

الخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل لطلاء النيكل Ni المدعم بجزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ والمحضر بتقنية الترسيب الكهربائي باستخدام التيار النبضي

أ. عامر مكاوي - أ. صياد شهناز - أ. عبد الواحد شالة¹

الملخص (Abstract): تضمن البحث تأثير التردد (f) ودورة العمل (DC) للتيار المستخدم لتصنيع طلاء النيكل المدعم بثنائي أكسيد التيتانيوم Ni-TiO₂ على سطح فولاذي باستعمال تقنية التحليل الكهربائي. تم فحص خصائص الطلاء باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، الأشعة السينية (XRD)، اختبار الصلابة واختبار التآكل. تم تحليل مكونات الطلاء بواسطة تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX). احتوى السطح المطلي على 16.30% Ti و 35.48% O. كشفت دراسات XRD عن الاتجاه المفضل [111]. زادت الصلابة من 560.4HV من أجل الطلاء Ni-TiO₂ (DC = 75%، F = 10Hz) إلى 645.7HV لطلاء Ni-TiO₂ (DC = 25%، F = 10Hz). تم تقييم مقاومة التآكل للعينات المحضرة بواسطة دراسات الاستقطاب (Potentiodynamic) في محلول كلوريد الصوديوم 3.5%. حيث بينت النتائج انخفاض كثافة التآكل مع زيادة إدماج TiO₂ في مصفوفة طلاء النيكل. توفر طبقات الطلاء المركبة Ni-TiO₂ (DC = 25%، F = 10Hz) سطحًا موحدًا ودرجة عالية من الصلابة ومقاومة عالية للتآكل.

الكلمات المفتاحية (keyword):

طلاء النيكل، أكسيد التيتانيوم، التآكل، الترسيب الكهربائي، التيار النبضي

Mechanical and corrosion resistance properties of TiO₂ nanoparticles reinforced Ni coating by pulse current electro deposition

Abstract:

The study included the effect of the frequency (F) and the DC cycle of the current used to manufacture Ni-TiO₂ nickel-coated nickel plating on a steel surface using electrolysis technique. The coating properties were examined using a scanning electron microscope (SEM), hardness test, corrosion test, and the coating components were analyzed by EDX analysis. The coated surface contained 16.30% Ti and 35.48% O. XRD studies revealed the preferred trend [111]. The rigidity of HV 560.4 for Ni-TiO₂ coating increased F = 10Hz (DC = 75%) to HV 645.7 for Ni-TiO₂ coating F = 10Hz (DC = 25%). The corrosion resistance of the

¹ مخبر فيزياء الشرائح الرقيقة وتطبيقاتها، جامعة محمد خيضر، 07000 بسكرة، الجزائر

samples prepared by Potentiodynamic Studies in 3.5% sodium chloride solution was evaluated. The results showed a decrease in the density of corrosion with increasing TiO_2 incorporation in the nickel coating matrix. Ni- TiO_2 composite coatings ($F = 10\text{Hz}$, $\text{DC} = 25\%$) provide a uniform surface, a high degree of hardness and high corrosion resistance.

Key words: Nickel coating, titanium oxide, corrosion, electrodeposition, pulse current.

المدخل (Introduction): يحتل الطلاء المركب للنّيكل اهتماما كبيرا من حيث تطبيقاته وذلك

بسبب خصائصه الميكانيكية الجيدة ومقاومته للتآكل [1، 2]، و غالباً ما يعتبر الترسيب الكهربائي من أهم الطرق لإعداد الطلاء المركب من حيث الجانبين الاقتصادي والتجاري [3]، حيث يمكن الحصول بواسطته على الطلاء المركب للنّيكل مع بعض أنواع المواد، مثل المعادن والسّيراميك وأشباه الموصلات [4، 5]، والتي يؤدي إدماجها عادة إلى تحسين البنية المجهرية للطلاء المركب المصنوع من مادة النّيكل بما في ذلك تغيير حجم البلورات، وتغيير النسيج وتشكيل بنية حبوب متساوية دقيقة [6]. تم تصنيع مجموعة متنوعة من الطلاء المركب، منها $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ [7]، Ni-TiO_2 [8]، Ni-ZrO_2 [9]، Ni-Si [10] و Ni-SiC [11]. يعتبر الطلاء المتحصل عليه باستخدام التيار الكهربائي النبضي ذو خصائص ميكانيكية وجودة أعلى مقارنة بالتيار الكهربائي المستمر [12، 13]. تم تحضير الطلاء المركب للنّيكل ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ، Ni-SiC و Ni-ZrO_2) حيث لوحظ زيادة كمية الجزيئات المدمجة في الطلاء في الترسيب الكهربائي النبضي والنّبضي العكسي مقارنة بالتيار المباشر [14]. تم استخدام تقنية مقاومة التآكل للطلاء W-Ni المحضر باستخدام التيار المستمر والنّبضي [15، 16]. وقد ناقش H.F. Guo L.M. Chang, M.Z. An, S.Y. Shi [17، 18] البنية المجهرية للطلاء المركب $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni-Co}$ المحضر باستخدام التيار الكهربائي المستمر والنّبضي والنّبضي العكسي. تم ادماج جزيئات TiO_2 في الطلاء Ni-Co ، وقد تم الاطلاع على بنيته المجهرية ومقاومته للتآكل [19]. تم دمج كميات مختلفة من جزيئات TiO_2 في طلاء Ni-P-TiO_2 الذي تم ترسيبه على فولاذ منخفض الكربون [20]. تم استخدام التيار النبضي للحصول على الطلاء المركب Ni-W-CNT فلو حظ التوزيع المنتظم للكربون في الطلاء مع زيادة كميته [21]. كما تم إعداد الطلاء المركب $\text{Ni-W-La}_2\text{O}_3$ باستخدام التيار المستمر. إضافة La_2O_3 أدت إلى تحسين البنية المجهرية للطلاء Ni-W وتوفير توزيع عنصري منتظم [22].

