E384 برای انجام آزمون سختی پوشش‌ها استفاده شد. بدین منظور ابتدا پس از تهیه مقطع از پوشش‌ها و انجام مانت سرد و پولیش، با استفاده از ریزسختی سنجی ویکرز، مقطع پوشش‌ها مورد سختی قرار گرفت. بار اعمال

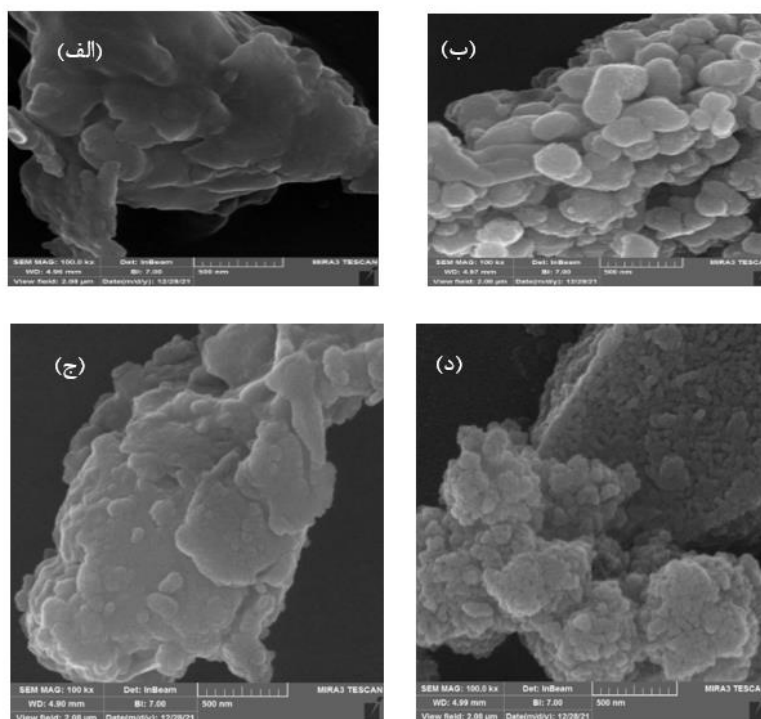
۳- نتایج و بحث آزمون‌های شناسایی

تصاویر ریزساختاری تهیه شده توسط FESEM در شکل ۱ نشان داده شده است.

پتانسیل 1 mV/s در نظر گرفته شد. با تشکیل یک سل سه الکترودی (شامل الکترودهای پلاتین به عنوان شمارنده، الکترود کالومل و نمونه‌های فلزی به عنوان الکترود کاری) آزمون امپدانس الکتروشیمیایی گرفته شد.

جدول ۳- شرایط رسوبدهی الکتریکی پوشش‌ها

شماره نمونه	جریان آبکاری	چگالی (A/dm ²) جریان	Forward-Backward	On-Time (ms)	زمان (hr)
1	PC	0.3	7-3	10	0.5
2	PC	0.3	9-1	100	0.5
3	PC	0.3	6-4	1000	0.5
4	PC	0.4	7-3	10	0.5
5	PC	0.5	7-3	10	0.5
6	PRC	0.3	7-3	10	0.5
7	PRC	0.3	9-1	100	0.5
8	PRC	0.3	6-4	1000	0.5
9	PRC	0.4	7-3	10	0.5



شکل ۱- تصاویر FESEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰- جریان پالسی ((الف-۰.۳ آمپر) و ((ب-۰.۴ آمپر)) و جریان پالسی معکوس ((ج-۰.۳ آمپر) و ((د-۰.۴ آمپر))

که در این رابطه K_1 ثابت تناسب، K_2 حاوی I_p است، که میزان انرژی مورد نیاز برای جوانه زنی را مشخص می کند و η اضافه ولتاژ اعمال شده است. بر اساس این رابطه هر چه قدر I_p افزایش یابد، اضافه ولتاژ نیز افزایش می یابد و منجر به افزایش نرخ جوانه زنی و ایجاد دانه های ریزتر می شود.

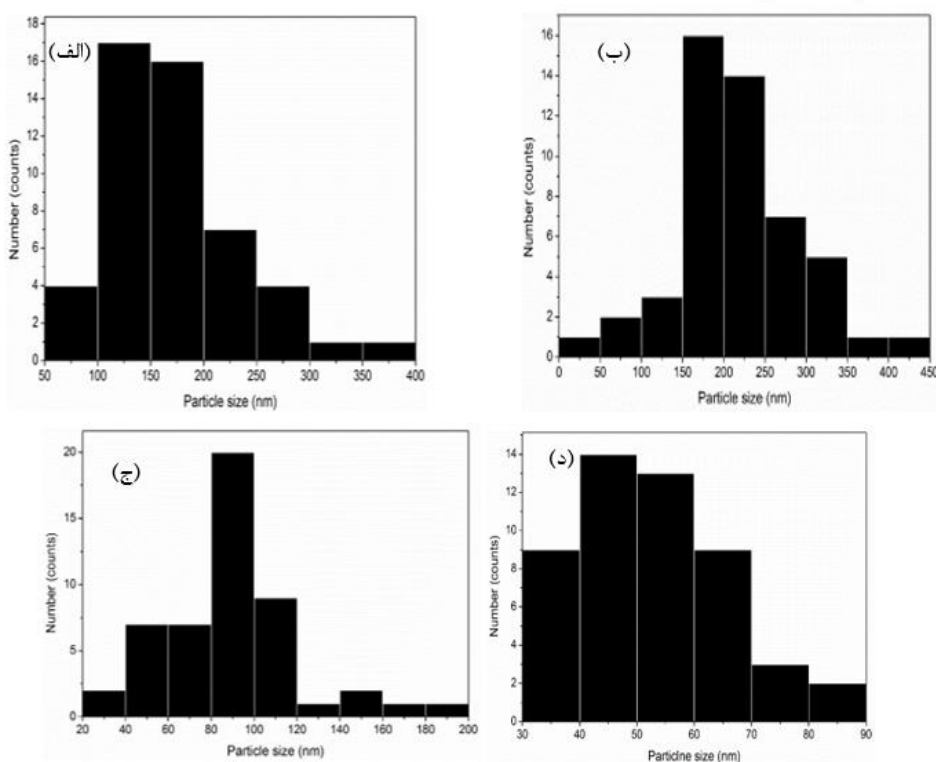
هیستوگرام

برای بررسی توزیع اندازه ذرات قابل مشاهده در تصاویر FESEM، قطر ۵۰ عدد از نانوذرات توسط نرم افزار image Digimizer اندازه گیری شد و هیستوگرام توزیع اندازه ذرات به صورت زیر در شکل ۲ آمده است.

نتایج دقیق تر در جدول ۴ آورده شده است.

