رسوب‌دهی الکتریکی و مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوبلوری آلیاژ نیکل- مولیبدن

وحید رجائی*، کیوان رئیسی، مرتضی شمعانیان و حامد رشتچی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۹/۱۶ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۰۳/۰۶)

چکیده – در این پژوهش پوشش‌های نانوبلوری آلیاژ نیکل- مولیبدن به‌روش رسوب‌دهی الکتریکی و از حمام سیترات – آمونیاکی، با اعمال چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 بر روی زیر لایه فولادی ایجاد شدند. نتایج نشان داد که پوشش‌های ایجاد شده یکنواخت و فشرده هستند و افزون بر آن با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، مقدار مولیبدن آلیاژ و بازده جریان کاهش پیدا می‌کنند. تحلیل پراش پرتو ایکس نشان داد که تمامی پوشش‌ها، محلول جامدی از مولیبدن در نیکل و با اندازه دانه ۵- ۹ نانومتر بودند. هم‌چنین صفحه بلوری (۱۱۱) برای نیکل بیشترین شدت در طیف پراش پرتو ایکس را داشت. بررسی زبری پوشش‌های به‌دست آمده نشان داد که با افزایش چگالی، زبری این پوشش‌ها افزایش یافته است. بررسی رفتار خوردگی گویای کاهش چگالی جریان خوردگی زیرلایه با اعمال پوشش‌های آلیاژی نیکل- مولیبدن بود. افزون بر این با افزایش مقدار مولیبدن پوشش، چگالی جریان خوردگی کاهش یافت که کمترین مقدار مربوط به پوشش با مقدار ۱۳ درصد اتمی مولیبدن بود.

واژگان کلیدی: آلیاژ نیکل- مولیبدن، رسوب‌دهی الکتریکی، زبری، ریخت، چگالی جریان

Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Nickel- Molybdenum Alloy

V. Rajaei*, K. Raeissi, M. Shamanian and H. Rashtchi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract: ***In this study, Ni-Mo nanocrystalline alloys were prepared on steel substrates by electrodeposition method from citrate-ammonia bath by applying current densities 30, 60 and 100 mA/cm². Results indicated that the obtained coatings were uniform and compact. Moreover, molybdenum content in the alloy and current efficiency decreased with increasing electrodeposition***

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: v.rajaei@ma.iut.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]

[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

current density. X-ray diffraction analyses indicated that all coatings were composed of face-centered cubic solid solution of molybdenum in nickel with grain size of 9-5 nanometer. Moreover, the most intensive plane in X-ray diffragtogram was (111). On the othe hand, roughness measurements indicated that surface roughness escalated with increasing current density .Corrosion behavior study showed decrease in corrosion current density of substrate with applying Ni-Mo alloy coatings. In addition, corrosion current density reduced with increasing molybdenum content of the coating and the minimum amount was related to the coating with 13 atomic percent molybdenum.

Keywords: *Nickel- Molybdenum Alloy, Electrodeposition, Morphology, Current Density*

۱- مقدمه

آلیاژهای فلزی نانو بلورین گروه آهن مانند آلیاژهای کبالت، نیکل و آهن به‌دلیل خواص فیزیکی مناسب همواره مورد توجه بوده اند. در میان آلیاژهای گروه آهن، آلیاژهای نیکل بیشترین پایداری را ازلحاظ شیمیایی تحت شرایط مختلف دارند [۱]. آلیاژ نیکل- مولیبدن در بین آلیاژهای نیکل به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند مقاومت به خوردگی بالا حتی در اسید سولفوریک جوشان تا غلظت ۶۰ درصد و محیط‌های حاوی یون‌های کلر [۲، ۳]، مقاومت به سایش و سختی بالا (به‌گونه‌ای که می‌توانند جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت باشند) [۳، ۴] و بالا بودن فعالیت کاتالیستی برای آزاد شدن هیدروژن [۵-۱۰]، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. از سویی امروزه کاربرد مواد فلزی در پیل‌های سوختی، به‌عنوان منابع تولید انرژی بدون آلاینده، به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی همچون خواص مکانیکی عالی و هدایت الکتریکی و گرمایی مناسب روبه گسترش است. البته مقاومت به خوردگی به‌نسبت پایین فلزها مانع عمل‌کرد مناسب آن‌ها می‌شود. امروزه استفاده از پوشش‌های مقاوم به خوردگی یکی از راه‌های موجود برای غلبه بر این مشکل است.

آلیاژهای نیکل- مولیبدن را می‌توان به‌روش‌های مختلفی تولید کرد. از طرفی به‌دلایلی چون اختلاف نقطه ذوب زیاد نیکل و مولیبدن (به‌ترتیب برابر ۱۴۵۵ و ۲۶۲۰ درجه سانتی‌گراد) و انحلال محدود دو عنصر درهم، تولید این آلیاژ به‌روش‌های حرارتی معمول سخت است و از این جهت روش‌های دیگر مانند متالورژی پودر [۱۱]، آلیاژ سازی مکانیکی [۱۲]، روکش‌کاری لیزری [۱۳] و رسوب‌دهی الکتریکی برای تولید این آلیاژ استفاده شده است. روش رسوب‌دهی الکتریکی به‌دلایلی چون قیمت پایین در مقایسه با دیگر روش‌ها، امکان استفاده در صنعت، ساده و ارزان بودن، امکان استفاده از زیر لایه‌های متفاوت از لحاظ شکل و هندسه و امکان کنترل ضخامت و ترکیب تنها توسط تغییر متغیرهای رسوب‌دهی، یکی از بهترین روش‌ها برای تولید پوشش‌های غیربلورین (آمورف) و بلورین شمرده می شود [۱۴، ۱۵]. هم‌چنین پس از پژوهش‌های اولیه توسط افرادی مانند ارب و همکارانش [۱۶] بررسی‌ها بر روی مواد نانوبلوری که به‌روش رسوب‌دهی الکتریکی تولید می‌شوند، افزایش یافته است. از سویی امکان رسوب‌دهی الکتریکی تمامی فلزات به‌صورت خالص از محلول آبی وجود ندارد. برای مثال رسوب‌دهی الکتریکی مولیبدن خالص از محلول‌های آبی ناموفق بوده است و الکترولیز محلول آن منجر به تولید ترکیبات مولیبدن با ظرفیت میانی می‌شود و واکنش کاتدی غالب در این حالت آزاد سازی هیدروژن است [۱۷]. از سوی دیگر عنصر مولیبدن را می‌توان همراه فلزات کبالت، نیکل و آهن از محلول آبی رسوب داد [۱۸].