في هذا المقال، تم إنتاج الطلاء المركب Ni / nano-TiO_2 من خلال تطبيق تقنية التيار الكهربائي النبضي (PC). تم الاطلاع على مورفولوجيتها السطحية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح وبنيته بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD. كما أجريت قياسات صلابة على العينات المنتجة. تم تقييم خصائص مقاومة التآكل باستخدام القياسات الكهروكيميائية في محلول كلوريد الصوديوم 3.5 %.

المواد والطرائق (Materials and methods):

1- **التحضير للطلاء:** تم استخدام صفيحة فولاذ ككاثود وصفيحة نقيّة من النيكل كأنود. قبل الطلاء بالكهرباء تم تنعيم صفيحة الفولاذ بواسطة ورق تنعيم بعدة تدرجات، بعدها يتم اخضاعها للصقل الالكتروليني محلول يحتوي على 0.375 مول / لتر من NaOH و 0.472 مول / لتر من Na_2CO_3 ثم وضعت في محلول لحمض كلور الهيدروجين (10 %). تم استخدام الماء المقطر لتنظيف العينة بعد كل خطوة. تم تلخيص الشروط التجريبية ومكونات المحلول المستخدم في عملية التحليل الكهربائي في الجدول 1.

الجدول 1 الشروط التجريبية ومكونات حمام الطلاء.

Bath composition (g/l)	$\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23.77
	NH_4Cl	21.4
	H_3BO_3	18.54
	TiO_2	20
Current density	(A/dm^2)	4
Pulse Duty Cycle	(%)	75 ، 50 ، 25
Frequency	(Hz)	100 ، 10 ، 1
pH		4 – 4.5
Time	(min)	30
Temperature	(°C)	50
TiO_2 grain size	(nm)	50~

2- **اختبارات الطلاء:** تم تحديد بنية الطلاء بواسطة قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام جهاز من نوع BRUKER D8 ADVANCE بإشعاع $\text{Cu } \kappa\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). تم أخذ انعكاسات الانكسار عند درجة حرارة الغرفة وتم أخذ قيم زاوية الانعراج (2θ) بين 20 و 90 درجة. تم حساب حجم البلورات باستخدام معادلة (Scherrer) [23].

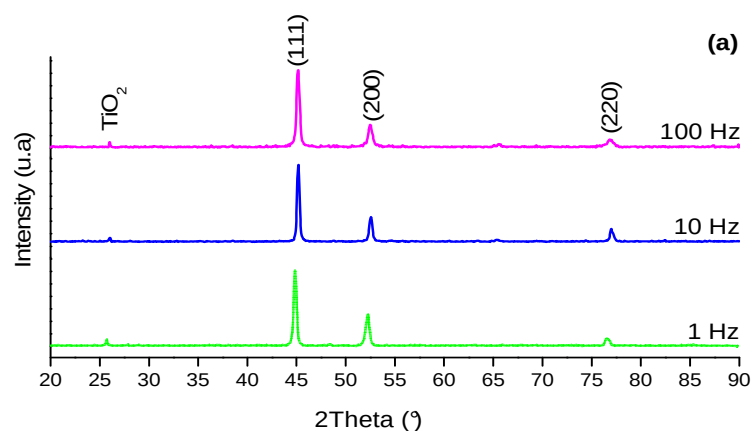
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

حيث D هو الحجم البلوري، λ هو طول موجة الإشعاع ($1.5418 \text{ \AA}$)، β هو عرض الذروة المصحح عند نصف أقصى كثافة و θ هو الموضع الزاوي. استخدم المجهر الإلكتروني الماسح (JSM-7600 F FSEM) لمشاهدة البنية المجهرية والتعرف على مكوناتها. أجريت اختبارات الصلادة باستخدام جهاز Wolpert Wilson Instruments 402UD في درجة حرارة الغرفة. تم استخدام جهاز PGZ 301 potentiostat لدراسة التآكل والقياسات الكهروكيميائية باستخدام ثلاثة أقطاب

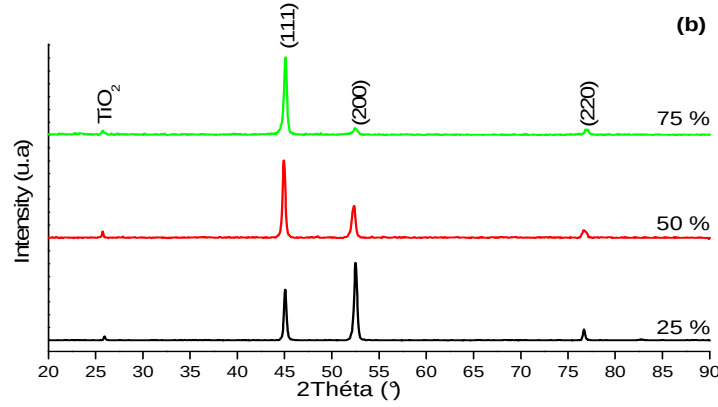
قياسية. أجريت القياسات في خلية ذات حجم 250 مل في محلول كلوريد الصوديوم 3.5 % في درجة حرارة الغرفة.