مطابق شکل ۱ پوشش های نانو کامپوزیتی ساخته شده با جریان PRC یکنواختی بهتر و ساختار دانه ریزتری نسبت به پوشش های به دست آمده با جریان PC دارند. در هر دو نوع جریان آبکاری (PC, PRC) با افزایش دانسیته جریان اندازه دانه های پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO₂ کوچکتر شده و خود پوشش نیز متراکم تر شده است. در آبکاری با جریان پالسی نرخ جوانه زنی رسوب در حال رشد با دانسیته جریان اعمالی متناسب است. استفاده از دانسیته جریان بالا قادر به تولید پوشش با دانه بندی ریزتر است. نرخ جوانه زنی (γ) به صورت زیر است:

$$\gamma = k_1 \exp\left(\frac{-k_2}{|\eta|}\right) \quad \text{رابطه (۱)}$$

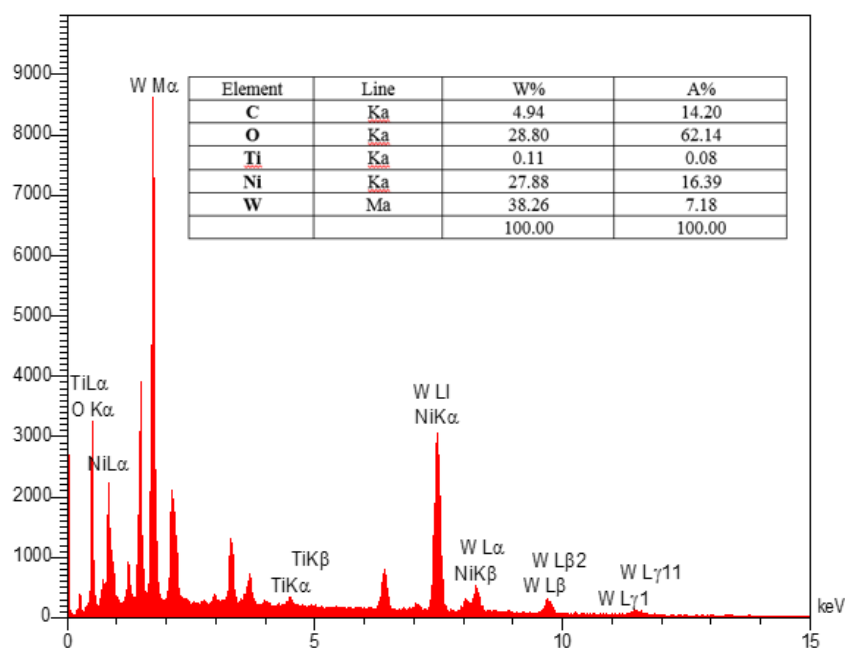


شکل ۲ - نمودارهای هیستوگرام جریان پالسی (الف-ب) جریان پالسی معکوس (ج-د)

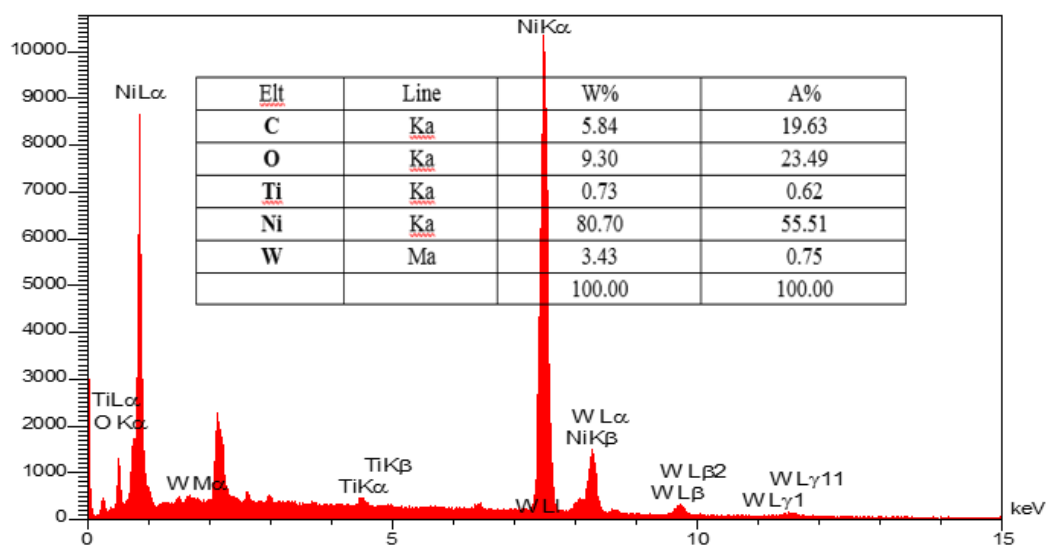
با توجه به شکل ۲ و جدول ۴ میتوان نتیجه گرفت که اندازه نانوذرات در جریان پالسی معکوس ریزتر از جریان پالسی مستقیم است. همچنین کوچکترین اندازه نانوذره مربوط به جریان پالسی معکوس (نمونه ۹) و بزرگترین اندازه نانوذره مربوط به جریان پالسی مستقیم (نمونه ۴) است. برای بررسی آنالیز عنصری و پراکندگی عناصر موجود در پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO_2 جریانهای آبکاری (PC و PRC)، از آزمونهای EDS و MAP استفاده گردید.

جدول ۴ - پارامترهای توزیع اندازه ذرات در پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO_2

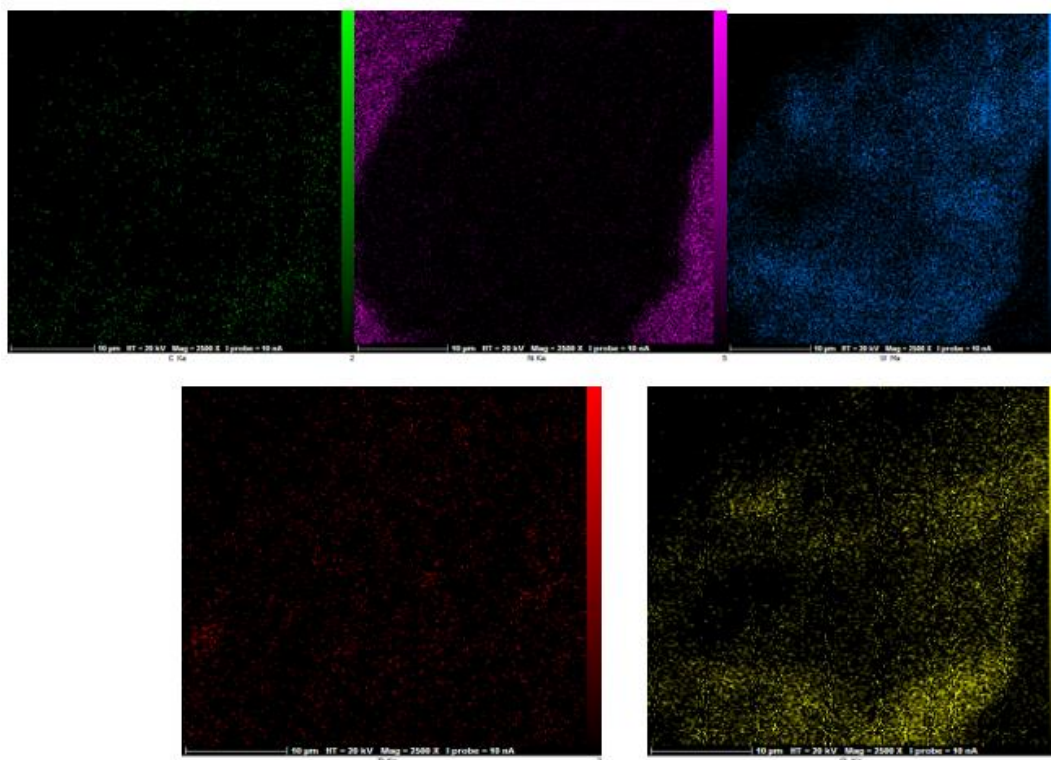
شماره نمونه	تعداد اندازه گیری دانه ها در تصاویر	اندازه میانگین ذرات (nm)	انحراف معیار (nm)	کوچکترین اندازه ذره (nm)	بزرگترین اندازه ذره (nm)
1	50	172.44	63.24	81.22	356.89
4	50	217.25	74.74	41.65	432.42
5	50	85.96	15.74	45.45	123.56
6	50	89.33	32.02	33.16	184.20
9	50	53.23	12.80	33.64	85.98



