

تأثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش

کامپوزیتی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ارغوان نوروزیان کرمانی^۱، مرتضی زند رحیمی^{۱*}، هادی ابراهیمی^۲^۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* M.Zandrahimi@uk.ac.ir

چکیده:

پوشش‌های کامپوزیتی حاوی فسفر و ذرات سرامیکی از جمله پوشش‌هایی هستند که به لحاظ خواص مناسب نظیر مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون و سختی بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این تحقیق پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nano-Al}_2\text{O}_3$ با استفاده از تکنیک رسوب‌دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن AISI 430 پوشش داده شد. کیفیت پوشش و مقاومت به خوردگی آن با تغییر مقدار آلومینا (۳، ۴، ۵ و ۶ g/L) در حمام مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی و آنالیز پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nano-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شده به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکرو آنالیز EDS استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری از ۳ g/L با روند افزایش ۱ واحدی به ۵ g/L درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که در حمام حاوی ۵ g/L آلومینا، پوشش کامپوزیتی تشکیل شده کاملاً یکنواخت و پیوسته است در حالی که با افزایش یا کاهش مقدار آلومینا، امکان تشکیل پوشش مناسب بر روی کل سطح زیر لایه وجود ندارد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl بر روی نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش انجام شد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نشان داد که پوشش تشکیل شده در حمام حاوی ۵ g/L آلومینا بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۶ فروردین ۱۳۹۹

پذیرش: ۲۵ مرداد ۱۳۹۹

کلید واژه:

پوشش کامپوزیتی، نانو آلومینا، غلظت، مقاومت به خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

۱- مقدمه

گسترده‌ای در صنایع شیمیایی، هسته‌ای و نفت دارند. این

فولادها با ایجاد یک لایه اکسیدی زیر لایه را از اتمسفر

احاطه کننده محافظت می‌کنند. درجه حفاظت تابع ضخامت

فولادهای ضدزنگ بواسطه مقاومت به خوردگی بالا کاربرد



لایه اکسید، پیوستگی، چسبندگی و نفوذ اکسیژن در اکسید است [۵-۱]. مقاومت به خوردگی این فولادها در اثر تشکیل پوسته سطحی کرومیا (Cr_2O_3) می‌باشد. اما اگر این فولادها در محیط‌های با خوردگی بالا و همچنین در دماهای بالاتر از 1000°C مورد استفاده قرار گیرند پوسته اکسیدی نمی‌تواند حفاظت از زیر لایه را به خوبی انجام دهد [۹-۳]. از میان فولادهای زنگ نزن، فولادهای زنگ نزن فریتی مانند UNS 430، UNS 446 و AISI 430 به دلیل قیمت ارزان و قابلیت شکل پذیری عالی نسبت به دیگر فولادها ترجیح داده می‌شود [۱۰، ۱۱]. یکی از راه‌های افزایش مقاومت در برابر خوردگی این فولادها استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی است. تحقیقات اخیر بر روی ایجاد پوشش‌های محافظ-رسانا متمرکز شده‌اند. تکنیک‌های متعددی برای ایجاد پوشش بر روی فولادهای زنگ نزن فریتی به کار گرفته شده است. این تکنیک‌ها شامل آبکاری الکتریکی [۱۵-۱۲]، رسوب الکترو شیمیایی آندی [۱۶]، رسوب الکتروشیمیایی کاتدی و سمانتاسیون فشرده است [۲۰-۱۷].

رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی به شمار می‌آید. مزایای این روش از جمله کنترل دقیق فرآیند در دماهای نزدیک به دمای اتاق، مصرف انرژی کم، قابلیت ایجاد پوشش بر روی قطعات با هندسه پیچیده و هزینه کم می‌باشد [۲۱].

بطور کلی اکسیدهایی مانند TiO_2 ، SiO_2 ، Al_2O_3 و... برای مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا و همچنین بهبود سختی و مقاومت به خوردگی و سایش در زمینه فلزی به

کار می‌روند [۲۲، ۲۳]. به علت اینکه می‌توان با آبکاری الکتریکی به پوشش‌هایی با خواص مکانیکی عالی مانند سختی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی ایجاد کرد کاربرد زیادی دارد. اولین پژوهش در زمینه پوشش‌های کامپوزیتی در تحقیقی توسط گرازن با رسوب ذرات بی اثر در یک زمینه فلزی از یک محلول الکترولیت و یا حمام الکترولس پوشش‌های کامپوزیتی ایجاد شد [۲۴]. رسوب دهی ذرات در زمینه فلزی به دلیل خواص مکانیکی عالی مانند مقاومت سایشی، مقاومت به خوردگی و خود روغن کاری از اهمیت بالایی برخوردار است. پوشش‌های نانوکامپوزیتی زمینه فلزی خواص مغناطیسی، مکانیکی و نوری بسیارخوبی از خود نشان می‌دهند [۲۵]. ذرات در اندازه نانو باعث بهبود قابل توجهی در خواص مکانیکی از جمله سختی و مقاومت به سایش همچنین باعث افزایش خوردگی می‌شوند، در حال حاضر حجم زیادی از تحقیقات بر روی تولید و خواص و تجاری سازی این دسته از مواد متمرکز شده است [۲۶]. تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات در مرزخانه‌ها از حرکت نابجایی‌ها و تبلور مجدد در دمای بالا جلوگیری می‌کنند. بنابراین ریزسختی و پایداری حرارتی افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به ریز ساختار کریستالی بسیار ریز و سختی بالا، باعث افزایش مقاومت به سایش نیز می‌شوند [۲۷، ۲۸]. روش رسوب‌دهی الکتریکی روش اقتصادی و ساده در بین روش‌های مختلفی که برای تولید کامپوزیت وجود دارد نیز محسوب می‌شود [۲۶، ۲۹ و ۳۰]. یکی از پوشش‌های کامپوزیتی که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکل با نانو ذرات اکسیدی می‌باشد. هاوستاد و همکارانش در تحقیقی که بر



حالت سوزنی تغییر پیدا می‌کند و تفاوت در جهت‌گیری دانه های پوشش با تغییر pH را علت این تغییر دانستند [۳۴]. لی و همکاران پوشش‌های Co-P را به ترتیب با استفاده از روش مستقیم جریان (DC)، جریان پالس (PC) و جریان معکوس پالس (PRC) ایجاد و اثر حالت‌های جریان بر ساختار، ترکیب، سختی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های Co-P مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار فسفر در پوشش میکرو سختی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های Co-P افزایش می‌یابد [۳۵].