در بررسی‌های صورت گرفته گزارش شده است که شرایط به‌کار برده شده در رسوب الکتریکی این آلیاژ به تغییر ترکیب پوشش، اندازه دانه‌ها و تنش داخلی منجر می شود و در نتیجه این مسئله می‌تواند بر خواص پوشش از جمله مقاومت به خوردگی آن تأثیر گذارد. برای نمونه دیده شده است که هنگامی که درصد مولیبدن در حمام افزایش می‌یابد، می‌توان آلیاژی با مقدار بیش‌تری از مولیبدن به‌دست آورد و جریان آزاد شدن هیدروژن تسریع می‌شود [۱۹]. از طرفی چگالی جریان

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

یکی از مهمترین متغیرها در رسوب‌دهی الکتریکی است به‌صورتی که بر مشخصات رسوب، بافت و ضخامت پوشش اثر می‌گذارد. برای نمونه دیده شده است که با افزایش چگالی جریان و یا افزایش pH از ۸/۵ به ۹/۵، مقدار مولیبدن پوشش کم شده است [۲۰]. در نتیجه بررسی چگالی جریان بر خواص پوشش‌های آلیاژ نیکل- مولیبدن و از جمله مقاومت به خوردگی آنها نیاز به بررسی بیش‌تری دارد.

هدف پژوهش حاضر ایجاد پوشش نانو بلوری نیکل- مولیبدن به‌روش رسوب‌دهی الکتریکی و بررسی اثر چگالی جریان بر مقدار مولیبدن رسوب داده شده، بازده حمام، جهت‌گیری بلوری، اندازه دانه، زبری، ریخت (مورفولوژی) پوشش‌های به‌دست آمده و ارزیابی مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها است.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش نمونه‌هایی دیسکی شکل به قطر ۱۵ و ضخامت ۱ میلی‌متر از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به‌روش وایر کات تهیه شده، به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با اتصال سیم مسی توسط چسب نقره، مانت سرد شدند. نمونه‌های تهیه شده به‌ترتیب توسط سنباده‌های SiC شماره ۲۴۰، ۳۲۰ و ۶۰۰ و ۱۲۰۰ سنباده زده شده، با پودر آلومینا پولیش شده و در اتانول به‌روش آلتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه چربی‌گیری شدند. برای افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه، ابتدا نمونه‌های تهیه شده در محلول ۶۵ درصد اسید سولفوریک و با اعمال ولتاژ کاتدی ۱۰ ولت توسط منبع تغذیه، فعال‌سازی سطحی شدند. الکترود آند استفاده شده برای این کار از جنس سرب انتخاب شد. سپس نمونه‌ها بلافاصله پس از شستشو توسط آب مقطر، به‌مدت ۲ دقیقه در داخل حمامی با ترکیب کلرید نیکل (۲۴۰ گرم بر لیتر) و هیدروکلریک اسید (۱۲۰ میلی‌لیتر بر لیتر)، تحت چگالی جریان کاتدی $16/2 A/dm^2$ قرار گرفتند. برای این کار از دستگاه کولومتر استفاده شد و آند استفاده شده در این مرحله از جنس نیکل بود.

جدول ۱- ترکیب حمام مورد استفاده برای رسوب الکتریکی آلیاژ نیکل- مولیبدن

ترکیب	(مول بر لیتر)
$NiSO_4.6H_2O$	۰/۲
$Na_2MoO_4.2H_2O$	۰/۰۲
$C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$	۰/۳

پس از آن نمونه‌ها خارج شده، پس از شستشو با آب مقطر به داخل حمام وارد شدند. برای پوشش‌دهی از حمام سیترات آمونیاک که ترکیب آن در جدول ۱ آورده شده است، استفاده شد. حجم حمام مورد استفاده ۵۰۰ میلی‌لیتر بود که با استفاده از حل کردن اجزای حمام در آب مقطر دوبار تقطیر شده در داخل یک بشر ۸۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. کلیه اجزای حمام دارای خلوص بالا بودند. هم‌چنین دمای حمام پوشش‌دهی و سرعت هم‌زدن آن به‌ترتیب ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۷۰ دور بر دقیقه انتخاب شد که برای این منظور از هیتر و هم‌زن مغناطیسی استفاده شد. pH حمام توسط آمونیاک به ۹ رسانده شد. پوشش‌های آلیاژ نیکل- مولیبدن در این پژوهش به‌صورت جریان ثابت با استفاده از سه چگالی جریان ۳۰، ۶۰ و $100 mA/cm^2$ و به‌کار بردن آند گرافیتی استوانه‌ای شکل ایجاد شدند. چگالی جریان‌های نام برده شده در مساحت سطحی از نمونه‌ها که در تماس با محلول داخل حمام بودند ضرب شد که به‌ترتیب برای چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و $100 mA/cm^2$ مقادیر ۵۳، ۱۰۶ و ۱۷۶/۷ میلی آمپر به‌دست آمد. سپس جریان‌های به‌دست آمده بر حسب میلی آمپر در دستگاه کولومتر وارد شدند.

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها توسط تفرق سنج Philips X'Pert-MPD و با تابش مسی (CuK_α=۰/۱۵۴۰۶nm) به‌دست آمد. گستره زاویه مورد بررسی برای این کار بین ۳۰ و ۱۲۰ درجه بود. اندازه دانه پوشش‌ها به‌وسیله معادله شرر (رابطه ۱) محاسبه شد.