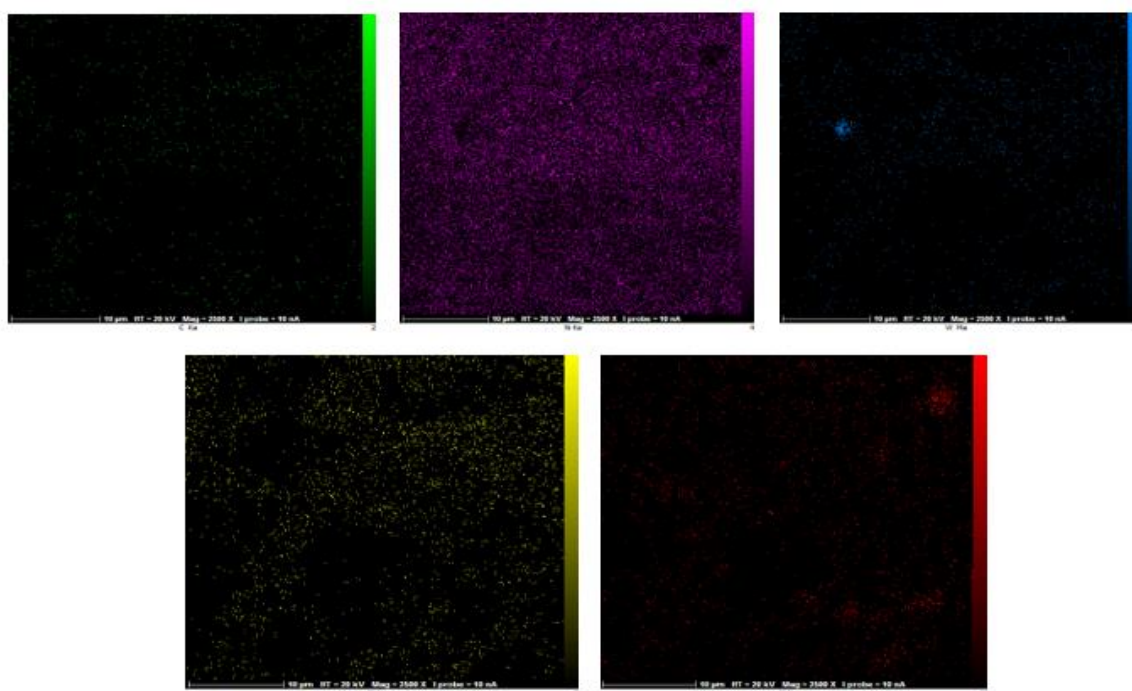
شکل ۳ - طیف EDS و آنالیز کمی برای جریان آبکاری PC (نمونه ۱)



شکل ۴ - طیف EDS و آنالیز کمی برای جریان آبکاری PC (نمونه ۶)



شکل ۵ - تصاویر نقشه آنالیز عنصری مربوط به جریان پالسی (نمونه ۱)



شکل ۶ - تصاویر نقشه آنالیز عنصری مربوط به جریان پالسی معکوس (نمونه ۶)

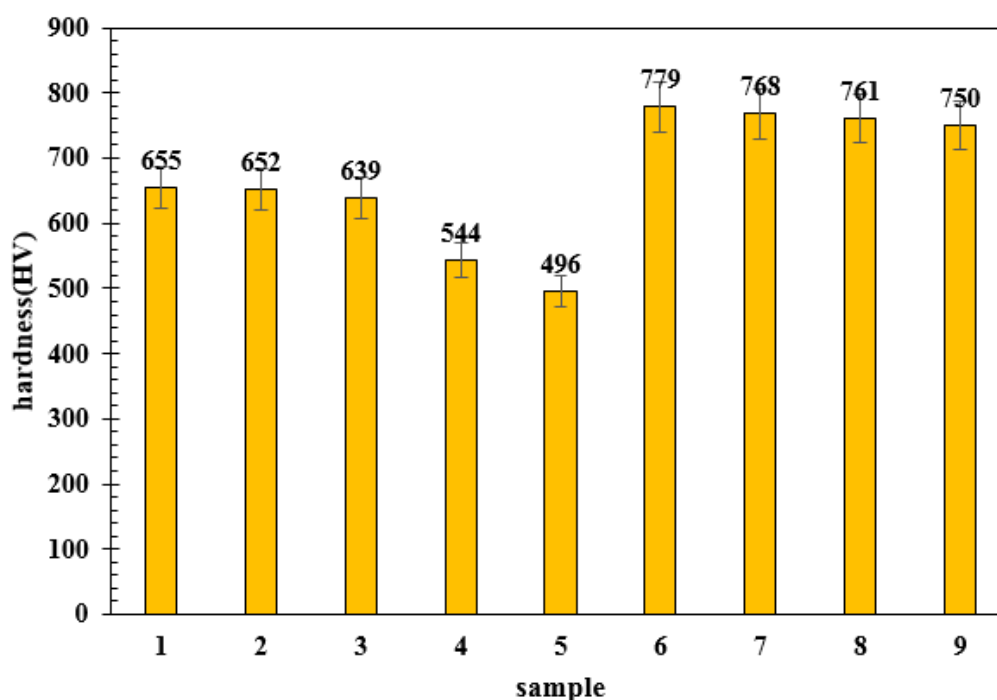
شکل ۴۳ نشان می‌دهد که در هر دو نوع جریان آبکاری پالسی مستقیم و پالسی معکوس عناصر نیکل، تنگستن، اکسیژن، تیتانیوم و کربن همگی شناسایی شده اند که مربوط به پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO_2 هستند، که شکل گیری موفقیت آمیز پوشش روی بستر را اثبات می‌کنند. با توجه به جدول کمی عناصر شناسایی شده با آزمون EDS مشخص می‌شود که در آبکاری با جریان پالسی (نمونه ۱)، بیشترین درصد وزنی عناصر مربوط به تنگستن، اکسیژن و نیکل بوده است و در جریان پالسی معکوس (نمونه ۶) عنصر نیکل با درصد وزنی ۸۰.۷۰ بیشترین میزان در پوشش می‌باشد. با توجه به اینکه درصد وزنی نیکل در جریان آبکاری پالسی معکوس بسیار بیشتر از جریان پالسی مستقیم است و با توجه به نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی بین فولاد و نیکل، میتوان به این موضوع پی برد که میزان چسبندگی پوشش به

سطح در روش آبکاری پالسی معکوس می‌تواند بیشتر باشد. از آنجایی که آزمون ایدکس بصورت نقطه ای است و ترکیب عناصر به محل انجام آزمون وابسته می‌باشد از آنالیز MAP برای دید واقع بینانه تر استفاده می‌گردد، چون آزمون از سطح پوشش به عمل می‌آید. شکل ۶۵ نقشه و نحوه پراکندگی عناصر تقویت کننده پوشش نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO_2 را نمایش میدهند که نمایانگر میزان پراکندگی و رسوب بیشتر عنصر نیکل در جریان آبکاری پالسی معکوس نسبت به پالسی مستقیم است.