با توجه به بررسی‌های انجام شده، تا کنون پوشش Co-P-nano- Al_2O_3 بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن AISI 430 ایجاد نشده است. انتظار می‌رود حضور نانو اکسید آلومینا، خواص پوشش‌های Co-P را بهبود بخشد. هدف از تحقیق حاضر ایجاد پوشش‌های نانو کامپوزیتی کبالت-فسفر-اکسید آلومینیوم به روش رسوب‌دهی الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم و بررسی تاثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر مقدار نشست نانو ذرات آلومینا و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Co-P-nano Al_2O_3 است.

۲- فعالیت‌های تجربی

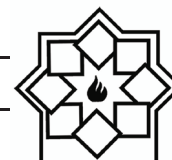
در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 430 به عنوان زیر لایه برای فرآیند آبکاری الکتریکی استفاده شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیر لایه فولادی با استفاده از روش طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) را نشان می‌دهد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی AISI 430

روی پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکل با ذرات Al_2O_3 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت ذرات در محلول آبکاری، درصد حجمی ذرات Al_2O_3 وارد شده در شبکه نیکل افزایش یافته و تا رسیدن به مقدار بهینه که در غلظت‌های بالای ذرات در محلول آبکاری است، افزایش مقدار ذرات وارد شده در پوشش کامپوزیتی باعث افزایش هم رسوبی ذرات در پوشش می‌شود [۳۱]. در تحقیق دیگری که توسط تیان و همکاران انجام شد، پوشش کامپوزیتی Ni-Co- Al_2O_3 با غلظت‌های مختلف Al_2O_3 (آلومینا) بر روی الکتروود فولادی X-65 پوشش داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آلومینا، چگالی جریان آندی/کاتدی کاهش یافته و پتانسیل پسیو شدن افزایش می‌یابد، همچنین مشاهده شد که هنگامی که غلظت آلومینا به ۶۰ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد تغییرات کمی در تراکم جریان آندی/کاتدی بوجود می‌آید [۳۲].

در تحقیقی دیگر ما و همکاران برای اولین بار پوشش‌های نانو کریستال پوشش Co-3%P را در چگالی جریان مختلف تولید نمودند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پوشش‌ها ساختار گل‌کلمی را نشان داد که عموماً در مواد نانو کریستال تولید شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی مشاهده می‌شود. همچنین نتایج تحقیق آنها نشان داد با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی مقاومت در برابر خوردگی افزایش پیدا کرد [۳۳].

زینلی و همکاران در سال ۲۰۱۵ به بررسی تاثیر pH بر مورفولوژی ساختار و سختی آبکاری الکتریکی پوشش‌های کبالت-فسفر پرداختند. آنها نشان دادند که با افزایش pH مورفولوژی پوشش‌های نانو کریستال از حالت کروی به



آلتراسونیک قرار داده شده و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد، سپس با استفاده از یک همزن مغناطیسی برای ایجاد یک محلول همگن به مدت ۱ ساعت همزده شد. pH محلول توسط پی اچ متر کنترل شد، سپس کاتد به قطب منفی و آند به قطب مثبت منبع تغذیه متصل و فرآیند آبکاری به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. فرآیند آبکاری طبق جدول ۳ در شرایط دما، زمان، سرعت هم زدن، pH و چگالی جریان ثابت و تغییر غلظت Al_2O_3 انجام شد. اندازه متوسط نانو اکسید آلومینیوم ۱۰ نانومتر بود. غلظت نانو ذرات آلومینا با استفاده از تحقیقات انجام شده انتخاب شد [۳۲]. پس از پایان فرآیند نمونه‌ها از محلول آبکاری خارج و با آب مقطر شسته شدند.

جدول ۲- ترکیب شیمیایی محلول آبکاری پوشش

کامپوزیتی $Co-P-nanoAl_2O_3$ بر حسب گرم بر لیتر

نام ماده	مقدار (گرم بر لیتر)
سولفات کبالت	۲۵۰
سدیم هیپوفسفینات	۴۰
اسید بوریک	۴۰
نانو اکسید آلومینیوم	۳، ۴، ۵ و ۶

به منظور بررسی نحوه توزیع ذرات Al_2O_3 و میکروساختار نمونه‌های پوشش داده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد.

به منظور بررسی رفتار خوردگی از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl توسط دستگاه EG&G انجام شد و داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Power Suit رسم شدند. در این آزمایش‌ها از سلولی با ۳ الکترود

عنصر	آهن	کروم	منگنز	سیلیسیم	کربن
درصدوزنی	۸۱/۳۶	۱۷/۱۰	۰/۹۲	۰/۵	۰/۱۲

از زیرلایه فولادی AISI 430 در ابعاد $1 \times 1 \times 2$ cm³ به عنوان کاتد و از کبالت در ابعاد $2 \times 2 \times 2$ cm³ به عنوان آند استفاده شد. برای جلوگیری از بروز مشکلات پلاریزاسیون آندی سطح آند، ۲ برابر کاتد لحاظ گردید. سیم مسی به طول ۱۲ cm در پشت نمونه‌ها برای اتصال بین کاتد و آند با منبع تغذیه لحیم شد. زیر لایه با کاغذهای سمباده ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ به منظور دستیابی به سطحی صاف و صیقلی سمباده زنی شد. نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه در محلول اسیدسولفوریک ۱۰ درصد با جریان 15 mA/cm^2 از نوع Ac الکتروپولیش شدند و سپس به مدت ۳۰ ثانیه دراستون قرار داده شدند. برای افزایش اکتیویته و فعال سازی سطح و لذا بالا بردن چسبندگی پوشش، نمونه‌ها به مدت یک دقیقه در محلول شامل ۵ درصد وزنی اسید نیتریک و ۲۵ درصد وزنی اسید کلریدریک قرار گرفتند. در نهایت نمونه‌ها با آب مقطر شسته و به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی، برای انجام فرایند آبکاری بلافاصله درون محلول آبکاری نهایی قرار گرفتند.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی مورد استفاده به عنوان الکترولیت برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $Co-P-nanoAl_2O_3$ را نشان می‌دهد.