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{D\cos\theta} \qquad (۱)$$

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

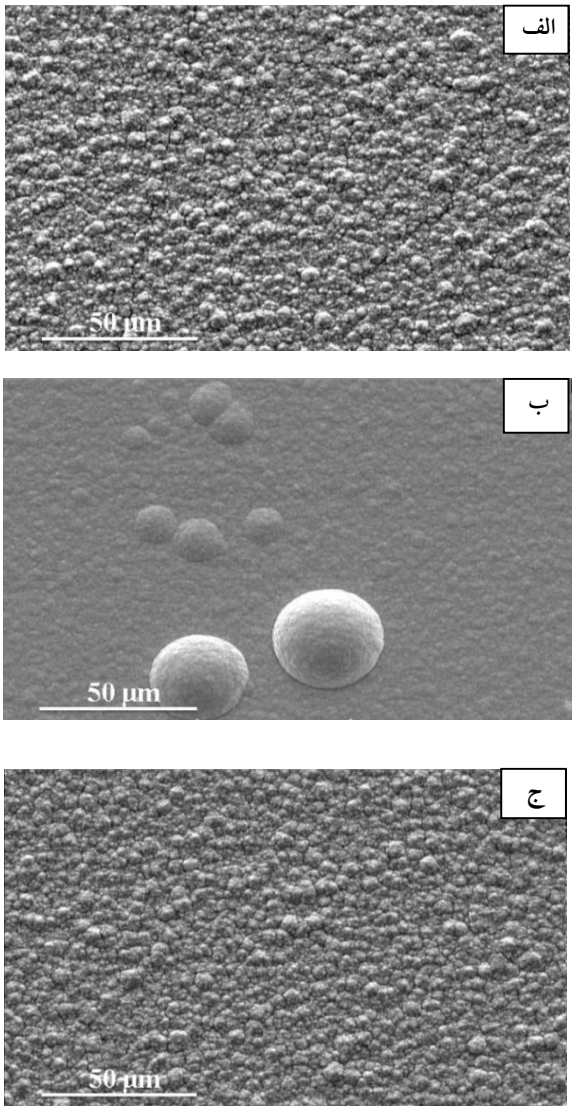
که β پهن شدگی قله پراش در نیمه شدت بیشینه آن (برحسب رادیان)، D اندازه دانه‌ها، λ طول موج اشعه ایکس به‌کار برده شده و θ زاویه براگ قله مورد نظر است. هم‌چنین ریزساختار و ضخامت پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30 SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی پوشش‌های به‌دست آمده توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) بر روی سطح پوشش‌ها تعیین شد. زبری پوشش‌های به‌دست آمده به‌وسیله زبری سنج پرتابل (Mitutoyo-SJ-210) اندازه‌گیری شد و میانگین ۵ زبری اندازه‌گیری شده از قسمت‌های مختلف سطح پوشش، گزارش شد.

رفتارخوردگی پوشش‌ها در محیط سولفوریک اسید pH=۲ در دمای ۷۰ درجه‌سانتی‌گراد و با دمش اکسیژن (محیط شبیه‌سازی پیل‌های سوختی پلیمری) با استفاده از آزمون پتانسیودینامیک و با دستگاه پتانسیو استات (PARSTAT 2273) مورد بررسی قرار گرفتند. برای این کار از الکترود کالومل اشباع به‌عنوان الکترود مرجع، پلاتین به‌عنوان الکترود مقابل و نمونه به‌عنوان الکترود کاری استفاده شد. این آزمون دو مرتبه تکرار شد. قبل از آزمون‌ها، نمونه‌ها در پتانسیل مدار باز تا رسیدن به پتانسیل حالت پایا، قرار گرفتند و سپس آزمون پتانسیودینامیک با نرخ اسکن پتانسیل ۱ mV/S انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ریزساختار و ترکیب فازی

شکل ۱ نشان‌دهنده ریخت پوشش‌های رسوب الکتریکی آلیاژ نیکل– مولیبدن راسب شده در سه چگالی جریان پوشش‌دهی ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، هر سه پوشش دارای ریخت گرانوله‌ای هستند به‌گونه‌ای که برآمدگی‌های کوچکی در سرتاسر سطح آنها توزیع شده است. از سویی مشاهده می‌شود که در چگالی جریان ۳۰ mA/cm^2 پوشش نسبت به دو چگالی جریان ۶۰ و



شکل ۱- تصاویر SEM آلیاژ رسوب الکتریکی نیکل – مولیبدن راسب شده در چگالی جریان‌های (الف) ۳۰، ب) ۶۰ و (ج) ۱۰۰ mA/cm^2

۱۰۰mA/cm^2 فشرده تر و هموارتر است. در بررسی‌های دیگر نیز رسوبات گرانوله‌ای به‌همراه کاهش اندازه آن‌ها با کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی گزارش شده است [۱۹، ۲۱]. از سویی با مشاهده دقیق‌تر تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوشش‌ها دیده می‌شود که اگرچه هر سه پوشش یکنواخت و فشرده هستند ولی آلیاژ نیکل– مولیبدن به‌دست آمده در چگالی جریان‌های بالا (۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2) دارای ریزترک‌هایی بر روی سطح است. این ریزترک‌ها می‌توانند ناشی از تنش‌های

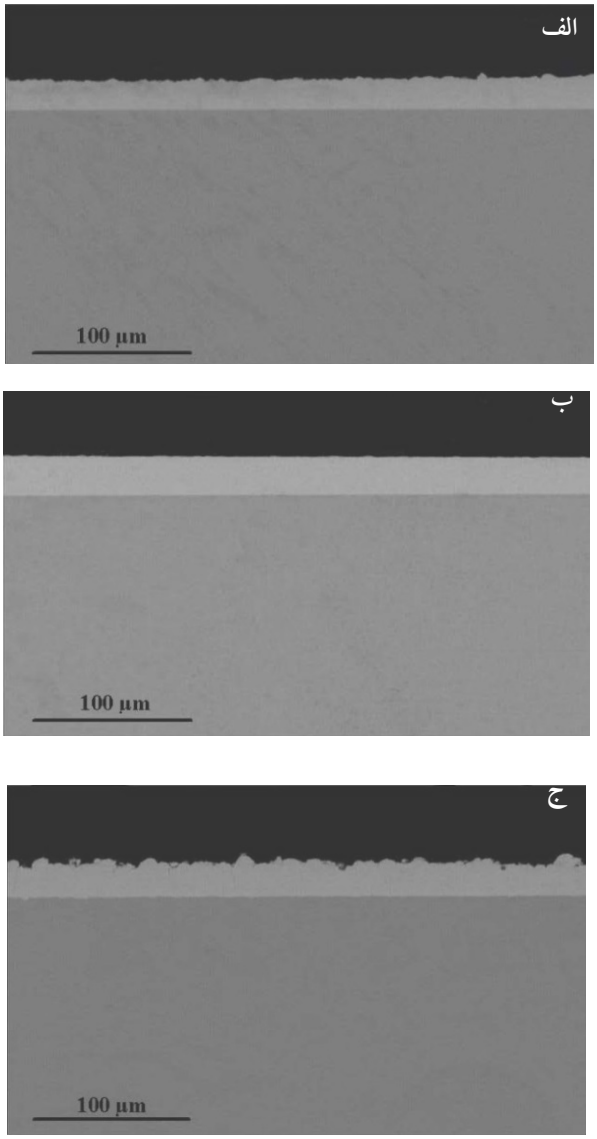
[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

