

بررسی رفتار خوردگی دما بالای فولاد AISI 304 پوشش داده شده با کامپوزیت $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

فاطمه رحیمی آخوندزاده^۱، هادی ابراهیمی‌فر^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

چکیده

از کاربردهای فولادهای زنگ نزن آستنیتی می‌توان به استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد و لوله‌های بویلر اشاره کرد. محافظت از این فولادها در دماهای بالا امری ضروری می‌باشد. یکی از بهترین روش‌های مؤثر برای افزایش عمر این فولادها در دمای بالا اعمال پوشش‌های سطحی است. در این تحقیق پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ با روش آبرکاری الکتریکی بر روی سطح فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 ایجاد شد. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی در دمای بالا، آزمون‌های اکسیداسیون هم‌دما در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰۰ ساعت و اکسیداسیون سیکلی در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت ۵۰ سیکل انجام بروی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار انجام شد. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جهت تعیین فازها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج نشان داد پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان ۱۵ mA/cm^2 ، pH محلول برابر ۳ و غلظت ۲۵ g.l^{-1} از ذرات ZrO_2 و غلظت ۱۰ g.l^{-1} از ذرات CeO_2 بدون حفره و ترک بود. در آزمون‌های اکسیداسیون هم‌دما و سیکلی نمونه‌های پوشش‌دار به دلیل تشکیل اسپینل‌های NiFe_2O_4 و CoFe_2O_4 افزایش وزن کمتری نسبت به نمونه‌های بدون پوشش از خود نشان دادند. این اسپینل‌ها از نفوذ به سمت بیرون کاتیون کروم جلوگیری کرده و باعث بهبود مقاومت به اکسیداسیون زیرلایه فولادی ۳۰۴ شدند.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۹/۲۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۱۱/۱۵

فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴، پوشش کامپوزیتی Ni-Co- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ، آبرکاری الکتریکی، خوردگی، اکسیداسیون.

واژگان کلیدی

Investigation of high temperature corrosion behavior of AISI 304 steel coated with Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ composite

Fatemeh Rahimi Akhondzadeh¹, Hadi Ebrahimifar^{2*}

¹ M.Sc. Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology

Abstract

Among the applications of austenitic stainless steels, it can be mentioned the application in solid oxide fuel cells and boiler tubes. It is necessary to protect these steels at high temperatures. One of the best effective methods to increase the life of these steels at high temperature is to apply surface coatings. In this research, Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ composite coating was fabricated by electroplating method on the surface of AISI 304 austenitic stainless steel. In order to investigate the high temperature corrosion resistance, isothermal oxidation tests at 800°C for 300 hours and cyclic oxidation at 800°C for 50 cycles were performed on uncoated and coated samples. Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology and X-ray diffraction (XRD) was used to determine the formed phases. The results showed that the formed coating at the current density of 15 mA/cm², pH of 3, and a concentration of 25 g.l⁻¹ of ZrO₂ particles and a concentration of 10 g.l⁻¹ of CeO₂ particles was without holes and cracks. In isothermal and cyclic oxidation tests, the coated samples showed a lower weight gain than the uncoated samples due to the formation of NiFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels. These spinels prevented the outward diffusion of chromium cations from and improved the oxidation resistance of the 304 steel substrate.

Keywords

austenitic stainless steel 304, Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ composite coating, electroplating, corrosion, oxidation