النتائج والمناقشة (Results and discussion): كان الطلاء المحضر على صفيحة الفولاذ ذو التصاق ممتاز حيث اثبت ذلك باستخدام تقنية التبريد المفاجئ.

1- اختبار انعراج الأشعة السينية: تظهر نماذج XRD للأغشية المركبة Ni-TiO_2 في الصورة (1) يوضح تحليل أنماط XRD، التي تم إعدادها باستخدام طريقة التحليل الكهربائي، أن غالبية خطوط الانعراج يمكن إرجاعها إلى النيكل Ni [24]. كما لوحظت ذروات صغيرة بين 25° و 27° وهي لجزيئات TiO_2 [25]. أظهرت الأغشية المركبة Ni-TiO_2 أربع قمم فقط هي (111) و (200) و (220) و (TiO_2) هي أعلى قمة تم رصدها. أظهر الطلاء في الصورة (1) ب. 25% بوضوح أن الكثافة النسبية للذروة (200) كانت كبيرة جدًا، حيث لوحظ أنه عند تخفيض دورة عمل التيار يتم دمج المزيد من جزيئات أكسيد التيتانيوم في الطلاء المركب، وهذا يقلل نمو بلورات النيكل في الاتجاه (111)، ومنه يمكن القول أن الاتجاه المفضل للنمو يتغير من (111) إلى (200) + (220) في دورات العمل الدنيا.

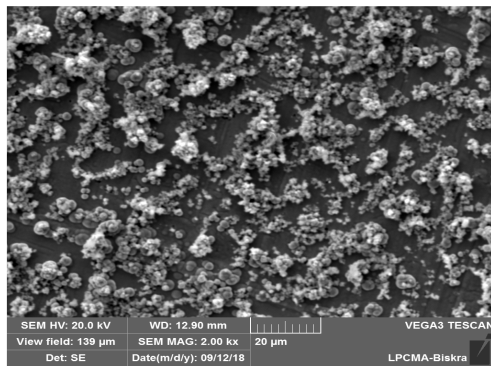


الصورة (1) (a) منحنيات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بدورة العمل 50 %.

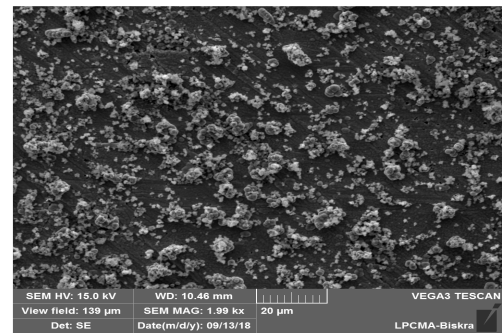


الصورة (b.1) منحنيات انعراج الأشعة السينية للعينات المحضرة بتردد 10 Hz تمّ حساب حجم البلورات للعينات باستخدام علاقة (Scherrer)؛ حيث كانت له القيم للعينات بتردد 1 Hz، 10 Hz، 100 Hz، دورة عمل 25% و 75% على الترتيب 24 nm، 20 nm، 26 nm، 18 nm و 27 nm.

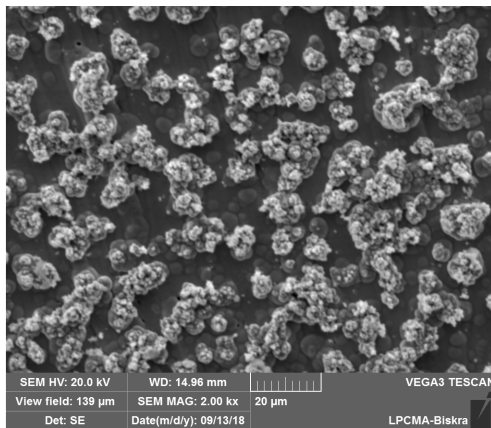
2- مورفولوجيا السطح وتكوين الطلاء: تظهر الصورة (2) مورفولوجية السطح للعينات التي تم الحصول عليها تحت ظروف مختلفة. وقد كانت الحبيبات المكونة للطلاء كروية الشكل على سطح كل الطلاء. وجد أن سطح الطلاء المحضر في شروط دورة العمل المنخفضة (25 %) والتردد المتوسط (10 Hz) تمتلك حبيباتها شكلا كرويا بحجم أصغر. بالإضافة الى هذا تظهر هذه الصورة أن جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 موزعة بشكل منتظم في مصفوفة النيكل Ni.