ایجاد شده در اثر آزاد شدن هم‌زمان هیدروژن در حین فرایند پوشش‌دهی باشند [۲۲].

هم‌چنین بازده جریان پوشش‌دهی با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$\eta_c = (t_P / t_F) \times 100) \qquad (۲)$$

که در آن η_c برابر بازده جریان کاتدی بر حسب درصد، t_P ضخامت پوشش به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی و t_F ضخامت پوشش محاسبه شده توسط قانون فارادی است. برای محاسبه t_P، پوشش‌هایی از آلیاژ نیکل–مولیبدن در چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 و به‌ترتیب در زمان‌های ۵۱۱۱، ۲۵۵۶ و ۳۳۷۹ ثانیه ایجاد شدند. تصاویر سطح مقطع این پوشش‌ها در شکل۲ مشاهده می‌شود. ضخامت هر پوشش در هفت قسمت مختلف آن اندازه‌گیری شد که میانگین آن در جدول ۲ مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ضخامت پوشش‌های به‌دست آمده به‌ترتیب در چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 برابر با ۲۴/۲۷±۰/۲۸۱، ۱۹/۲۵±۰/۴۳۵و ۲۲/۷±۰/۷۳۴ میکرومتر است و هر سه پوشش ضخامت تقریباً یکسانی دارند. این تصاویر نشان می‌دهد که پوشش‌های به‌دست آمده هر سه چسبنده، فشرده و همگن هستند. از طرفی ریزترکی در تصاویر سطح مقطع این پوشش‌ها مشاهده نمی‌شود و بنابراین می‌توان گفت که ترک‌های موجود در ریخت آلیاژهای نیکل– مولیبدن در چگالی جریان‌های ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 (شکل ۱)، سطحی بوده و به زیرلایه منتهی نمی‌شوند. سپس با استفاده از رابطه ۲ و محاسبه ضخامت پوشش‌ها توسط قانون فارادی، بازده جریان کاتدی در سه چگالی جریان پوشش‌دهی محاسبه شد که نتیجه آن در شکل ۳ مشاهده می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود، بازده جریان از حدود ۵۴/۹۵ درصد در چگالی جریان ۳۰ mA/cm^2 به حدود ۴۲/۵۵ و ۲۱/۹۵ درصد در چگالی جریان‌های ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 کاهش می‌یابد. در گزارشی دیگر که از حمام سیترات–آمونیاکی برای رسوب این آلیاژ استفاده شد، کاهش بازده جریان با افزایش چگالی جریان



شکل ۲- تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی آلیاژ رسوب الکتریکی نیکل –مولیبدن راسب شده در چگالی جریان‌های (الف) ۳۰، (ب) ۶۰ و (ج) ۱۰۰ mA/cm^2

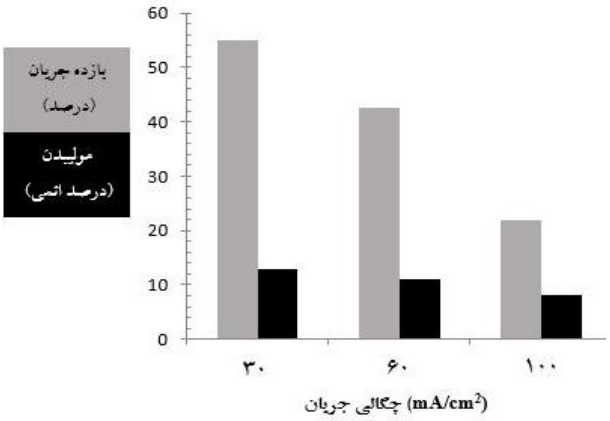
به‌مقادیر بالاتر از ۳۰ mA/cm^2 گزارش شده است [۲۳]. در واقع نتایج حاصل از محاسبه بازده جریان کاتدی در تطابق با ریخت به‌دست آمده از تصاویر SEM می‌باشد و حضور ترک‌های موجود در سطح پوشش‌های رسوب داده شده در چگالی جریان‌های بالاتر (۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2) را به‌وسیله آزاد شدن هم‌زمان شدید هیدروژن توجیه می‌کند.

ترکیب پوشش‌های به‌دست آمده توسط طیف سنجی پراش

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

جدول ۲- زمان پوشش‌دهی و میانگین ضخامت پوشش رسوب الکتریکی آلیاژ نیکل- مولیبدن ایجاد شده در چگالی جریان‌های مختلف

ضخامت پوشش (μm)	چگالی جریان پوشش‌دهی (mA/cm^2)	زمان پوشش‌دهی (ثانیه)	پوشش
۲۴/۲۷±۰/۲۸۱	۳۰	۵۱۱۱	نیکل- مولیبدن
۱۹/۲۵±۰/۴۳۵	۶۰	۲۵۵۶	
۲۲/۷±۰/۷۳۴	۱۰۰	۳۳۷۹	