در ابتدا با استفاده از ترازوی دیجیتالی طبق جدول ۲ جرم ترکیب شیمیایی حمام الکترولیت اندازه‌گیری شد. مواد مورد نیاز برای آبکاری در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری مخلوط گردید و با اضافه کردن آب مقطر دوبار تقطیر شده، حجم بشر به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. این محلول درون دستگاه



(SEM) را نشان می‌دهد و شکل ۲ آنالیز EDS حاصل از پوشش $\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$ در غلظت‌های مختلف ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری را نشان می‌دهد.

همانطوری که مشاهده می‌شود، در غلظت ذرات نانو آلومینای 3 g/L سطح پوشش ایجاد شده غیریکنواخت و در برخی از قسمت‌های آن پوششی تشکیل نشده است و حفره‌هایی بر روی سطح آن وجود دارد (شکل ۱-الف). با افزایش غلظت نانو ذرات آلومینا به 4 g/L ناپیوستگی‌های پوشش کاهش پیدا کرده و پوشش ایجاد شده دانه درشت شده است (شکل ۱-ب). نمونه پوشش داده شده با غلظت نانو ذرات آلومینا برابر با 5 g/L سطحی تقریباً یکنواخت و با اندازه دانه ریزتر نسبت به پوشش ایجاد شده در غلظت نانو ذرات آلومینا به 4 g/L را نشان می‌دهد (شکل ۱-ج). در برخی از قسمت‌های پوشش ایجاد شده با غلظت نانو ذرات آلومینا 6 g/L (شکل ۱-د) ذرات آگلومره شده و همچنین حفره‌هایی بر روی سطح آن مشاهده می‌شود. تصاویر میکروسکوپی شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانوذرات آلومینا تا 5 g/L ، پوشش یکنواخت تر شده است و در مقدار بیشتر از 5 g/L ذرات آگلومره شده و در آن حفره بوجود آمده است. شکل ۲ آنالیز EDS پوشش را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و بیشترین درصد وزنی ذرات نانو آلومینا برابر با 5 g/L می‌باشد و با افزایش بیشتر غلظت درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد.

شامل؛ الکترود اشباع کالومل SCE به عنوان الکترود مرجع، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و نمونه‌ها به عنوان الکترود کاری استفاده شد. نمونه‌ها با سطحی معادل 1 cm^2 آماده و بقیه قسمت‌های آن با اپوکسی پوشانده شد. برای رسیدن به حالت پایداری نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول $3/5$ درصد وزنی NaCl غوطه‌ور شدند. تغییرات کمتر از 5 mv در ۵ دقیقه به عنوان حالت پایداری در نظر گرفته شد.

جدول ۳- شرایط آزمایشگاهی ایجاد پوشش کامپوزیتی

$\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$

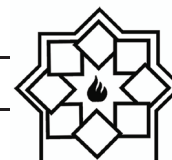
دما (°C)	زمان آبکاری (min)	pH	سرعت چرخش (rpm)	چگالی جریان (mA/cm ²)
۵۵	۲۰	۴	۷۰۰	۱۵