خواص مکانیکی پوشش

سختی سنجی و بکرز

در شکل ۷ تغییرات سختی پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO_2 برای هر دو جریان آبکاری آمده است.



شکل ۷ - سختی پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO₂ برای جریان پالسی (نمونه‌ها ۳ تا ۵: ۰.۳ آمپر، نمونه ۴: ۰.۴ آمپر و نمونه ۵: ۰.۵ آمپر) و برای جریان پالسی معکوس (نمونه ۶ و ۷: ۰.۳ آمپر و نمونه ۸ و ۹: ۰.۴ آمپر)

پالسی معکوس و پالسی مستقیم به شرح زیر است:

PC (ویکروز): 1 (655) > 2 (652) > 3 (639) > 4 (544) > 5 (496)

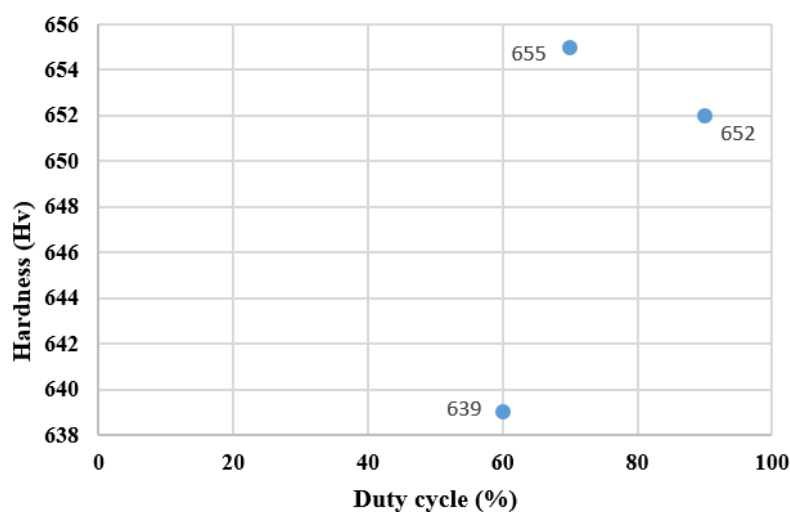
PRC (ویکروز): 6 (779) > 7 (768) > 8 (761) > 9 (750)

اگر بخواهیم اثر سیکل کاری روی سختی پوشش‌های نانو کامپوزیتی حاصل از جریان‌های پالسی و پالسی معکوس را بصورت جداگانه بررسی کنیم خواهیم داشت: برای جریان پالسی مستقیم:

در شکل ۷ نتایج سختی پوشش‌های نانو کامپوزیتی قابل مشاهده است. با افزودن ذرات تقویت کننده به زمینه نیکلی و رسوب همزمان در پوشش، ریزسختی پوشش در هر دو نوع جریان آبکاری (PC و PRC) افزایش پیدا می‌کند. میزان سختی در هر کدام از جریان‌های آبکاری تقریباً نزدیک بهم می‌باشند. همینطور سختی پوشش‌ها در جریان پالسی معکوس بیشتر از جریان پالسی مستقیم می‌باشد. در هر دو نوع جریان آبکاری الکتریکی با افزایش چگالی جریان میزان سختی پوشش‌ها کاهش می‌یابد. ترتیب سختی نمونه‌ها در جریان

جدول ۵ - تاثیر سیکل کاری بر روی سختی پوشش‌های جریان پالسی

سیکل کاری (%)	سختی (ویکروز)
60	639
70	655
90	652

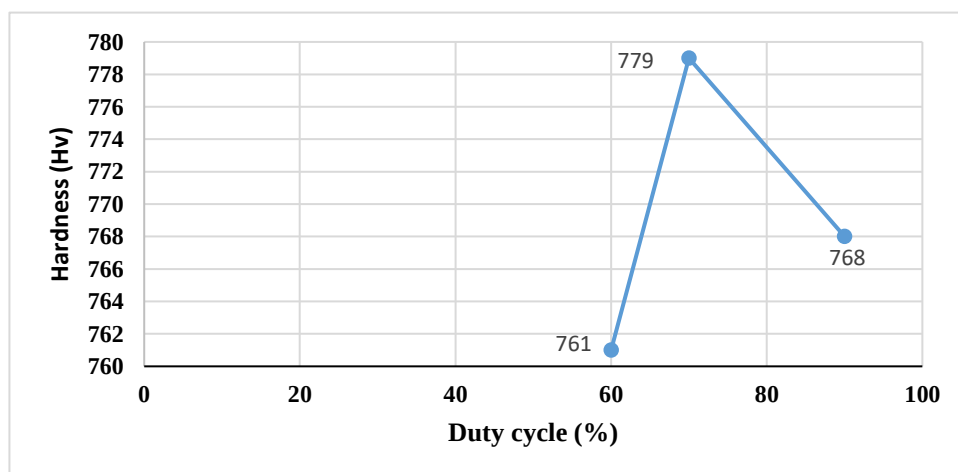


شکل ۸ - نمودار سختی پوشش‌های حاصل جریان پالسی بر حسب سیکل کاری

برای جریان پالسی معکوس:

جدول ۶ - تاثیر سیکل کاری بر روی سختی پوشش‌های حاصل از جریان پالسی معکوس

سیکل کاری (%)	سختی (ویکرز)
60	761
70	769
90	768



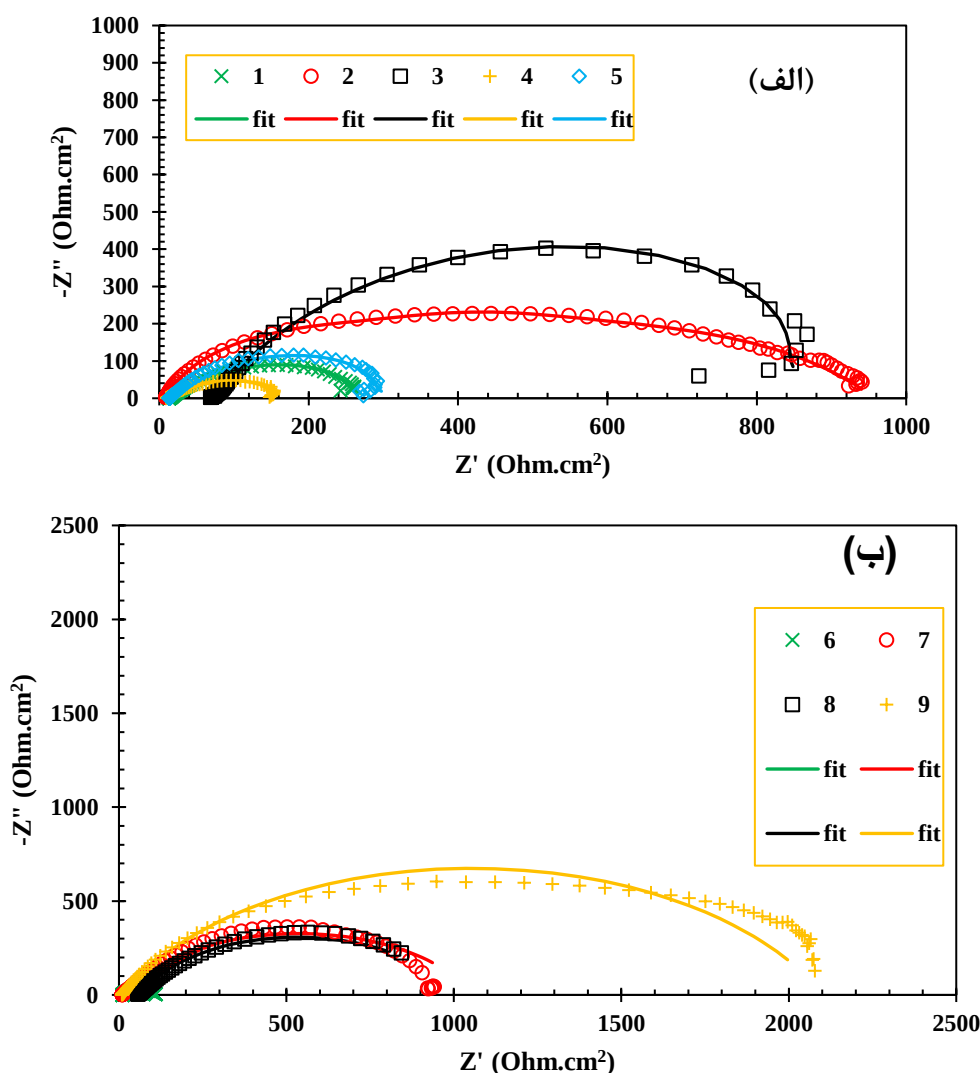
شکل ۹ - نمودار سختی پوشش‌های حاصل از جریان پالسی معکوس بر حسب سیکل کاری

اعمال شده با جریان پالسی معکوس (و همچنین در نمونه ۲)، تنها یک حلقه خازنی مربوط به مقاومت انتقال بار / پوشش مشاهده می شود. وجود عنصر القایی و نیم دایره القایی با پدیده های مختلفی مرتبط بوده است که فرآیندهای جذب و واجذب گونه های خورده شده و کاهش یافته در سطح یکی از مهمترین آن ها می باشد. همانطور که در این شکل ها نشان داده شده است، نمونه ۹ دارای یک نیم دایره خازنی با بیشترین شعاع است که نشان دهنده مقاومت بالای این نمونه در برابر خوردگی است و در نمونه ۶، قطر نیم دایره خازنی کمترین مقدار بوده است. همچنین مدول امپدانس در کمترین فرکانس (شکل ۱۱) که نماینده مقاومت کلی سیستم در برابر خوردگی است نیز همین روند را برای نمونه ۹ و نمونه ۶ نشان داده است.

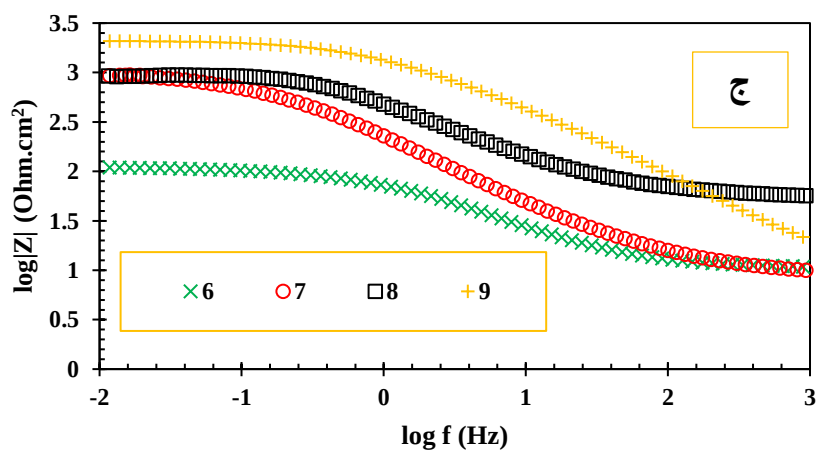
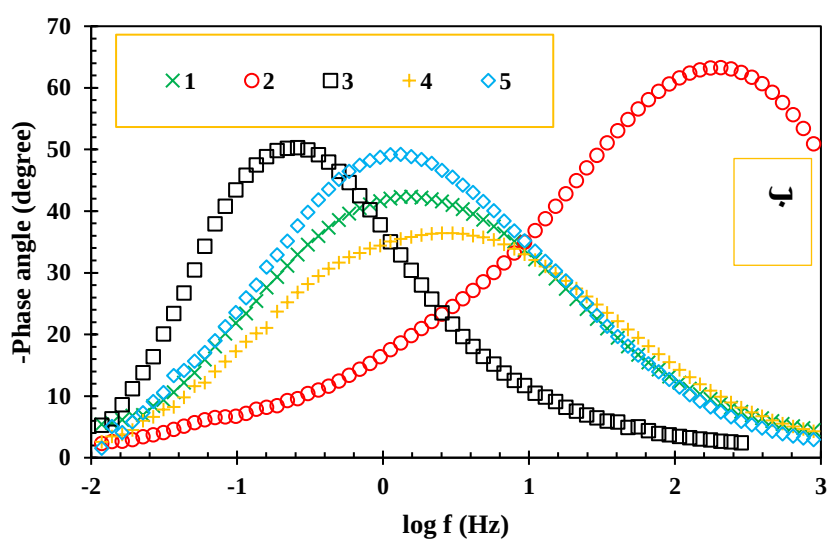
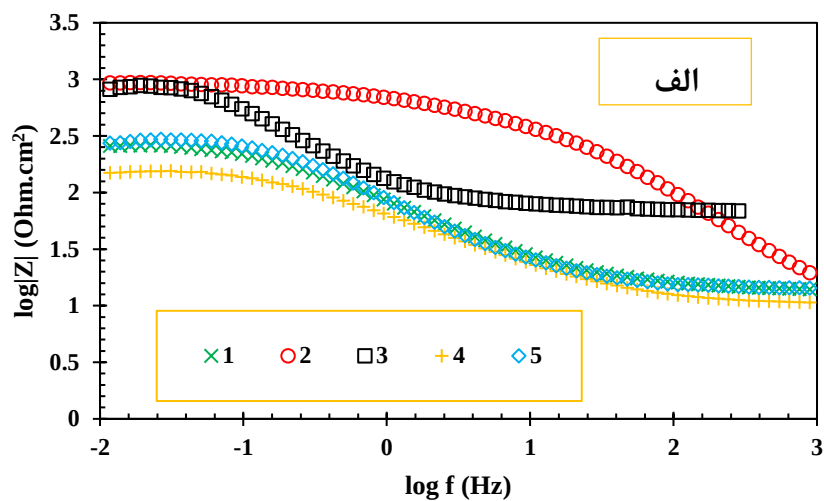
با توجه به شکل های ۸ و ۹ برای هر دو جریان آبکاری با افزایش سیکل کاری، سختی پوشش ها ابتدا افزایش یافته و سپس کاهش یافته است که این رفتار یکسان سختی پوشش ها در جریان های پالسی و پالسی معکوس را نشان می دهد. اما با این تفاوت که وقتی چرخه کاری از ۷۰٪ به ۹۰٪ افزایش می یابد میزان افت سختی در پوشش های پالسی معکوس نسبت به پالسی مستقیم بیشتر است.