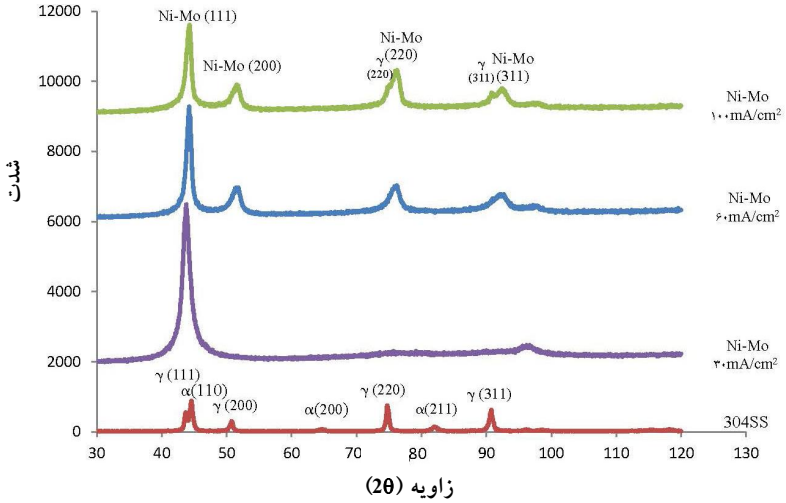
شکل ۳- بازده حمام و درصد اتمی مولیبدن پوشش برحسب چگالی جریان پوشش‌دهی

انرژی پرتو ایکس(شکل ۳) نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، مقدار مولیبدن پوشش کاهش پیدا می‌کند به‌گونه‌ای که درصد مولیبدن از حدود ۱۳ درصد اتمی در چگالی جریان $۳۰\ mA/cm^2$ به حدود ۱۱و ۸ درصد اتمی در چگالی جریان‌های ۶۰ و $۱۰۰\ mA/cm^2$ می‌رسد. در رسوب‌دهی آلیاژ نیکل – مولیبدن، احیای یون‌های Mo (VI) به‌وسیله انتقال جرم گونه‌های مولیبدن به سمت کاتد کنترل می‌شود [۲۴]. بنابراین احراز شرایط کنترل نفوذی برای فرایند احیای یون‌های مولیبدن در چگالی جریان‌های بالاتر باعث می‌شود که با افزایش چگالی جریان مقدار مولیبدن پوشش کاهش یابد.

۳-۲- مطالعات XRD

برای بررسی ساختاری پوشش‌های رسوب الکتریکی Ni-Mo ایجاد شده، طیف پراش پرتو ایکس این پوشش‌ها برای سه چگالی جریان ۳۰، ۶۰ و $۱۰۰\ mA/cm^2$ به‌دست آمدند که در شکل۴ مشاهده می‌شود. هم‌چنین برای مقایسه، طیف مربوط به زیرلایه نیز آورده شده است. با در نظر گرفتن طیف مربوط به پراش پرتو ایکس نیکل خالص [۲۵] می‌توان گفت که پوشش‌های ایجاد شده شامل یک فاز محلول جامد مولیبدن در نیکل با ساختار مکعبی با وجوه مرکز دار (FCC) هستند. در نتیجه با توجه به ساختار مکعبی با وجوه مرکز دار این پوشش‌ها، قله‌های ایجاد شده در طیف تفرق اشعه x به‌ترتیب از زوایای کم به زیاد مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند که در شکل ۴ نشان داده شده است. در بررسی دیگری گزارش شده است که آلیاژهای رسوب الکتریکی نیکل- مولیبدن تا حدود ۲۰ درصد اتمی مولیبدن یک محلول جامد فوق اشباع را تشکیل می‌دهند به‌گونه‌ای که ترکیب بین فلزی در ریزساختار آن‌ها مشاهده نمی‌شود [۱]. از سویی مشاهده می‌شود که صفحه بلوری (۱۱۱) در تمامی چگالی جریان‌های پوشش‌دهی دارای بیشترین شدت در میان صفحات مشاهده شده است که نشان‌دهنده جهت ترجیحی صفحه (۱۱۱) در این پوشش‌ها می‌باشد. علاوه بر آن دو قله کوچک نیز در طیف تفرق اشعه x پوشش ایجاد شده در چگالی جریان $۱۰۰\ mA/cm^2$ مشاهده می‌شود که مربوط به صفحات (۳۱۱) و (۲۲۰) فاز آستنیت زیرلایه هستند. هم‌چنین مشاهده می‌شود که با کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی، شدت مربوط به صفحه (۱۱۱) بیش‌تر شده، از شدت بقیه صفحات کاسته می‌شود، به‌گونه‌ای که در چگالی جریان $۳۰\ mA/cm^2$، قله‌های مربوط به

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]



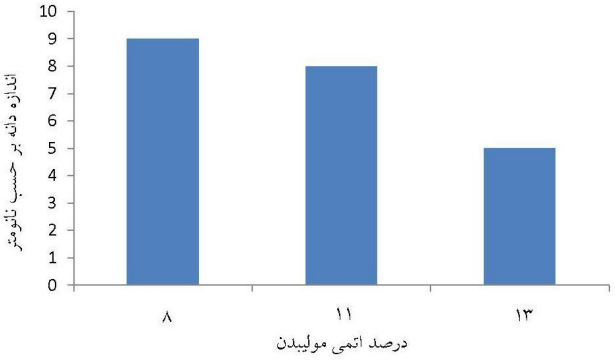
شکل ۴- طیف پراش پرتو ایکس پوشش‌های رسوب الکتریکی Ni-Mo راسب شده در چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ +mA/cm^2 و طیف مربوط به زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴

بقیه صفحات مشاهده نمی‌شود. افزون بر این مشاهده می‌شود که با کاهش چگالی جریان، زاویه 2θ قله مربوط به صفحه بلوری (۱۱۱) به مقادیر کم‌تری منتقل می‌شود به‌گونه‌ای که این مقدار از ۴۳/۸۸ درجه در چگالی جریان ۳۰ mA/cm^2 به ۴۴/۱۳ و ۴۴/۱۹ درجه در چگالی جریان‌های ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 افزایش می‌یابد. دلیل این مسئله آن است که با کاهش چگالی جریان، مقدار مولیبدن پوشش که به‌صورت یک عنصر جانشینی در شبکه نیکل حل شده افزایش می‌یابد، که با توجه به بزرگ‌تر بودن شعاع اتم مولیبدن نسبت به نیکل، این مسئله منجر به انتقال قله‌ها به‌سمت چپ با کاهش چگالی جریان شده است. افزون بر این با کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی و در نتیجه افزایش مقدار مولیبدن پوشش، قله‌ها پهن‌تر و از شدت آن‌ها کاسته می‌شود که در واقع نشان‌دهنده ریز دانه شدن ساختار پوشش با اضافه شدن مولیبدن به نیکل است. برای بررسی این موضوع اندازه دانه‌های پوشش به‌وسیله فرمول شرر از پهن شدگی قله‌ها محاسبه شد. از سویی به‌خاطر جهت‌گیری کاملاً ترجیحی پوشش‌های نیکل– مولیبدن تنها از صفحات (۱۱۱) برای تعیین اندازه دانه و یا به عبارت دقیق‌تر اندازه مناطق همبسته استفاده شد. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار مولیبدن پوشش، اندازه دانه‌ها کاهش پیدا می‌کند و از ۹ نانومتر در ۸ درصد اتمی مولیبدن به حدود ۵ نانومتر در ۱۳ درصد اتمی مولیبدن می‌رسد. در واقع با افزایش درصد مولیبدن پوشش، نرخ جوانه‌زنی افزایش پیدا می‌کند که این باعث کاهش اندازه دانه پوشش آلیاژ رسوب الکتریکی Ni-Mo می‌شود. نتایج مشابهی در گزارش‌های دیگر ارائه شده است [۲۶].

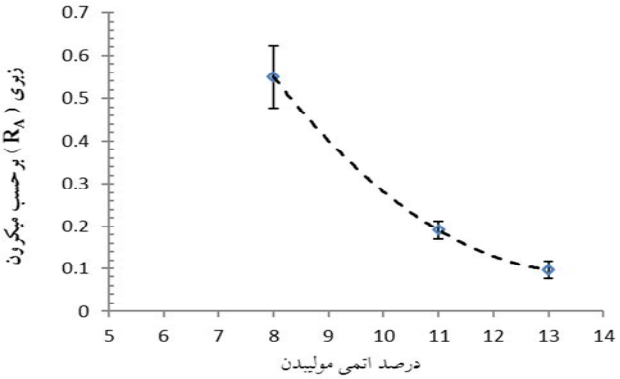
۳-۳- زبری سنجی

نتایج حاصل از زبری سنجی پوشش‌های رسوب الکتریکی آلیاژ Ni-Mo (شکل ۶) نشان می‌دهد که زبری این پوشش‌ها با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی و در نتیجه کاهش مقدار مولیبدن پوشش، افزایش می‌یابد به‌گونه‌ای که مقدار میانگین پارامتر زبری (Ra) در چگالی جریان‌های پوشش‌دهی ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 به‌ترتیب برابر با ۰/۰۹۶، ۰/۱۹۱ و ۰/۵۵ µm است. از سویی نتایج حاصل از زبری سنجی با تصاویر SEM (شکل ۱ و ۲) این پوشش‌ها تطابق دارند، به‌گونه‌ای که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد شده در چگالی جریان ۳۰ mA/cm^2 از زبری کم‌تری نسبت به دو پوشش ایجاد شده در چگالی جریان‌های ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm^2 برخوردار است. این نتایج با نتایج گزارش شده در بررسی دیگری که در

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]



شکل ۵ – انـدازه دانه پوشش‌های نانوبـلوری آلیـاژ Ni-Mo برحسب تـابعـی از چگالی جریان پوشش‌دهی



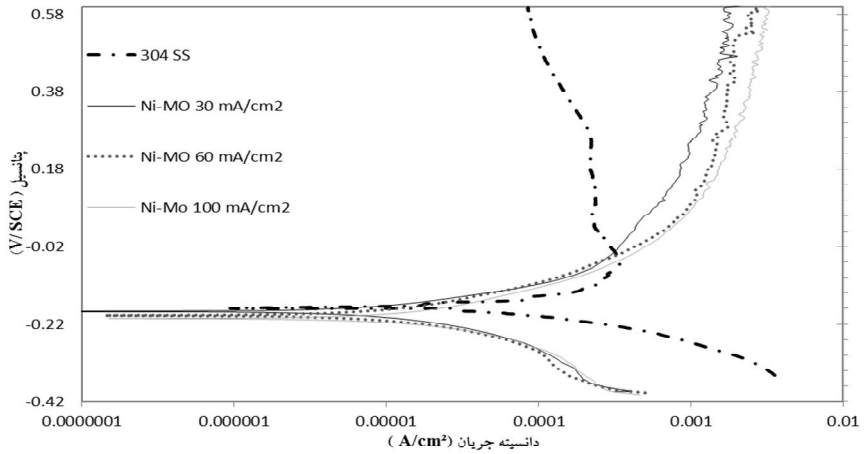
شکل ۶- زبری پوشش‌های رسوب الکتریکی Ni-Mo برحسب مقدار مولیبدن پوشش

آن افزایش زبری (R_q) این پوشش‌ها با افزایش چگـالی جریـان پوشش‌دهی گزارش شده، مطابقت دارد [۲۱].