۱- مقدمه

امروزه فولادهای زنگ نزن کاربرد وسیعی در صنعت دارند که کاربرد آنها به وضوح در صنایع اتومبیل سازی، پتروشیمی، لوازم خانگی، صنایع نفت و گاز و ... مشاهده می شود. اساس این فولادها بر پایه Fe-Cr-Ni و Fe-Cr-C است [۱]. کروم عنصر اصلی بهبود دهنده مقاومت به خوردگی در فولادهای زنگ نزن است. فولادهای زنگ نزن به پنج گروه شامل فولادهای ضدزنگ فریتی، آستنیتی، مارتنزیتی، رسوب سختی و دو فازی تقسیم بندی می شوند [۲،۳]. فولاد زنگ نزن ۳۰۴ یکی از پرکاربردترین نوع فولادهای زنگ نزن است که در دسته فولاد زنگ نزن آستنیتی قرار می گیرد [۴]. فولادهای زنگ نزن آستنیتی کاربردهای فراوان در شرایط کاری دما بالا، از جمله در اتصالات پیل های سوختی اکسید جامد و لوله های بویلر دارند. کاربرد در این محل ها، آنها را در معرض سیکل های گرمایی شدیدی قرار می دهد و سطح فولاد تحت این شرایط اکسید می گردد [۵،۶]. بنابراین در شرایط کاری دمای بالا، بر روی سطح فولادهای آستنیتی، فیلم اکسیدی کرومیا که اکسیدی محافظ، هموژن و پیوسته بوده و به زیرلایه فلزی چسبندگی خوبی دارد، تشکیل می شود. درحالی که این لایه در دماهای بالای ۱۰۰۰°C ناپایدار بوده و از زیرلایه محافظت نمی کند. در این شرایط فولاد مقاومت به اکسیداسیون خود را از دست داده و به شدت در معرض اکسیداسیون قرار می گیرد [۷]. یکی از بهترین روش های مؤثر برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون، اعمال پوشش های سطحی است. تا به امروز روش های مختلفی از جمله رسوب بخار فیزیکی، رسوب بخار شیمیایی، آبکاری الکترولس و آبکاری الکتریکی برای ایجاد پوشش های کامپوزیتی استفاده شده است [۸]. پوشش های آلیاژی، فلزی و کامپوزیتی حین اکسیداسیون در دمای بالا به ترکیبات اکسیدی تبدیل می شوند که مقاومت به اکسیداسیون زیرلایه فولادی خود را بهبود می بخشند [۹]. مطالعات زیادی جهت افزایش مقاومت به اکسیداسیون با توجه به افزودن عناصر آلیاژی و پوشش ها صورت گرفته است. پوشش های گوناگونی از جمله Ni-Cr [۱۰]، $\text{Ni-Y}_2\text{O}_3$ [۱۱] و $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ [۱۲] برای بهبود مقاومت به افزایش وزن گزارش شده اند. پوشش دهی به روش الکتریکی یکی از مؤثرترین روش های پوشش دهی کامپوزیتی در حین فرآیند هم رسوبی ذرات فلزی و غیر فلزی هست [۱۳]. در واقع روش آبکاری الکتریکی به علت ایجاد سطح هموارتر، پیوند بهتر بین ذرات و فلز زمینه، سادگی و ارزانی، دمای پایین فرآیند، امکان دستیابی به ساختار نانو و تولید پوشش های با دانسیته بالا و عاری از تخلخل و همچنین سختی بالاتر پوشش در دهه های اخیر به شکل وسیعی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. خواص فیزیکی و مکانیکی ذرات (نوع، شکل و اندازه ذرات) و شرایط آبکاری (دما، pH، نرخ همزدن و ترکیب حمام) از جمله عوامل مؤثر بر خواص تریبولوژیکی و مکانیکی پوشش های کامپوزیتی به شمار می روند [۸]. در حال حاضر پوشش کامپوزیتی زمینه نیکلی یکی از پرکاربردترین