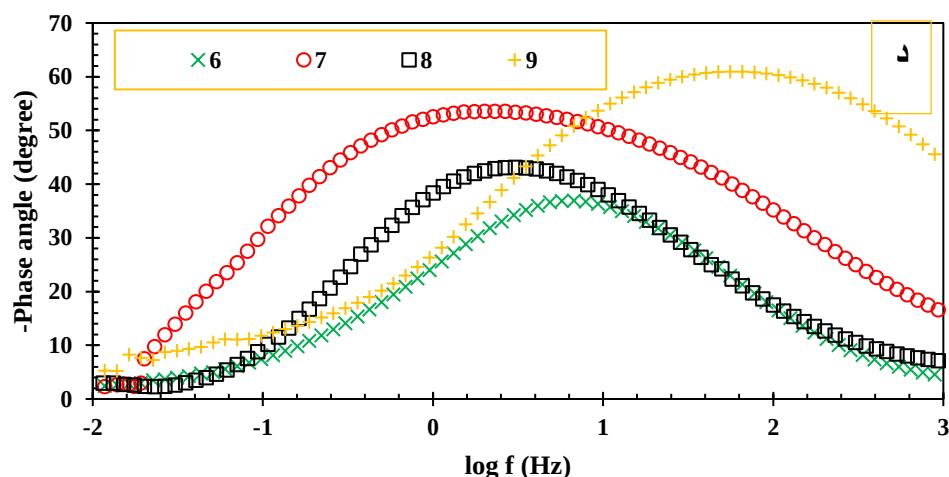
آزمون امپدانس (EIS)

مطابق شکل ۱۰، در منحنی نمونه های اعمال شده در جریان پالسی (به جز نمونه ۲)، یک نیم دایره خازنی و یک نیم دایره القایی قابل مشاهده است که مربوط به مقاومت انتقال بار/پوشش و عنصر القاگر است. با این حال، در نمونه های



شکل ۱۰ - نمودار نایکوئیست پوشش های حاصل از جریان پالسی (الف) و جریان پالسی معکوس (ب)



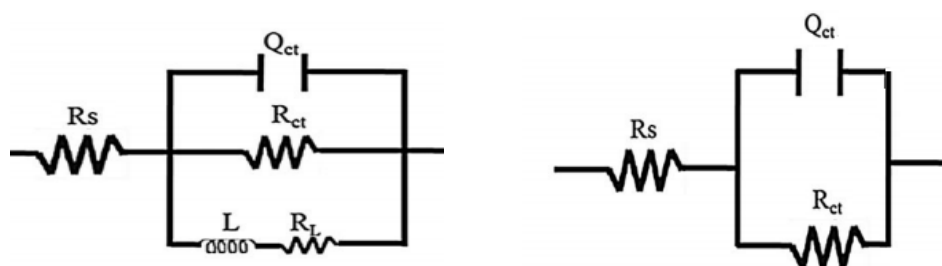


شکل ۱۱ - نمودارهای بد-اندازه امپدانس (الف-جریان پالسی مستقیم - ج: جریان پالسی معکوس) و نمودارهای بد-زاویه فاز (ب): جریان پالسی مستقیم - د: جریان پالسی معکوس)

خازن ایده آل از یک عنصر فاز ثابت استفاده شود. دلیل این جایگزینی در بسیاری از موارد مربوط به ناهمگنی سطح در اثر زبری میکروسکوپی سطح الکتروود است. انطباق داده‌های حاصل از مدل سازی الکتروشیمیایی در (شکل ۱۲) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نتایج حاصل از مدلسازی بر روی نتایج آزمایشگاهی به خوبی منطبق شده است که این به معنای صحت نتایج حاصل از این مدلسازی است. نتایج حاصل از این انطباق در جدول ۷ نشان داده شده است.

استفاده از مدار معادل یکی از روش‌های پذیرفته شده برای بررسی نتایج حاصل از آزمون EIS است. مدار معادل مورد استفاده برای این مدل سازی برای نمونه‌های دارای عنصر القاگر و فاقد آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

در این مدار معادل، R_s مقاومت محلول است و همچنین Q_{ct} و R_{ct} به ترتیب عنصر فاز ثابت و مقاومت مربوط به پوشش هستند، L عنصر القاگر و R_L مقاومت مربوط به این عنصر می‌باشند. به منظور تطبیق صحیح مدار معادل ارائه شده بر روی داده‌های آزمایشگاهی امپدانس، لازم است به جای



شکل ۱۲ - مدار معادل مورد استفاده برای (الف) منحنی حاوی عنصر القاگر و (ب) فاقد عنصر القاگر

جدول ۲- نتایج حاصل از مدلسازی داده‌های آزمون امپدانس بر روی مدار معادل‌های الکتروشیمیایی مناسب

نمونه	RS (ohm.cm2)	Qdl (S.sec/cm2)	n	Rct (ohm.cm2)	L (Henry/cm2)	RL (ohm.cm2)
1	13.37	3.44 E-4	0.66	252.90	4724	21.22
2	7.97	3.74 E-5	0.92	927.45	-	-
3	71.09	2.69 E-4	0.77	900.23	7251	161.1
4	10.03	4.42 E-4	0.63	178.68	5909	9.73
5	13.95	3.01 E-4	0.72	292.66	3974	21.87
6	10.41	2.32 E-4	0.71	99.77	-	-
7	8.73	1.13 E-4	0.70	1057	-	-
8	57.21	4.20 E-5	0.73	949.6	-	-
9	7.67	1.05 E-5	0.72	2097	-	-

به طور کلی مقاومت انتقال بار را می‌توان معیاری برای سنجش مقاومت خوردگی کل سیستم در نظر گرفت. با توجه به جدول مشخص می‌شود که در اینجا نمونه ۹ و سپس نمونه‌های ۷ و ۸ بیشترین میزان مقاومت انتقال بار را دارند.