۳-۴- رفتارخوردگی پوشش‌های نانوبلوری Ni-Mo

شکل ۷ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل مربـوط بـه پوشـش‌هـای آلیاژی به‌دسـت آمـده در شـرایط pH=۹، T= ۳۰°C و چگـالی جریان‌های ۶۰، ۳۰ و mA/cm^2 ۱۰۰ دارای درصـدهای مختلـف مولیبدن را نشان می‌دهد. هم‌چنین منحنی مربوط به زیرلایه نیـز برای مقایسه آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود هر سه پوشش رفتار خوردگی فعال از خود نشان می‌دهند. از سویی منحنی پتانسیودینامیک مربوط به زیرلایه فولاد زنـگ نـزن ۳۰۴ شامل مناطق خوردگی اکتیو و پاسیو است. برای بررسی بیش‌تر، چگالی جریان، پتانسیل خوردگی و شیب‌های منحنی کاتـدی و آندی به‌دست آمدند که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده اسـت. همان‌گونه که دیده می‌شود، چگالی جریـان خـوردگی هـر سـه پوشش نسبت به زیرلایه کم‌تر است که نشـان‌دهنـده افـزایش مقاومـت به خوردگی زیرلایه بـا اعمـال پوشـش‌هـای آلیـاژی Ni-Mo اسـت. از سویی مشاهده می‌شـود کـه چگـالی جریـان خـوردگی پوشـش‌هـا بـا افزایش درصد مولیبدن پوشش کاهش می‌یابد که به‌ترتیب برای مقادیر ۱۳، ۱۱ و ۸ درصـد اتمـی مولیبـدن برابـر بـا ۱۱/۷، ۱۸ و $\mu A/cm^2$ ۲۶/۶ است. در نتیجه می‌توان گفت کـه بـا افـزودن مولیبدن و تشکیل محلول جامد، مقاومت ذاتی پوشش نسبت به خوردگی افزایش می‌یابد. از سـویی بـا در نظرگـرفتن تصـاویر SEM این پوشش‌ها (شکل‌های ۱ و ۲) مشـاهده مـی‌شـود کـه پوشش ایجاد شده در چگالی جریان mA/cm^2 ۳۰ نسبت بـه دو پوشش دیگر از فشردگی و یکنواختی بیش‌تری برخوردار است و برخلاف دو پوشش ایجاد شده در چگالی جریـان‌هـای ۶۰ و mA/cm^2 ۱۰۰ بر روی سطح آن ریزترکی مشاهده نمی‌شود کـه همگی این عوامل منجر به افـزایش مقاومـت بـه خـوردگی آن نسبت به دو پوشش دیگر مـی‌شـود. افـزون بـر ایـن بـا توجـه به نتایج پراش پرتوایکس این پوشـش‌هـا (شـکل ۴) مـی‌تـوان مشاهده کرد که با کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی از ۱۰۰ بـه mA/cm^2 ۳۰، شدت تفرق اشـعه ایکـس x مربـوط بـه صـفحه (۱۱۱) بیش‌تر می‌شود که نشان‌دهنده بافت چیره‌ای از صفحات (۱۱۱) در پوشش ایجاد شده در این چگالی جریان است. با در نظر گرفتن این موضوع که صفحات (۱۱۱) در شبکه‌های FCC دارای فشردگی بیش‌تری در مقایسه با دیگر صفحات این شبکه هستند، احتمالاً دلیل دیگری برای مقاومت به خوردگی بهتر این پوشش نسبت به دو پوشش ایجاد شده در چگالی جریـان‌هـای ۶۰ و mA/cm^2 ۱۰۰ است. هم‌چنین در بـین پوشـش‌هـای Ni-Mo، پوشش با مقدار ۱۳ درصـد اتمـی مولیبـدن بـا مقـدار پتانسـیل خوردگی ۰/۱۸۶- ولت، نجیب‌ترین پتانسیل را دارد. در واقع با افزایش مقدار مولیبدن، پتانسیل خوردگی به مقـادیر مثبـت‌تـری انتقال می‌یابد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]



شکل ۷- منحنی پتانسیودینامیک پوشش های Ni-Mo و زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در اسید سولفوریک (pH=۲) تحت دمش اکسیژن و دمای ۷۰ درجه‌سانتی‌گراد

جدول ۳- پارامترهای خوردگی مربوط به پوشش‌های Ni-Mo راسب شده در چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm² و زیرلایه فولادزنگ نزن ۳۰۴

نمونه	پتانسیل خوردگی (mV/SCE)	جریان خوردگی (μA/cm²)	شیب منحنی آندی (mV/decade)	شیب منحنی کاتدی (mV/decade)
Ni-۱۳at %Mo	-۱۸۶±۳	۱۱/۷±۰/۶	۷۴±۳	-۱۰۲±۵
Ni-۱۱at %Mo	-۱۹۷±۴	۱۸±۰/۷	۸۸±۵	-۱۰۶±۶
Ni-۸ at %Mo	-۲۰۵±۳	۲۶/۶±۰/۷	۹۳±۵	-۱۲۳±۷
زیرلایه	-۱۸۰±۵	۶۱/۴±۰/۶	۱۰۰±۶	-۹۰±۵

۴- نتیجه گیری

۱- افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی منجر به کاهش مقدار مولیبدن پوشش می‌شود و از سوی دیگر اندازه دانه و زبری سطح را افزایش می‌دهد.

۲- با افزایش چگالی جریان پوشش‌دهی، بازده جریان در نتیجه افزایش یافتن نرخ آزاد شدن هیدروژن، کاهش می‌یابد.

۳- نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس پوشش‌ها نشان می‌دهد که تمامی پوشش‌های ایجاد شده در چگالی جریان‌های ۳۰، ۶۰ و ۱۰۰ mA/cm² شامل یک فاز محلول جامد مولیبدن در نیکل با ساختار FCC هستند.

۴- صفحه بلوری (۱۱۱) دارای بیشترین شدت جهت‌گیری در طیف پراش پرتو ایکس پوشش‌های رسوب الکتریکی آلیاژ Ni-Mo است، به‌گونه‌ای که با کاهش چگالی جریان پوشش‌دهی شدت تفرق اشعه ایکس x مربوط به این صفحه بیش‌تر شده، از شدت بقیه صفحات کاسته می‌شود.

۵- مشاهده شد که با اعمال پوشش‌های آلیاژی Ni-Mo بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴، چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد، به‌گونه‌ای که کمترین چگالی جریان خوردگی مربوط به پوشش ایجادشده در چگالی جریان ۳۰ mA/cm² حاوی مقدار ۱۳ درصد اتمی مولیبدن است.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