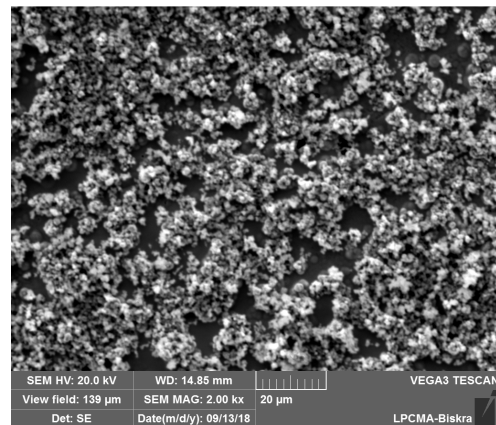
الصورة (2.a) صور المجهر الالكتروني الماسح
: DC = 50 % , f = 1 Hz



الصورة (2.b) صور المجهر الالكتروني الماسح: DC = 50 % , f = 10 Hz

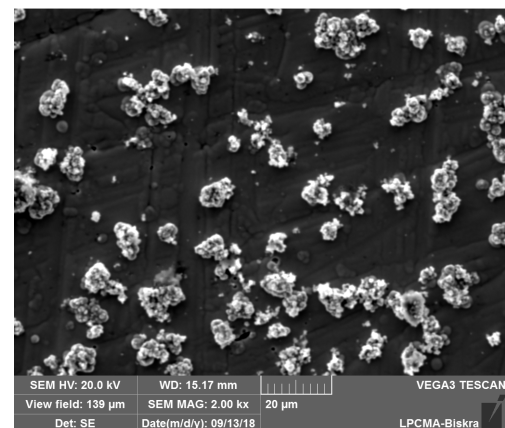


الصورة (2.c) صور المجهر الالكتروني الماسح:
DC = 50 % , f = 100 Hz

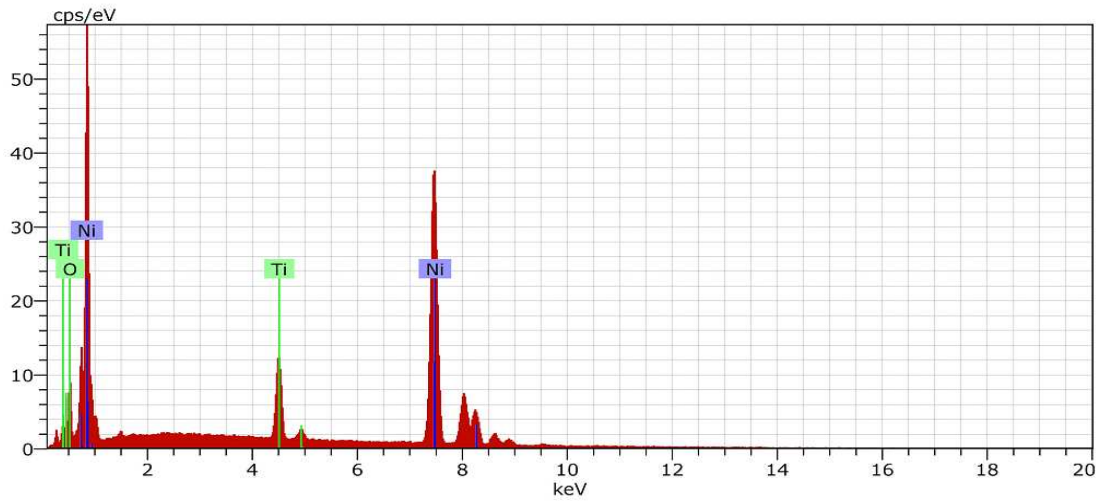


الصورة (2.d) صور المجهر الالكتروني الماسح:
DC = 25 % , f = 10 Hz

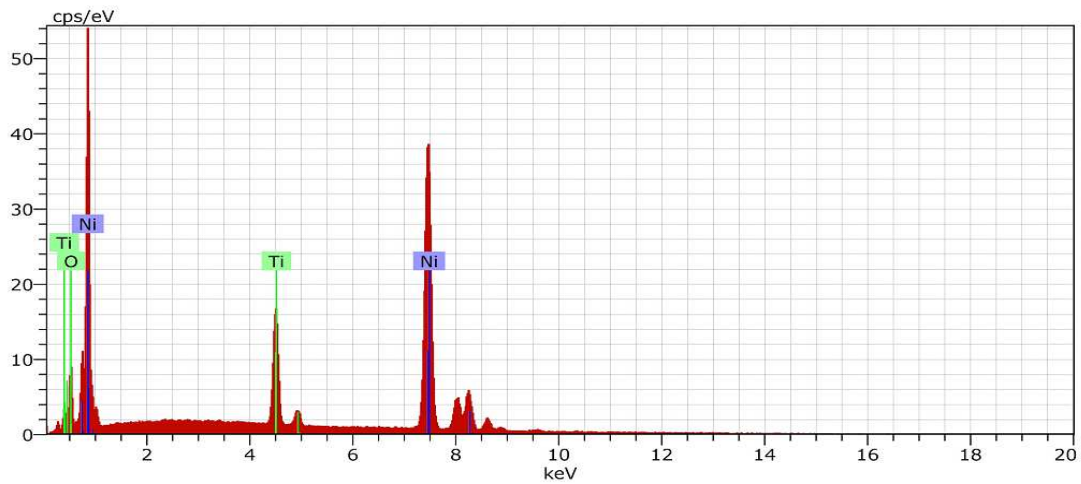
الصورة (2.e) صور المجهر الالكتروني الماسح:
DC = 75 % , f = 10 Hz