این نتایج می‌تواند نشان

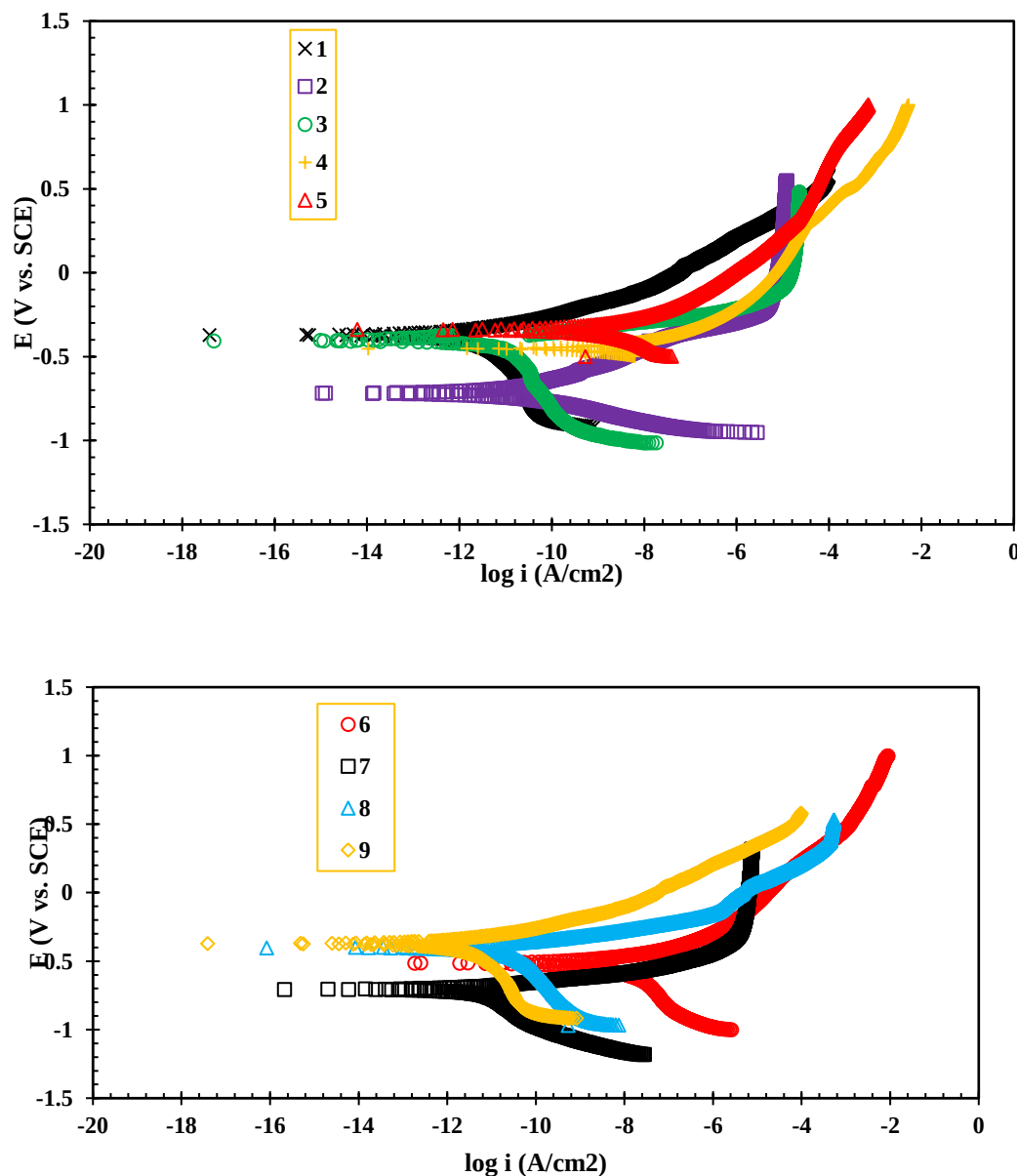
دهد که نمونه‌های اعمال شده در جریان معکوس ساخته شده عموماً مقاومت خوردگی بالاتری نسبت به نمونه‌های اعمال شده در جریان مستقیم دارند. اما این روند برای نمونه ۶ مشاهده نشد و این نمونه کمترین مقاومت به خوردگی را در بین نمونه‌ها داشت. از طرفی در بین نمونه‌های اعمال شده در جریان مستقیم، نمونه ۲ و ۳ دارای بالاترین مقاومت و نمونه ۴ کمترین مقاومت به خوردگی را در بین این نمونه‌ها داشتند.

آزمون پلاریزاسیون

نمودارهای پلاریزاسیون برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی Ni-WC-TiO₂ در شکل ۱۳

نمایش داده شده است.

مطابق شکل ۱۳ کاهش چگالی جریان هر دو شاخه آندی و کاتدی در نمونه‌های ۲ و ۳ در بین نمونه‌های اعمال شده با جریان پالسی و همچنین نمونه ۹ در بین نمونه‌های اعمال شده با جریان پالسی معکوس می‌تواند بیانگر کاهش سینتیک واکنش‌های آندی و کاتدی در این نمونه‌ها باشد. همچنین از منحنی‌ها مشخص است که نمونه ۶ دارای بالاترین چگالی جریان خوردگی و در نتیجه نرخ خوردگی بالاتری در بین نمونه‌ها است. در جدول ۵ پارامترهای حاصل از برون‌یابی تافل مربوط به آزمون پلاریزاسیون از جمله پتانسیل خوردگی E_{corr}، دانسیته جریان خوردگی i_{corr}، شیب شاخه آندی β_a و کاتدی β_c، مقاومت پلاریزاسیون R_P و سرعت خوردگی CR گزارش شده است.



شکل ۱۳ - منحنی‌های پلاریزاسیون مربوط به پوشش‌های جریان پالسی (الف) و جریان پالسی معکوس (ب)

در جدول ۸ مقادیر مقاومت پلاریزاسیون از رابطه ۲ و سرعت خوردگی از رابطه ۳ به دست آمده است.

$$R_p = (\beta_a \times \beta_c) / (2.303 \times i_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)) \quad \text{رابطه (۲)}$$

$$CR = 3.27 \times 10^{-3} \times i_{corr} \times E_w / p \quad \text{رابطه (۳)}$$

در رابطه ۳، E_w ، اکسی والان وزنی و p دانسیته نمونه ی در حال خورده شدن می‌باشد. با توجه به نتایج گزارش شده در جدول ۸ مشخص است که نمونه ۹ دارای بالاترین مقاومت به خوردگی در بین تمامی نمونه‌ها بوده است. این می‌تواند به این دلیل باشد که در جریان معکوس، افزایش نرخ هسته منجر به اندازه دانه کوچکتر می‌شود. با کوچکتر شدن مرزهای دانه، نفوذ جریان خورنده به زیرلایه دشوار می‌شود. از این رو،

پوشش‌های دانه‌های کوچکتر مقاومت به خوردگی را افزایش دادند. نانوذرات WC و TiO_2 در پوشش‌های کامپوزیتی جریان PC مقاومت به خوردگی را در مقایسه با پوشش‌های جریان PC افزایش داد. نمونه ۶ با تایید نتایج آزمایش امپدانس، کمترین مقاومت خوردگی را داشت. همچنین مشخص شده است که در بین نمونه‌های اعمال شده با جریان معکوس پس از نمونه ۹، بیشترین مقاومت و در نتیجه کمترین میزان خوردگی متعلق به نمونه ۷ و سپس نمونه ۸ و در بین نمونه‌های اعمال شده در جریان مستقیم، بیشترین مقاومت در برابر خوردگی است. و بنابراین کمترین میزان خوردگی مربوط به نمونه ۲ و ۳ است که نتایج آزمایش امپدانس را نیز کاملاً تایید می‌کند.