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر غلظت نانو ذرات آلومینا بر

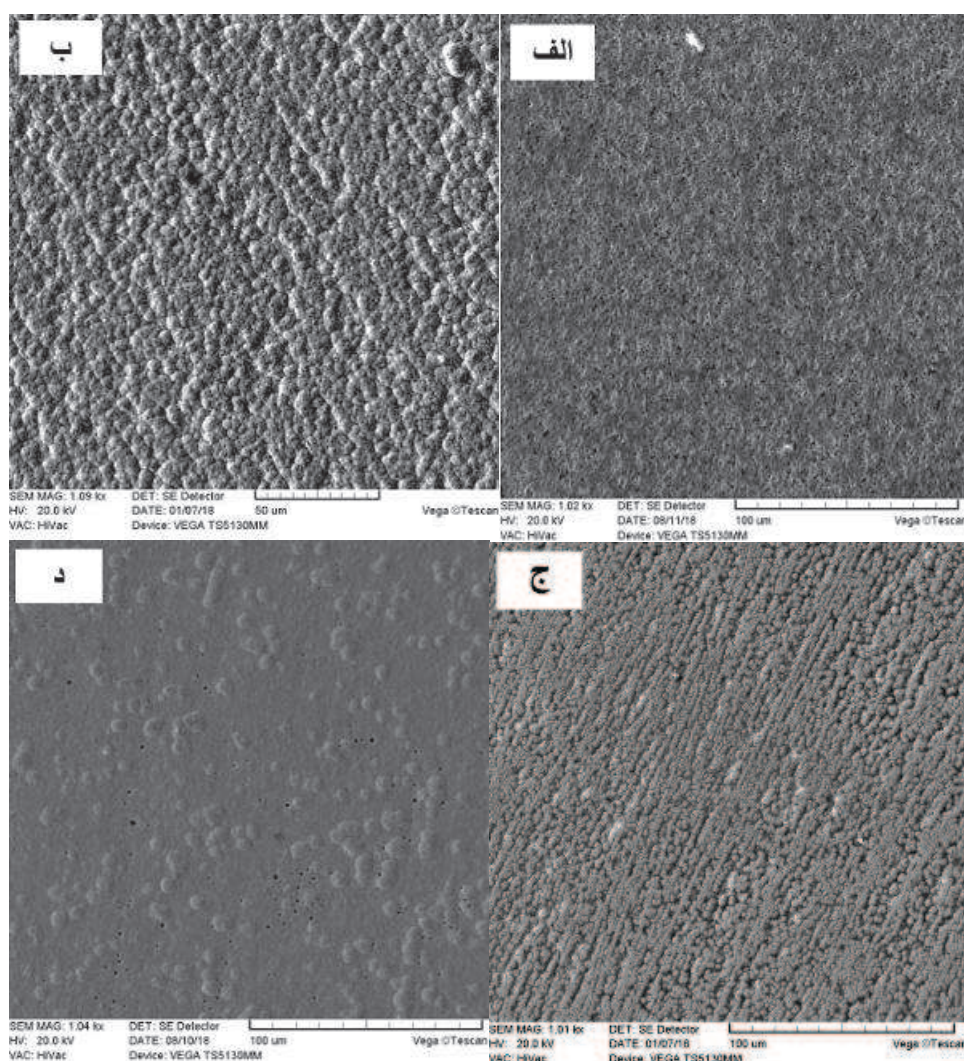
ترکیب و مورفولوژی پوشش‌ها

جدول ۴ تغییرات درصد وزنی ذرات نانو آلومینا، فسفر و کبالت در پوشش را بر حسب غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول با شرایط چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$ دما برابر با 55 درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش برابر با 700 rpm نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری از 3 g/L با روند افزایش ۱ واحدی به 5 g/L درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری درصد وزنی ذرات نانو آلومینا در پوشش کاهش می‌یابد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌ها (تصاویر

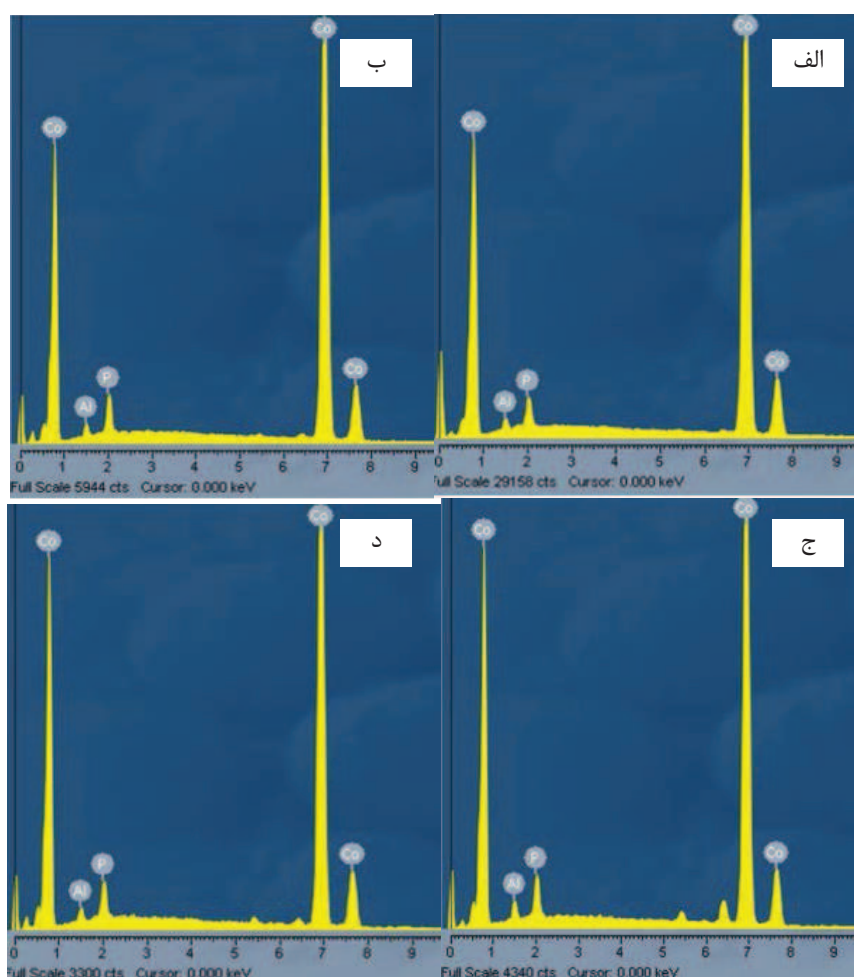


جدول ۴- تغییرات درصد وزنی ذرات نانوآلومینا، فسفر و کبالت در پوشش بر حسب غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول با شرایط چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$ ، دما برابر با 55°C درجه سانتی گراد و سرعت چرخش برابر با 700 rpm

غلظت ذرات آلومینا (گرم بر لیتر)	درصد وزنی ذرات آلومینا در پوشش	درصد وزنی ذرات فسفر در پوشش	درصد وزنی ذرات کبالت در پوشش
۳	۱/۰۳	۲/۳	۹۶/۶۷
۴	۱/۱۱	۳/۱	۹۵/۷۹
۵	۱/۶۷	۳/۸	۹۴/۵۳
۶	۱/۴۳	۲/۹	۹۵/۶۷



شکل ۱- تصاویر SEM از رسوب الکتریکی $\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$ در چگالی جریان برابر با 15 mA/cm^2 و $\text{pH}=4$
 الف) $\text{Al}_2\text{O}_3=3 \text{ g/L}$ ، ب) $\text{Al}_2\text{O}_3=4 \text{ g/L}$ ، ج) $\text{Al}_2\text{O}_3=5 \text{ g/L}$ و د) $\text{Al}_2\text{O}_3=6 \text{ g/L}$



شکل ۲- آنالیز حاصل از پوشش الکتریکی Co-P-nanoAl₂O₃ در چگالی جریان برابر با ۱۵ mA/cm² و pH=۴
(الف) Al₂O₃=۳ g/L (ب) Al₂O₃=۴ g/L (ج) Al₂O₃=۵ g/L (د) Al₂O₃=۶ g/L