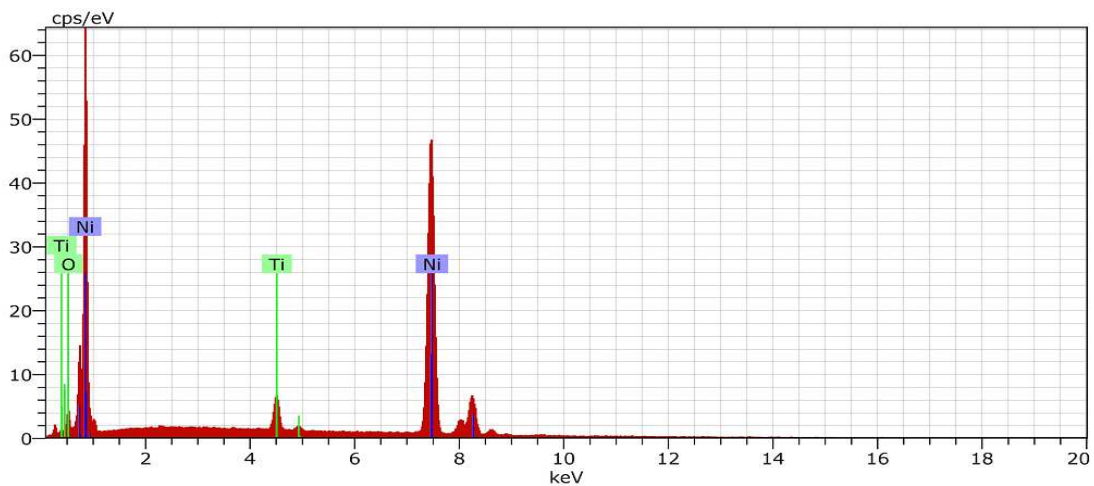
يتم توضيح أطياف EDAX للكشف الكهربائي في الصورة (3). يعطي تحليل EDAX النسبة المئوية للعناصر الموجودة في الطلاء المركب Ni-TiO_2 (الجدول 2). يكشف تحليل EDAX أن محتوى الأكسجين أقل من مثيله في TiO_2 . ربما تكون بعض جسيمات TiO_2 السطحية قد خضعت "للإرجاع المحفز" إلى Ti بواسطة ثنائي الهيدروجين H_2 الذي تم تكوينه عند الكاثود؛ ومع ذلك ، يحتوي الطلاء بالجملة على جسيمات TiO_2 .



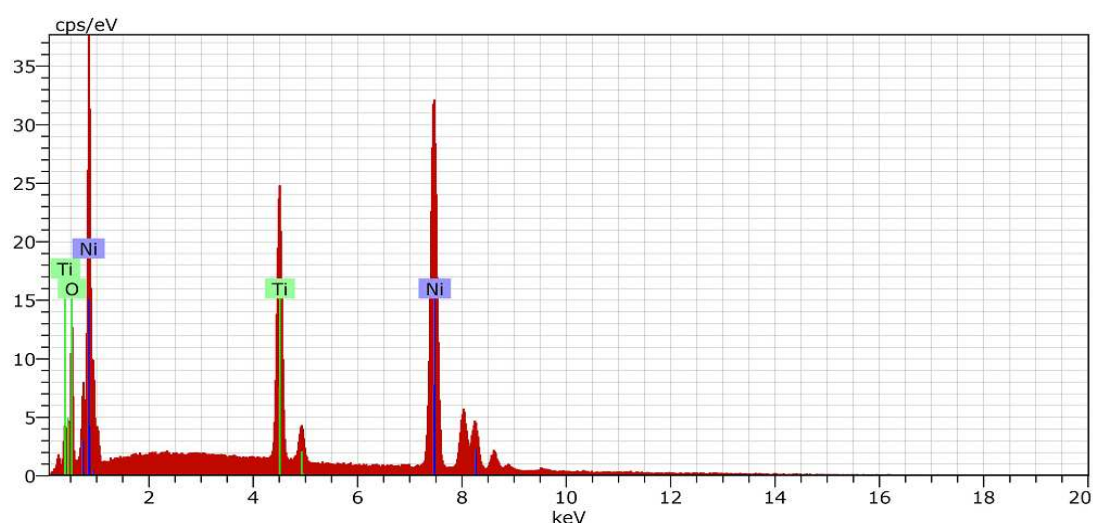
الصورة (3.a) أطياف EDAX من أجل : DC = 50 % , f = 1 Hz .