مراجع

1. Ohgai, T., Tanaka, Y. and Washio, R., "Nanocrystalline Structure and Soft Magnetic Properties of Nickel-Molybdenum Alloy Thin Films Electrodeposited from Acidic and Alkaline Aqueous Solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry,* Vol. 17, pp. 743-750, 2013.
2. Donten, M., Cesiulis, H. and Stojek, Z., "Electrodeposition of Amorphous/Nanocrystalline and Polycrystalline Ni–Mo Alloys from Pyrophosphate Baths", *Electrochimica Acta,* Vol. 50, pp. 1405-1412, 2005.
3. Srivastava, M., Anandan, C. and Grips, V.K.W., "Ni–Mo–Co Ternary Alloy as a Replacement for Hard Chrome", *Applied Surface Science,* Vol. 285, Part B, pp. 167-174, 2013.
4. بداغی، ع.، حسینی، ج. و عبدالملکی، م.، "ترسیب الکتروشیمیایی پوشش‌های آلیاژی نیکل- مولیبدن به‌عنوان جایگزینی برای کرم سخت"، *نشریات آبکار/ پوشش‌های سطحی*، شماره ۲۹، ص ص ۲۵-۲۷، ۱۳۸۸.
5. Krstajić, N.V., Jović, V.D., Gajić-Krstajić, L., Jović, B.M., Antozzi, A.L. and Martelli, G.N., "Electrodeposition of Ni–Mo Alloy Coatings and their Characterization as Cathodes for Hydrogen Evolution in Sodium Hydroxide Solution", *International Journal of Hydrogen Energy,* Vol. 33, pp. 3676-3687, 2008.
6. González-Buch, C., Herraiz-Cardona, I., Ortega, E.M., García-Antón, J. and Pérez-Herranz, V., "Development of Ni-Mo, Ni-W and Ni-Co Macroporous Materials for Hydrogen Evolution Reaction", *Chemical Engineering Transactions,* Vol. 32, pp. 865-870, 2013.
7. Aaboubi, O., "Hydrogen Evolution Activity of Ni–Mo coating Electrodeposited under Magnetic Field Control", *International Journal of Hydrogen Energy,* Vol. 36, pp. 4702-4709, 2011.
8. Abdel-Karim, R., Halim, J., El-Raghy, S., Nabil, M. and Waheed, A., "Surface Morphology and Electrochemical Characterization of Electrodeposited Ni–Mo Nanocomposites as Cathodes for Hydrogen Evolution", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 530, pp. 85-90, 2012.
9. Martinez, S., Metikoš-Huković, M. and Valek, L., "Electrocatalytic Properties of Electrodeposited Ni–15Mo Cathodes for the HER in Acid Solutions: Synergistic Electronic Effect", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* Vol. 245, pp. 114-121, 2006.
10. Mech, K., Zabiński, P., Mucha, M. and Kowalik, R., "Electrodeposition of Catalytically Active Ni-Mo Alloys", *Archives of Metallurgy and Materials,* Vol. 58, pp. 227-229, 2013.
11. Bhattacharjee, P.P., Ray, R.K. and Upadhyaya, A., "Development of Cube Texture in Pure Ni, Ni–W and Ni–Mo Alloys Prepared by the Powder Metallurgy Route", *Scripta Materialia,* Vol. 53, pp. 1477-1481, 2005.
12. Kedzierzawski, P., Oleszak, D. and Janik-Czachor, M., "Hydrogen Evolution on Hot and Cold Consolidated Ni–Mo Alloys Produced by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering: A,* Vol. 300, pp. 105-112, 2001.
13. Li, X.Z., Liu, Z.D., Li, H.C., Wang, Y.T. and Li, B., "Investigations on the Behavior of Laser Cladding Ni–Cr–Mo Alloy Coating on TP347H Stainless Steel Tube in HCl Rich Environment", *Surface and Coatings Technology,* Vol. 232, pp. 627-639, 2013.
14. Melo, R.L., Casciano, P.N.S., Correia, A.N. and De Lima-Neto, P., "Characterisation of Electrodeposited and Heat-Treated Ni-Mo-P Coatings", *Journal of the Brazilian Chemical Society,* Vol. 23, pp. 328-334, 2012.
15. Zhu, X.B., Cai, C., Zheng, G.Q., Zhang, Z. and Li, J.F., "Electrodeposition and Corrosion Behavior of Nanostructured Ni-TiN Composite Films", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* Vol. 21, pp. 2216-2224, 2011.
16. Erb, U., El-Sherik, A.M., Palumbo, G. and Aust, K.T., "Synthesis, Structure and Properties of Electroplated Nanocrystalline Materials", *Nanostructured Materials,* Vol. 2, pp. 383-390, 1993.
17. Kuznetsov, V., Pavlov, M., Zimakov, D., Chepeleva, S. and Kudryavtsev, V., "Electroreduction of Molybdate Ions in Solutions Containing Ammonium Ions", *Russian Journal of Electrochemistry,* Vol. 40, pp. 711-715, 2004.
18. Marlot, A., Kern, P. and Landolt, D., "Pulse Plating of Ni–Mo Alloys from Ni-rich Electrolytes", *Electrochimica Acta,* Vol. 48, pp. 29-36, 2002.
19. Sanches, L.S., Domingues, S.H., Carubelli, A. and Mascaro, L.H., "Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions", *Journal of the Brazilian Chemical Society,* Vol. 14, pp. 556-563, 2003.
20. Chassaing, E., Portail, N., Levy, A.F. and Wang, G., "Characterisation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni–Mo Alloys", *Journal of Applied Electrochemistry,* Vol. 34, pp. 1085-1091, 2004.
21. Halim, J., Abdel-Karim, R., El-Raghy, S., Nabil, M. and Waheed, A., "Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production", *Journal of Nanomaterials,* Vol. 2012, p. 18, 2012.
22. Beltowska-Lehman, E., Bigos, A., Indyka, P. and Kot, M., "Electrodeposition and Characterisation of Nanocrystalline Ni–Mo Coatings", *Surface and Coatings Technology,* Vol. 211, pp. 67-71, 2012.
23. Bigos, A., Beltowska-Lehman, E., Indyka, P.,

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]

Szczerba, M.J., Kot, M. and Grobelny, M., "Electrodeposition and Properties of Nanocrystalline Ni-based Alloys with Refractory Metal from Citrate Baths", *Archives of Metallurgy and Materials,* Vol. 58, pp. 247-253, 2013.
24. Beltowska-Lehman, E. and Indyka, P., "Kinetics of Ni–Mo Electrodeposition from Ni-rich Citrate Baths", *Thin Solid Films,* Vol. 520, pp. 2046-2051, 2012.
25. Li, C.Q., Li, X.H., Wang, Z.X. and Guo, H.J., "Nickel Electrodeposition from Novel Citrate Bath", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China,* Vol. 17, pp. 1300-1306, 2007.
26. Mousavi, R., Raeissi, K. and Saatchi, A., "The Effect oF pH on the Properties of Ni-Mo Nanocrystalline Electrodeposits", *International Journal of Modern Physics B,* Vol. 22, pp. 3060-3068, 2008.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1395.35.1.7.7]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.1.71]