کبات اثر قابل ملاحظه‌ای دارند. اضافه شدن نانوذرات باعث افزایش تعداد نقاط جوانه زنی و تغییر در جهت ترجیحی رشد بلورهای کبات می‌شود [۳۰]. وقتی ذرات سرامیکی در محلول حمام حضور دارند، یک لایه باردار روی سطح ذرات سرامیکی ایجاد شود که می‌تواند ناشی از جذب فعال کننده های سطحی، یون‌های هیدروژن و یا یون‌های مثبت کبات باشد. ذرات باردار روی سطح زیرلایه جذب شده و به عنوان مناطق جوانه زنی دانه‌های کبات عمل می‌کنند، بنابراین نرخ جوانه زنی دانه‌ها سریع‌تر از نرخ رشد آن‌ها می‌باشد که

بررسی‌هایی انجام شده توسط استینباچ و همکاران نشان می‌دهد که با اضافه نمودن نانو ذرات تقویت کننده به پوشش کبات خالص مورفولوژی دانه‌های کبات از حالت درشت و خشن به مورفولوژی ریز تبدیل شود [۲۸]. کو و همکارانش نشان دادند که مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی با افزایش مقدار ذرات در حمام الکترولیت ناهمگن تر شده و نانو ذرات آلومینا ملحق شده به زمینه منجر به یک ساختار فشرده می‌شود [۲۹]. وانگ و همکارانش دریافتند که نانو ذرات قرار گرفته در پوشش روی نرخ جوانه زنی و رشد دانه‌های بلوری



منجر به ریزش دانه‌ها می‌شود [۳۳]. با اضافه شدن نانوذرات به پوشش جهت بلوری دانه‌های کبالت تغییر کرده و تبدیل به رشد یک جهته می‌شود. رشد تک جهته دانه‌های کبالت به اندازه‌های بزرگتر در یک جهت خاص غیرممکن بوده که عاملی بر کاهش اندازه بلورهای کبالت می‌باشد. پوشش کامپوزیتی دارای مورفولوژی دانه‌های ریز بوده که عامل آن رشد بلورهای کبالت در محل قرارگیری نانوذرات در سطح پوشش و تغییر در جهت‌گیری ترجیحی بلورهای کبالت می‌باشد [۳۴]. مورفولوژی پوشش در ۵ گرم برلیتر فشرده و دانه‌های ریز کاملاً واضح هستند. در پوشش ۶ گرم بر لیتر همچنان درصد قابل توجهی از نقاط دانه‌های ریز وجود دارد و پوشش دارای درصد قابل توجهی تخلخل و حفره می‌باشد که دلیل آن الحاق ذرات آگلومره شده بر روی سطح پوشش و پر نشدن کامل تخلخل بین آگلومره‌ها توسط یون‌های رسوب کرده کبالت می‌باشد. به هر حال با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت، برداشت یون‌های مثبت هیدروژن از طرف کاتد سخت شده که منجر به پیدایش حباب‌های هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. این حباب‌ها در کاتد گیر کرده و در غلظت‌های بالای تقویت کننده قادر به حرکت نخواهند بود و از جذب ذرات در کاتد جلوگیری می‌کنند. از طرفی به علت برخورد بیشتر بین ذرات در غلظت‌های بالاتر در الکترولیت اثر هم زدن از مرکز تا حاشیه کاهش یافته، بنابراین میزان تخلخل و عیوب در پوشش کامپوزیتی افزایش می‌یابد [۳۵].

نشست ذرات نانو آلومینا را می‌توان با استفاده از مدل گاکلیمی توجیه کرد. این مدل شامل جذب در دو مرحله است، ابتدا یون‌های فلزی داخل محلول اطراف ذرات اکسید

آلومینیوم را گرفته و آنها را با خود به سمت کاتد می‌آورند. در این مرحله یک جذب فیزیکی ضعیف بین ذرات فاز ثانویه و سطح الکترود ایجاد می‌شود. ذرات فاز ثانویه توسط نیروهای واندروالس جذب شده و یک جذب ضعیف رخ می‌دهد. در مرحله بعد که مرحله جذب قوی است، ذرات به وسیله میدان الکتریکی اعمالی به طوقوی و با نیروهای کولنی به سطح کاتد چسبیده و جزئی از بستر کبالت در حال رشد می‌شوند. با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا درون الکترولیت مقدار جذب یونی زیاد شده و منجر به هم رسوبی بیشتر نانو ذرات آلومینا درون پوشش می‌شود [۳۰-۲۸]. به این صورت که افزایش مقدار جذب یونی باعث افزایش مقدار نانو ذرات خنثی در سطح کاتد می‌شود که تعداد ذرات در دسترس برای شرکت کردن (مشارکت) در پوشش تولید شده را افزایش می‌دهد. در نتیجه درصد مشارکت نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش افزایش می‌یابد [۳۹-۳۳]. در واقع با افزایش غلظت ذرات فاز ثانویه در حمام از مقدار حدی، فاصله میانگین بین این ذرات کاهش می‌یابد و پدیده آگلومراسیون رخ می‌دهد. آگلومراسیون ذرات در الکترولیت منجر به کاهش خاصیت تر شونده ذرات می‌شود. در نتیجه تمایل ذرات به ته نشینی در اثر نیروی گرانش بیشتر شده و تعداد ذرات موثر در دسترس برای شرکت در فرآیند رسوب دهی نیز کاهش می‌یابد [۳۷]. دو دلیل برای کاهش درصد وزنی ذرات تقویت کننده بیشتر از مقدار بهینه خود بیان شده است ۱- افزایش غلظت ذرات تقویت کننده بیشتر از مقدار بهینه در محلول عاملی جهت جلوگیری از رسوب این ذرات در زمینه می‌شود زیرا برخورد الاستیک بین ذرات در محلول الکترولیت وجود دارد و در مقادیر بالاتر از حالت



غلظت‌های بالای تقویت کننده قادر به حرکت نخواهند بود و از جذب ذرات در کاتد جلوگیری می‌کنند. از طرفی به علت برخورد بیشتر بین ذرات در غلظت‌های بالاتر در الکترولیت اثر هم زدن از مرکز تا حاشیه کم می‌شود همگی این موارد باعث افزایش میزان تخلخل و عیوب در پوشش کامپوزیتی می‌شود [۴۴].