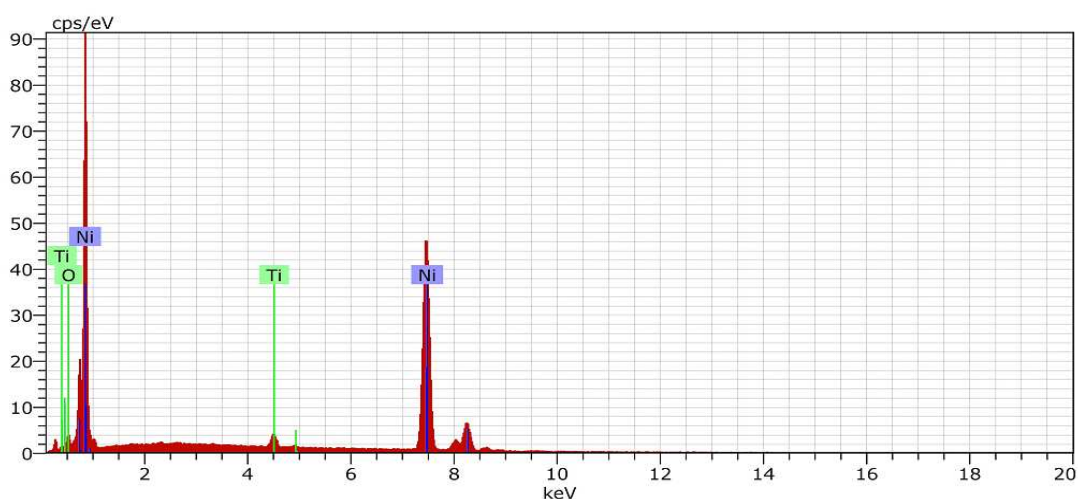
الصورة (3.b) أطياف EDAX من أجل : DC = 50 % , f = 10 Hz .



الصورة (3.c) أطياف EDAX من أجل : DC = 50 % , f = 100 Hz .



الصورة (3.d) أطياف EDAX من أجل: $f = 10 \text{ Hz}$, $DC = 25 \%$.



الصورة (3.e) أطياف EDAX من أجل: $f = 10 \text{ Hz}$, $DC = 75 \%$.

الجدول (2) تحليل EDAX للعينات المحضرة

Deposit	Elements	Amount of nanocomposite $\pm 0.1(\%)$
$f = 1 \text{ Hz}$, $DC = 50\%$	Ni	62.72
	Ti	13.40
	O	23.88
$f = 10 \text{ Hz}$, $DC = 50\%$	Ni	59.56
	Ti	15.74
	O	24.70

f= 100Hz, DC= 50%	Ni	85.86
	Ti	5.15
	O	8.99
f= 10Hz, DC= 25%	Ni	48.21
	Ti	16.30
	O	35.48
F= 10Hz, DC= 75%	Ni	90.11
	Ti	2.84
	O	7.05

3- اختبار الصلابة: تم تحديد صلابة العينات المحضرة بواسطة الجهاز (Wilson Instruments model 402UD test). تم قياس الصلابة في عدة أماكن مختلفة وتم الحصول على متوسط الصلابة.

من أجل تمييز التأثيرات المتزامنة للتردد ودورة العمل على الصلابة، تم قياس صلابة خمس عينات: ثلاث منها حضرت بدورة عمل ثابتة (50%) وترددات مختلفة (1.10Hz و 100) واثنان بتردد ثابت (10Hz) ودورة عمل مختلفة (25 و 75 %). في كثافة تيار ثابتة ($4A.dm^{-2}$). وتبين الصورة (4) والجدول (3) تغير قيم الصلابة للعينات المحضرة بتغير تردد النبضة ودورة العمل. حيث تم الحصول على الحد الأقصى للصلابة (645.7 HV) عند الشروط من تردد 10 Hz ودورة عمل 25 %. والذي ثبت في اختبارات سابقة أنه تم دمج أكبر قدر من جزيئات TiO_2 في مصفوفة النيكل Ni و التي أسهمت في إعطاء صلابة أعلى للطلاء. ترجع الزيادة في الصلابة إلى:

(أ) تأثير تشتت جزيئات TiO_2 في تقوية الطلاء.

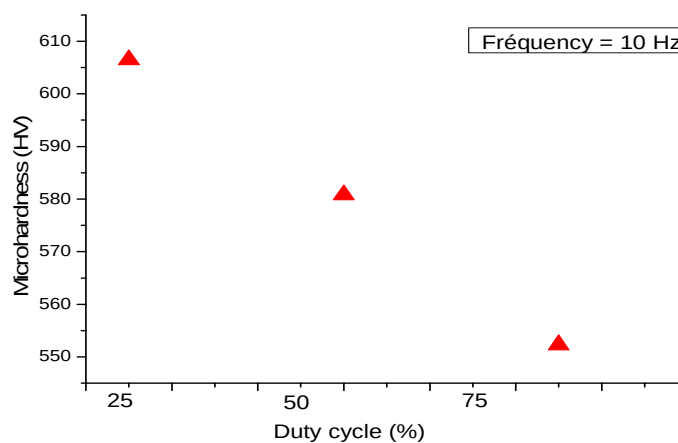
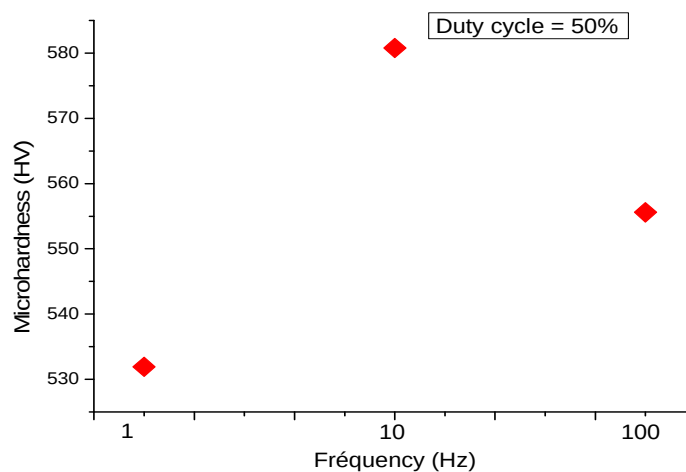
(ب) الجسيمات النانوية TiO_2 في الطلاء المركب تعوق حركة الانخلاعات وانزلاق الحبيبات في مصفوفة النيكل.