جدول ۸ - پارامترهای حاصل از برون یابی تافل شاخه‌های آندی و کاتدی در آزمون پلاریزاسیون

نمونه	$\beta_a(\text{v.dec-1})$	$-\beta_c(\text{v.dec-1})$	$E_{\text{corr SCE}}(\text{V})$	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$\text{CR}(\text{mm}/\text{year})$	$R_p(\text{ohm.cm}^2)$
1	2.4511	0.63818	-0.42671	0.000881	9.6041	249.62
2	0.10242	0.1459	-0.71673	1.59E-05	0.18509	1640.7
3	0.41717	0.07252	-0.37957	1.67E-05	0.19355	1505.2
4	0.050838	0.038423	-0.51291	3.20E-05	0.34893	296.94
5	0.045079	0.039507	-0.33892	2.41E-05	0.26274	379.42
6	0.039417	0.035338	-0.45367	3.46E-05	0.37772	233.57
7	0.59761	0.090037	-0.68847	1.45E-05	0.16859	2342.2
8	1.2264	0.12375	-0.39939	3.35E-05	0.26075	1458
9	1.6109	0.2027	-0.3746	1.59E-05	0.1728	4933.1

نتیجه‌گیری

- ۱- تصاویر FESEM نشان داد که پوشش جریان پالسی معکوس دارای ساختاری یکنواخت تر و ریزدانه تر نسبت به پوشش‌های جریان پالسی دارد و با افزایش دانسیته جریان پوشش‌های دانه ریزتری خواهیم داشت.
- ۲- نتایج هیستوگرام نشان داد که بزرگترین اندازه متوسط نانوذرات برای جریان پالسی ۲۱۷.۲۵ نانومتر و کوچکترین اندازه متوسط نانوذرات برای جریان پالسی معکوس ۵۳.۲۳ نانومتر است. همینطور کوچکترین اندازه نانوذره مربوط به جریان پالسی معکوس (نمونه ۹) با مقدار ۸۵.۹۸ نانومتر و بزرگترین اندازه نانوذره مربوط به جریان پالسی مستقیم (نمونه ۴) با مقدار ۴۳۲.۴۲ نانومتر است.
- ۳- در بررسی خواص ضد خوردگی با استفاده از آزمون EIS به این نتیجه خواهیم رسید که نمونه‌های پوشش داده شده با روش آبکاری با جریان پالسی معکوس (PRC) عمدتاً در مقایسه با نمونه‌های با روش (PC) مقاومت به خوردگی بیشتری دارند. اما مشاهده شد که این فرآیند برای نمونه شماره ۶ رعایت نشده و این نمونه کمترین مقاومت به خوردگی را دارد. همچنین در بین نمونه‌های تهیه شده به روش (PC) نمونه‌های شماره ۲ و ۳ دارای بیشترین مقاومت به خوردگی و نمونه شماره ۴ کمترین مقاومت به خوردگی را در بین این نمونه‌ها دارند.
- ۴- با استفاده از جدول ۵، با توجه به اینکه $(R_{ct}(\text{ohm.cm}^2))$ معیاری از مقاومت کل سیستم در برابر خوردگی است، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌های پوشش داده شده با روش (PRC) عمدتاً مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به نمونه‌های با روش (PC) دارند، اما این روند برای نمونه شماره (۶) مشاهده نشد و این نمونه کمترین مقاومت به خوردگی را دارد. به عبارت دیگر بیشترین میزان خوردگی را در بین نمونه‌ها دارد.

۵- با توجه به نتایج جدول ۶ نمونه شماره ۹ دارای بیشترین مقاومت در برابر خوردگی در بین نمونه‌ها و نمونه شماره ۶ دارای کمترین مقاومت در برابر خوردگی بوده و این نتایج تایید کننده نتایج آزمون امپدانس خواهد بود.

۶- با مقایسه سختی نمونه‌های پوشش داده شده با جریان PC و PRC به این نتیجه خواهیم رسید که سختی نمونه‌های پوشش داده شده با PRC بسیار بیشتر از سختی نمونه‌های پوشش داده شده با جریان PC است و این می‌تواند به دلیل ترکیب کامل نانوذرات WC و TiO₂ در زمینه نیکلی باشد. همچنین اگر خواهیم مقایسه ای از سختی پوشش‌ها در روش‌های PC و PRC داشته باشیم، خواهیم داشت:

۱) (۶۵۵) < (۶۵۲) < (۶۳۹) < (۵۴۴) < (۴۹۶): (ویکرز) جریان پالسی

۶) (۷۷۹) < (۷۶۸) < (۷۶۱) < (۷۵۰): (ویکرز) جریان پالسی معکوس

۷- با توجه به نتایج شکل ۸ و ۹ به این نتیجه خواهیم رسید که در هر دو جریان آبکاری پالسی و پالسی معکوس، با افزایش سیکل کاری، سختی پوشش‌های نانو کامپوزیتی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و میزان افت سختی در پوشش جریان پالسی معکوس بیشتر است.

مراجع

- [1] S. Rezaghali beigy, A. Dolati, Electrodeposition of Ni-WC Nano-Composite coating, Iranian Corrosion Association, 11th National Corrosion congress 2009.
- [2] S. Mohajery, M. Ghorbani, Electrodeposition of Ni-TiO₂ Nano-Composite coating in Watts bath, 15th National Surface Engineering Seminar, 2013.
- [3] S. Moosavi, M. Zeraati, S. Sharafy, Ni-WC-Al₂O₃ by pulse current, 6th International Conference on Materials Engineering and Metallurgy, 2017.
- [4] M. Farzam, Corrosion engineering and metal protection. 2011.
- [5] A. Noori, M. Farzam, I. Danaee, D. Zaree, The presence of glass flake and cerium nitrate on the anti-corrosion effect of epoxy phenolic, 20th National Congress of Corrosion, 2022.
- [6] H. Khorsand, N. Kiaee, Ni-Al₂O₃ Nano-Composite coatings, 2th National gas hydrate Conference of Iran 2013.
- [7] M. Surender, B. Balasubramaniam, R., "Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite Coatings", Tribology International, Vol. 37, Pp.743-749, 2004.
- [8] M. Jalali, B. Lotfi, Micro-Structure and hardness of Ni-Co-WC Nano-Composite coating by pulsed reverse current, 3th Conference on materials Engineering's, metallurgy and mining, 2017.
- [9] M.S. Chandrasekar, Malathy Pushpavanam, Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications, Elsevier, 2008.
- [10] M, Sabzi, et al., Electroplating process of pulsed current of Ni-Cu-ZrO₂ Nano-composite coatings; the effect of process current density on the distribution of ZrO₂ Nano-particles and corrosion behavior of the coating. The 18th National Surface Engineering Conference. 2018.
- [11] M, Bahrololoom, R. Sani, The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel-alumina composite coatings. Surface and Coatings Technology, 2005. 192(2-3): Pp. 154-163.
- [12] W, Wang, et al., Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition. Scripta Materialia, 2005. 53(5): Pp. 613-618.
- [13] M. Farzam, P. Baghery, et al., Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear. Surface and Coatings Technology, 2010. 204(23): Pp. 3804-3810.
- [14] P. Pal, and A. Ghosh, Influence of TiO₂ Nano-particles on charge carrier transport and cell performance of PMMA-LiClO₄ based Nano-composite electrolytes. Electrochemical Acta, 2018. 260: Pp. 157-167.
- [15] A, Amadeh, et al., Corrosion Behavior of Pulse Electrodeposited Nanostructure Ni-SiC Composite Coatings. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. 10(8): Pp. 5383-5388.