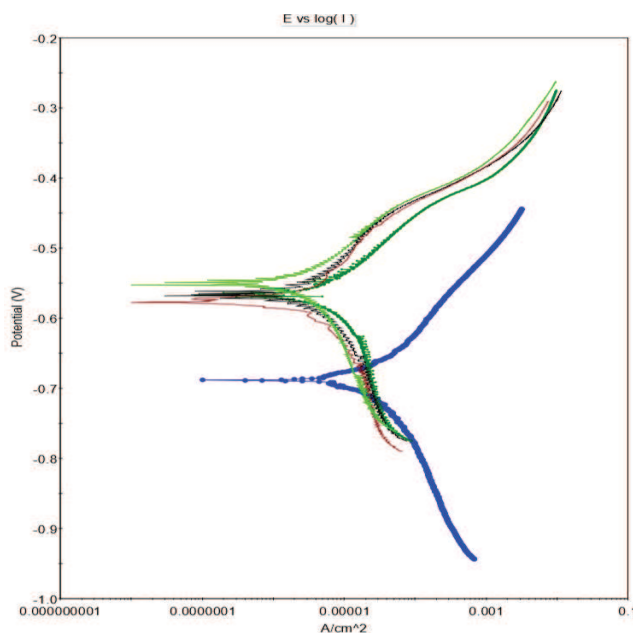
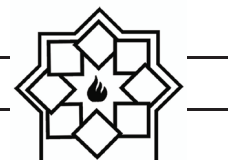
۳-۲- تاثیر غلظت ذرات نانو آلومینا بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃

شکل ۳ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به رفتار خوردگی نمونه بدون پوشش و نمونه‌های با پوشش کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃ در غلظت‌های متفاوت نانو آلومینا در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ را نشان می‌دهد. با رسم مماس‌های منحنی‌های شکل ۳، جدول ۵ که جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش در غلظت‌های مختلف نانو آلومینا در شرایط یکسان را نشان می‌دهد، بدست می‌آید.

شکل ۳ و جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول آبکاری جریان خوردگی کاهش، مقاومت به خوردگی و پتانسیل خوردگی افزایش می‌یابد و کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی و پتانسیل، در غلظت نانو آلومینا برابر با ۵g/L می‌باشد و در غلظت بیشتر از ۵ g/L جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی و پتانسیل کاهش می‌یابد.

اشباع، برخوردها افزایش می‌یابد، ذرات از فصل مشترک الکترولیت و سطح پوشش دور شده و فرصت لازم جهت به دام افتادن در زمینه را ندارند ۲- با وجود اینکه افزایش مقدار ذرات در الکترولیت افزایش مقدار ذراتی که به کاتد به همراه دارد، اما قابلیت زمینه در حال رشد جهت رسوب دادن این ذرات در خود ثابت است بنابراین زمان بیشتری برای جذب این ذرات صرف می‌شود [۴۰]. از طرفی با افزایش غلظت ذرات، مقدار بیشتری از ذرات به سطح کاتد رسیده اما رسوب یون‌های فلز به مقدار لازم روی سطح کاتد انجام نمی‌شود که باعث می‌شود ذرات به وسیله رسوب فلز احاطه نشده و از سطح کاتد جدا شوند [۴۱].

افزایش ذرات بیشتر از مقدار بهینه باعث ناهمگن تر شدن مورفولوژی پوشش‌های کامپوزیتی می‌شود (شکل ۱) [۴۲]. با اضافه شدن نانو ذرات آلومینا مورفولوژی پوشش تغییر قابل توجهی می‌یابد و از یک سطح یکنواخت به یک سطح ناهموار تبدیل می‌شود. مورفولوژی پوشش کامپوزیتی شامل دانه‌های بیرون آمده از سطح می‌باشد که عامل آن رشد بلورهای کبات در محل قرارگیری نانو ذرات در سطح پوشش و تغییر در جهت گیری ترجیحی بلورهای کبات می‌باشد [۴۳]. پیوستن ذرات آگلومره شده بر روی سطح پوشش و پرت شدن کامل تخلخل بین آگلومرها توسط یون‌های رسوب کرده کبات باعث به وجود آمدن تخلخل و حفره در پوشش می‌شود. به هر حال با افزایش غلظت ذرات درون الکترولیت، برداشت یون‌های مثبت هیدروژن از طرف کاتد سخت شده که منجر به پیدایش حباب‌های هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. این حباب‌ها در کاتد گیر کرده و در



نمونه بدون پوشش 6 (g/l) 5 (g/l) 4 (g/l) 3 (g/l)

شکل ۳- مقایسه نتایج آزمون پلاریزاسیون پوشش‌های کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃ در چگالی جریان ۱۵ mA/cm² و pH = ۴ و در غلظت‌های متفاوت نانو آلومینا

جدول ۵- جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش در غلظت‌های مختلف نانو آلومینا در محلول آبکاری در چگالی جریان برابر با ۱۵ mA/cm² و pH=۴

شماره آزمایش	غلظت ذرات آلومینا (g/L)	جریان خوردگی (μA/cm ²)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	مقاومت به خوردگی پوشش (kΩ.cm ²)
۱	۳	۲/۱۹۴	۱۳۵/۹۵۵	۱۰۷/۴۹۱	۱۰/۷۹
۲	۴	۲/۰۴۸	۱۶۹/۸۲۶	۹۴/۸۱۸	۱۰/۹۱
۳	۵	۱/۰۰۱	۱۲۵/۱۱۹	۲۹۹/۷۱۳	۱۳/۹۴
۴	۶	۲/۴۰۸	۸۵/۰۷۲	۱۱۲/۴۵۷	۱۰/۵۸
نمونه بدون پوشش	-	۵/۰۳۰	۱۴۳/۰۱۶	۱۹۰/۴۹۳	۷/۰۶

کامپوزیتی کبالت- فسفر را افزایش می‌دهد. در پوشش‌های نانو کامپوزیتی حضور نانو ذرات در ساختار پوشش از طریق مکانیزم‌هایی همچون: تغییر سطح مؤثر تحت حملات

با افزایش درصد مشارکت نانو ذرات اکسید آلومینیوم در پوشش، دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد، حضور ذرات فاز تقویت کننده مقاومت به خوردگی پوشش



نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۵ g/L کمترین جریان خوردگی ($1/001 \mu A$) را در مقایسه با نمونه بدون پوشش ($5/030 \mu A$) و نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۳ g/L ($2/194 \mu A$)، نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۴ g/L ($2/048 \mu A$) و نمونه پوشش داده شده در حمام با غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۶ g/L ($2/408 \mu A$) است.