(ت) الجسيمات النانوية في الطلاء يحد من نمو الحجم البلوري كما اثبت ذلك في اختبارات سابقة.

كان المركب (DC = 25, F = 10Hz) ذا حجم حبيبي أكثر دقة مما تسبب في انخفاض المسامية للطلاء وبنية مدمجة أكبر.

الجدول (3) قيم الصّلابة للعينات المحضرة.

Deposit	Microhardness(HV)
f= 1Hz, DC= 50%	596.7
f= 10Hz, DC= 50%	613.6
f= 100Hz, DC= 50%	575.3
f= 10Hz, DC= 25%	645.7
f= 10Hz, DC= 75%	560.4

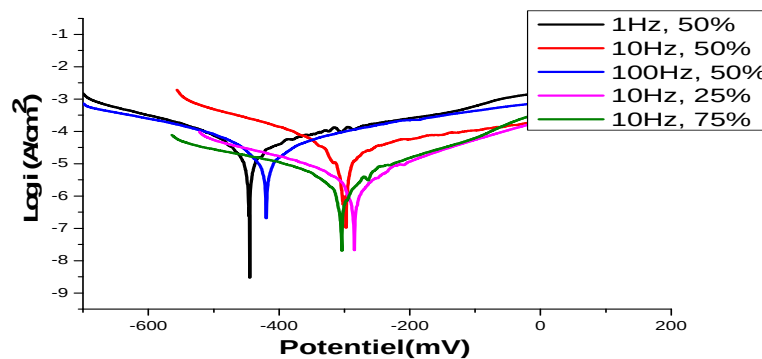


الصّورة (4) تأثير التردد ودورة العمل للتيار على الصّلابة.

4- اختبار المقاومة ضد التآكل: تم تقييم مقاومة التآكل للعينات في محلول كلوريد الصوديوم 3.5 % بتقنية كهروكيميائية. تم تسجيل النتائج المتحصل عليها من فرق جهد التآكل (E_{corr}) وكثافة تيار التآكل (I_{corr}) المحسوبة باستخدام مخططات (Tafel) كما في الجدول (4).
الجدول (4) قيم فرق جهد (E_{corr}) وكثافة تيار التآكل (I_{corr}) للعينات المحضرة

Sample	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA/cm^2)$
f= 1Hz, DC= 50%	-444.71	0.068
f= 10Hz, DC= 50%	-300.36	0.047
f= 100Hz, DC= 50%	-421.31	0.060
f= 10Hz, DC= 25%	-285.69	0.040
f= 10Hz, DC= 75%	-305.24	0.050

الصورة (5) تعرض منحنيات الاستقطاب التي تم الحصول عليها بتقنية الاستقطاب (potentiodynamic) لمختلف العينات. كما يتبين من الشكل والجدول:
1. تنخفض كثافة التيار للتآكل (I_{corr}) مع زيادة التردد، وبالتالي يقل معدل التآكل [28]. التردد المثالي لمعدل منخفض من التآكل هو 10 هرتز.
2. تكون قيم فرق الكمون للتآكل (E_{corr}) أقل سلبية في كل مرة يتم فيها زيادة التردد إلى 10 هرتز؛ فوق هذه القيمة عند 100 هرتز لوحظ زيادة في سلبية فرق كمون التآكل.
3. زيادة في كثافة تيار التآكل (I_{corr}) مع الزيادة في دورة العمل (RC). وبالتالي فإن معدل التآكل يزيد [29]. دورة العمل المثلى (RC) لمعدل تآكل منخفض هي 25 %.
4. تكون قيم فرق كمون التآكل (E_{corr}) أكثر سلبية في كل مرة يتم فيها زيادة دورة العمل (RC).



الصورة (5) منحنيات الاستقطاب لمختلف العينات.

الخلاصة (Conclusion): من خلال دراستنا هذه توصلنا إلى الخلاصة التالية:

- تؤدي زيادة التردد إلى زيادة اندماج جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 في الطلاء؛ حيث وجد أن الحد الأمثل للتردد هو 10 هرتز.
- زيادة دورة العمل تقلل من اندماج جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 في الطلاء؛ حيث كانت القيمة المثلى لدورة العمل هي 25 %.
- أوضحت النتائج أن زيادة اندماج جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 في الطلاء يؤدي إلى انخفاض الحجم الحبيبي البلوري مما يجعل للطلاء بنية متراصة فيؤدي ذلك بالنتيجة إلى زيادة صلابته ورفع مقاومته للتآكل.
- نستنتج مما سبق أن القيم المناسبة للحصول على أفضل الخصائص والجودة للطلاء هي:

$$\text{DC} = 25 \%, \text{ F} = 10 \text{ Hz}$$

المراجع (References)

- [1] P.M. Vereecken, I. Shao, P.C. Searso (2000), Particle codeposition in nanocomposite films, J. Electrochem. Soc. 147 - 2572–2575.
- [2] N.S. Qu, D. Zhu, K.C. Chan, (2006, Fabrication of Ni-CeO₂ nanocomposite by electrodeposition, Scr. Mater. 54 -1421–1425.
- [3] P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, (2010), Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, Surf.Coat. Technol., 204, 3804-3810.
- [4] I. Shao, P.M. Vereecken, R.C. Cammarata, P.C. Searson, (2002), Kinetics of particle codeposition of nanocomposites, J. Electrochem. Soc. 149, 610-614.
- [5] R.A. Shakoar, R. Kahraman, U.S. Waware, Y. Wang, W. Gao, (2014), Synthesis and properties of electrodeposited Ni-B-CeO₂ composite coatings, Mater. Des. 59, 421-429.
- [6] C. Fei, J. Chuanhai, (2014), Influences of Al particles on the microstructure and property of electrodeposited Ni-Al composite coatings, Appl. Surf. Sci. 292, 620-625.
- [7] Y.S. Dong, P.H. Lin, H.X. Wang, (2006), Electroplating preparation of Ni-Al₂O₃ graded composite coatings using a rotating cathode, Surf. Coat. Technol., 200, 3633.
- [8] S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, (2009), Ni/nano-TiO₂ composite electrodeposits: Textural and structural modifications, Electrochim. Acta 54 , 2547.
- [9] W. Wang, F.Y. Hou, H. Wang, H.T. Guo, (2005), Fabrication and characterization of Ni-ZrO₂ composite nano-coatings by pulse electrodeposition, Scripta Mater. 53, 613.
- [10] R.D. Xu, J.L. Wang, L.F. He, Z.C. Guo, (2008), Study on the characteristics of Ni-W-P composite coatings containing nano-SiO₂ and nano-CeO₂ particles, Surf. Coat. Technol. 202, 1574.
- [11] H.K. Lee, H.Y. Lee, J.M. Jeon, (2007), Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating, Surf. Coat. Technol. 201-4711.
- [12] N.S Qu, D Zhu, K.C Chan, W.N Lei, (2003), Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density, Surface and Coatings Technology 168, 123–128.
- [13] T Song, D.Y Li, (2006), Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electro-deposition, Nanotechnology 17, 65-78.
- [14] T Borkar, S.P Harimkar, (2011), Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings, Surface and Coatings Technology 205, 4124–4134.
- [15] K.R. Sriraman, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, (2007), Corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni-W and Ni-Fe-W alloys, Materials Science and Engineering A 460–461, 39–45.

- [16] M.D. Obradovic, G.Z. Bosnjakov, R.M. Stevanovic, M.D. Maksimovic, A.R. Despic, (2006), Pulse and direct current plating of Ni–W alloys from ammonia–citrate electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 200, 4201-4207.
- [17] L.M. Chang, M.Z. An, S.Y. Shi, (2006), Microstructure and characterization of Ni–Co/Al₂O₃ composite coating by pulse reversal electrodeposit, *Materials Chemistry and Physics* 100, 395-399.
- [18] L.M. Chang, H.F. Guo, M.Z. An, (2008), Electrodeposition of Ni-Co/Al₂O₃ composite coating by pulse reverse method under ultrasonic condition, *Materials Letters* 62, 3313-3315.
- [19] B. Ranjith, G. Paruthimal Kalaigan, (2010), Ni–Co/TiO₂ nanocomposite coating prepared by pulse and pulse reversal methods using acetate bath, *Applied Surface Science* 257, 42–47.
- [20] M. Momenzadeh, S. Sanjabi, (2011), The effect of TiO₂ nanoparticle co-deposition on microstructure and corrosion resistance of electroless Ni–P coating, *Materials and Corrosion* 62, 1–6.
- [21] M. Aliofkhaezai, Sh. Ahangarani, A. Sabour Rouhaghdam, (2010), Effect of the duty cycle of pulsed current on nanocomposite layers formed by pulsed electrodeposition, *Rare Metals* 29 (2), 209-213.
- [22] H. Baolei, L. Xinchun, (2009), Effect of La₂O₃ on microstructure, mechanical and tribological properties of Ni–W coatings, *Chinese Science Bulletin* 54, 4566–4570.
- [23] B.D. Cullity, S.R. Stock, S. Stock, (2001), *Elements of X-ray Diffraction* Fraction, Addison-Wesley, London.
- [24] Huazhi Wang, Xinli Kou, Jie Zhang, Jiangong Li, (2008), Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reaction method, *Bulletin of Materials Science* 31, 97-100.
- [25] Power Diffraction File Alphabetical Index, JCPDS-ICDD International Center for Diffraction Data, Swarthmore, USA, (1988), File 21-1272 for anatase, File 21-1276 for rutile.
- [26] S. Kyu Kim, H. Jae Yoo, (1998), Formation of bilayer Ni–SiC composite coating by electrodeposition, *Surface and Coatings Technology* 108–109, 564–569.
- [27] K.H.W. Seah, M. Krishna, V.T. Vijayalakshmi, J. Uchil, (2002), Corrosion behavior of garnet particulate reinforced LM13 Al alloy MMCs, *Corrosion Science* 44, 917–925.
- [28] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, (2009), Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet, *J. Alloys Compd.* 482, 339-344.
- [29] M. E. Bahrololoom, R. Sani, (2005), The influence of pulse plating parameters on the hardness and wear resistance of nickel–alumina composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 192, 154-163.