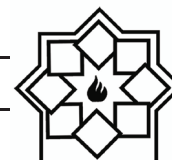
مراجع

- [1] Metals Handbook, Properties and Selection Iron, Steels and High Performance Alloys, forth printing, Vol. 1, P. 841, 1994.
- [2] J. W. Lee, J. G. Duh, Evaluation of Microstructures and Mechanical Properties of Chromized Steels with different carbon contents, Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178, P. 525.
- [3] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. cabocho, M. Vivani, R. Molins and M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, Journal of Power Sources, 2007, 171, P. 652.
- [4] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson and X. Liu, DC electrodeposition of Mn-Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, Journal of Power Sources, 2008, 177, P. 376.
- [5] S. Linderoth, Controlled reactions between chromia and coating on alloy surface, Surface and Coatings Technology, 1996, 80, pp. 185.

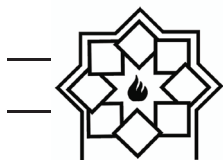
خوردگی، تشکیل میکروسل‌های گالوانیک بین ذره و زمینه، کاهش اندازه دانه، انسداد مسیرهای خوردگی توسط نانو ذرات و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۴۵، ۴۶]. حضور ذرات غیر رسانا و نجیب اکسید آلومینیوم در زمینه کامپوزیتی پوشش و پوشیده شدن بخشی از سطح پوشش با این ذرات نجیب، مقداری از سطح که در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد را کاهش می‌دهد و نیز این نانو ذرات در شیارها و شکاف‌های میکرونی فرو رفته و آنها را پر می‌کنند. طبیعتاً نانو ذرات شانس زیادی برای پرکردن این حفرات دارند [۴۷-۴۹]. از طرفی دیگر با اضافه شدن نانو ذرات تقویت کننده‌ی خنثی و نجیب به زمینه‌ی کامپوزیتی پوشش مناطق فعال زمینه کاهش می‌یابد که باعث می‌شود سطح مؤثر برای احیای کاتدیک را کاهش دهد. این موضوع باعث می‌شود انحلال آندیک کاهش و مقاومت به خوردگی پوشش‌های نانو کامپوزیتی بهبود یابد [۵۰، ۵۱].

۴- نتیجه‌گیری

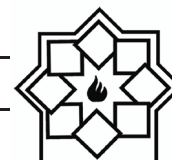
فولاد زنگ نزن AISI 430 توسط پوشش Co-P-nano Al_2O_3 پوشش داده شد. تاثیر چهار غلظت ذرات نانو آلومینا (۳، ۴، ۵ و ۶ g/L) بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد رسوب Co-P-nano Al_2O_3 بدست آمده در حمام با چگالی جریان برابر با $pH=4$ ، 15 mA/cm^2 دما برابر با ۵۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش برابر با ۷۰۰ rpm و غلظت ذرات نانو آلومینا برابر با ۵ g/L یکنواخت و هیچ‌گونه ترک و تخلخلی در آن وجود نداشت.



- Mn-Co-CeO₂ composite, 2020, International Journal of Hydrogen Energy 45 (4), 3145-3162.
- [15] F Saeidpour, M Zandrahimi, H Ebrahimifar Pulse Electrodeposition of Cobalt/Zirconia Coatings: Oxidation and Electrical Performance of Ferritic Stainless Steel Interconnects, Oxidation of Metals 93 (1-2), 87-104.
- [16] W. Wei, W. Chen and D.G. Ivey, Anodic electrodeposition of nanocrystalline coatings in the Mn-Co-O system, Chemistry of Materials, 2007, 19, P. 2816.
- [17] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi "Mn coating on AISI 430 ferritic stainless steel by pack cementation method for SOFC interconnect applications" Solid State Ionics, 2011, 183, pp. 71-79.
- [18] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi "Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications" Surface and Coatings Technology, 2011, 206, pp. 75-81.
- [19] Hadi Ebrahimifar, Microstructure and Oxidation Behavior of Cobalt Diffusional Coating Fabricated on AISI 429 Stainless Steel, Oxidation of Metals, April 2019, Volume 91, Issue 3-4, pp 417-435.
- [20] Bahaedin Nikrooz, Morteza Zandrahimi, Hadi Ebrahimifar "High temperature oxidation resistance and corrosion properties of dip coated silica coating by sol gel method on stainless steel" Journal of Sol Gel Science Technology, 2012, 63, pp.286-293.
- [21] Saha, R. K. and Khan ,TI., "Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings", Surface & coatings Technology(2010) 890-895.
- [22] P. Samadi, M. Reza Afshar ,M. R. Aboutalebi." An investigation on the effect of electromagnetic force on the characteristic of electrodeposited Ni/Al₂O₃", Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 9, COMPOSITE COATINGS. (2012).
- [6] M. Reza Bateni , P. Wei, X. Deng, A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnects, Surface & Coatings Technology, 2007, 201, P. 4677.
- [7] X. Chen, P. Y. Hou, C. P. Jacobson, S. J. Visko and L. C. De Jonghe, Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties, Solid State Ionics, 2005, 176, p. 425.
- [8] Z. Yang, G. Xia, X. Li and J. W. Stevenson, (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, p. 3648.
- [9] Z. Yang, G. Xia and J. W. Stevenson, Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications, Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8, P. 168.
- [10] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects, Journal of power sources, 2010, 195, P. 1529.
- [11] M. R. Bateni, P. Wei, X. Deng and A. Petric, Spinel coatings for UNS 430 stainless steel interconnectsd, Surface & Coating Technology, 2007, 201, P. 4677.
- [12] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni and A. Petric, Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects, Journal of Power Sources, 2006, 160, P. 1225.
- [13] Fatemeh Saeidpour, Morteza Zandrahimi HadiEbrahimifar, Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electroplated on ferritic stainless steel interconnect, Corrosion Science Volume 153, June 2019, Pages 200-212.
- [14] Ali Mosavi and Hadi Ebrahimifar, Investigation of oxidation and electrical behavior of AISI 430 steel coated with



- deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry," *Electrochimica Acta* 53 (2007) 511-517.
- [33] Ma, "Electrodeposited nanocrystalline Ni-Co and Co-Ni-P coatings for hard chromium replacement", University of Southampton, (2013).
- [34] M S. Zeinali-rad, S R .Allahkaram, S .Mahdavi. "Effect of PH. Surfactant. and Heat Treatment on Morphology, Structure, and Hardness of electrodeposited CO-P Coatings. "Journal of Materials Engineering and performance 24(9), (2015), 3209-3217.
- [35] R. Li, Y. Hou, Q. Dong, P. Su, P. Ju and J. Liang, Wear and corrosion resistance of Co-P coatings: the effects of current modes, *RSC Advances.*, 2018, 8, 895-903.
- [36] E. Rudnik, L. Burzyńska, Ł. Dolasiński, and M. Misiak, "Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide," *Applied Surface Science*, vol. 256 (2010) 7414-7420.
- [37] P. Bagheri, M. Farzam, A. Mousavi, and M. Hosseini, "Ni-TiO₂ nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204 (2010) 3804-3810.
- [38] H. Gül, F. Kılıç, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, "Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition," *Applied Surface Science*, vol. 258 (2012) 4260-4267.
- [39] Y. Wang, Q. Zhou, K. Li, Q. Zhong, and Q. B. Bui, "Preparation of Ni-W-SiO₂ nanocomposite coating and evaluation of its hardness and corrosion resistance," *Ceramics International*, vol. 41 (2015) 79-84.
- [40] K. Holmberg, A. Matthews, "Coatings Tribology Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering", *Tribology Series* 28 (1994).
- [23] Gadhari P and Sahoo P. "Optimization of Coating Process Parameters to Improve Microhardness of Ni-P-TiO₂ Composite." *Coatings Materials Today Proceedings*. (2015).
- [24] M. Zeinali-Rad, S.R. Allahkaram and S. Mahdavi, "Effect of pH, Surfactant, and Heat Treatment on Morphology, Structure, and Hardness of Electrodeposited Co-P Coatings", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24,(2015), 3209-3217.
- [25] Hu, F., and Chan, K.C, "Deposition behavior and morphology of Ni-SiC electro-composites under triangular waveform", *Applied Surface Science*, Vol. 243 (2005) 251-258
- [26] D. Thiemig, A. Bund, "Characterization of electrodeposited Ni-TiO₂ nanocomposite coatings", *Surf. Coat. Technol*, 202, (2008), 2976-2984.
- [27] H. Gul, F. Kilic, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp and H. Akbulut, " Effect of Particle Concentration on the Structure and Tribological Properties of Submicron Particle SiC Reinforced Ni Metal Matrix Composite (MMC) Coatings Produced by Electrodeposition ,"*Applied Surface Science*. 258 (2012) 4260-4267.
- [28] Steinbach, J. and Ferkel, H.," Nanostructured Ni- Al₂O₃ Prepared by DC and pulsed DC electroplating, *Scripta Materialia*, "vol. 44 (2001) 1813-1816.
- [29] Kuo, S.-L., Chen, Y.-C., Ger, M.-D., and Hwu, W.-H., "Nano-particles dispersion effect on Ni/ Al₂O₃ composites coatings," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 86 (2004) 5- 10.
- [30] Wang, S.-C. and Wei, W.-C. J., " Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite," *Materials Chemistry and physics*.vol. 78 (2003) 574-580.
- [31] Hovestad A. Janssen L J. "Electroplating of metal matrix composite by codeposition of suspended particles. "Modern aspects of electrochemistry. Springer (2005) 475-532.
- [32] B. R. Tian, Y. F. Cheng." Electrolytic



- nanocomposite coating with functionally graded microstructure," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 666 (2016) 217-226.
- [50] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, and B. Chen, "Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482 (2009) 339-344.
- [51] R. Mousavi, M. Bahrololoom, and F. Deflorian, "Preparation, corrosion, and wear resistance of Ni - Mo/Al composite coating reinforced with Al particles," *Materials & Design*, vol. 110 (2016) 456-465.
- [41] H.-K. Lee, H.-Y. Lee, and J.-M. Jeon, "Codeposition of micro-and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201 (2007) 4711-4717.
- [42] M. Alizadeh, M. Mirak, E. Salahinejad, M. Ghaffari, R. Amini, A. Roosta, "Structural characterization of electro-codeposited Ni - Al₂O₃ - SiC nanocomposite coating," *J. Alloys. Comp* 611 (2014) 161-166.
- [43] Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., Urzo, L. D "A Review of Nanostructural Aspects of Metal Deposition," *Int.J.Electrochem.Sci*, Vol 3 (2008) 356-408.
- [44] Pradhan, A. K., Das, S., "Pulse-reverse Electrodeposition of Cu-SiC Nanocomposite Coating: Effect of Concentration of SiC in the Electrolyte," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 590 (2014) 294-302.
- [45] T. Borkar and S. P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings," *Surface and coatings Technology*, vol. 205 (2011) 4124-4134.
- [46] Y. Yao, and L. Zhang, Preparation, mechanical properties and wear resistance of Ni- W/SiC nanocomposite coatings, *Materials Science and Technology*, vol. 24 (2008) 237-240.
- [47] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nanocomposite coatings," *Materials Letters*, vol. 6 (2007) 67-70.
- [48] Hacıismailoglu and M. Alper, "Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloy films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206 (2011) 1430-1438.
- [49] M. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, and V. Torabinejad, "Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