پوشش های کامپوزیتی است که به روش آبکاری الکتریکی ایجاد می شود، به طوری که اغلب پژوهشگران از نیکل به عنوان زمینه پوشش کامپوزیتی استفاده می کنند [۱۴]. در فرآیند آبکاری الکتریکی پوشش های کامپوزیتی زمینه فلزی، ذرات خنثی و یا اکسیدهای سخت (SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , SiC , ZrO_2 ...) که کاملاً در حمام آبکاری معلق هستند همراه با زمینه فلزی رسوب می کنند و بدین ترتیب پوشش هایی با عملکرد مشخصی از ذرات جامد به دست می آیند [۱۵-۱۹]. اکسید زیرکونیوم و اکسید سربیم به علت دارا بودن سختی بالا، هدایت حرارتی پایین و مقاومت به اکسیداسیون کاندید های بسیار مناسبی به عنوان فاز دوم در زمینه فلزی مطرح هستند [۲۰]. با توجه به اینکه تا کنون تحقیقی در مورد ایجاد پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 به روش آبکاری الکتریکی انجام نشده است در این پژوهش این پوشش بر روی فولاد مذکور رسوب داده شد. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و جهت تعیین فازها از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. در پایان جهت بررسی رفتار خوردگی دما بالا، اکسیداسیون همدمای سیکلی در دمای ۸۰۰°C بر روی نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده با کامپوزیت $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ اعمال شد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 304 با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. ابتدا نمونه های فولادی ۳۰۴ با ابعاد $۳\text{ mm} \times ۱۰\text{ mm} \times ۱۰\text{ mm}$ (به عنوان کاتد و ورق نیکل خالص) خلوص بالای ۹۹% (به ابعاد $۲\text{ mm} \times ۲۰\text{ mm} \times ۲۰\text{ mm}$ به عنوان آند برای فرآیند آبکاری تهیه شدند. میله های مسی به طول ۱۱ cm بریده شدند و توسط لچیم به یک طرف زیرلایه متصل و توسط چسب محکم گردیدند. عملیات آماده سازی نمونه ها قبل از آبکاری با توجه به استاندارد ASTM B 254 به این صورت انجام شد که در ابتدا صفحات فولادی با سمباده های شماره ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ و ۲۵۰۰ پولیش شده و عملیات چربی گیری با استفاده از آب و صابون صورت گرفت. نمونه ها پس از شستشو با آب مقطر در محلول استون به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار داده شدند. پس از خروج مجدداً با آب مقطر شسته شدند. در مرحله آخر به منظور فعال سازی سطح در محلول اسید سولفوریک ۱۰% به مدت ۹۰ ثانیه اچ شدند و با آب مقطر تمیز گردیدند. نمونه ها بعد از آماده سازی، به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی بلافاصله در محلول الکترولیت قرار داده شدند.

جدول ۲ ترکیب شیمیایی حمام و شرایط آبکاری جهت پوشش دهی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ روی زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴ را نشان می دهد. برای بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر حمام از نتایج تحقیقات مشابه انجام شده در این زمینه استفاده شد

از یک نمونه پوشش دار و یک نمونه بدون پوشش استفاده شد. نمونه‌ها تحت ۵۰ سیکل قرار گرفتند. هر سیکل شامل حرارت‌دهی در کوره در دمای ۸۰۰ °C به مدت یک ساعت و ۱۵ دقیقه خنک شدن در هوای آزاد بود. بعد از انجام تست اکسیداسیون سیکلی، وزن نمونه‌ها توسط ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم بر حسب mg.cm^{-2} محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

شکل ۱ تصویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ را نشان می‌دهد. مطابق شکل سطح پوشش یکنواخت بوده و هیچگونه تخلخل یا آگلومرای دیده نمی‌شود. همانگونه که مشاهده می‌شود در سطح پوشش ایجاد شده هیچگونه حفره و ترکی وجود ندارد. وجود هرگونه حفره و تخلخل و ترک چسبندگی پوشش را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، تخلخل‌ها و ترک‌ها این امکان را فراهم می‌کنند که اجزاء خوردنده از این مسیرها عبور کنند و به زیرلایه فولادی برسند و باعث تخریب زیرلایه شوند. زمینه پوشش شامل فازهای فلزی نیکل و کبالت است و ذرات اکسید سربیم و اکسید زیرکونیوم در آن پراکنده شده است.

شکل ۲ سطح آنالیز شده و آنالیز عنصری میکروسکوپ الکترون روبشی از پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ایجاد شده را نمایش می‌دهد. آنالیز عنصری پوشش، عناصر Ni، Co، Ce، Zr و O را نشان می‌دهد.

شکل ۳ آنالیز XRD پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل دیده می‌شود پوشش حاوی فازهای Ni، Co، CeO₂ و ZrO₂ می‌باشد.

جدول ۱: آنالیز عنصری فولاد زنگ نزن AISI 304

Element	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Fe
Wt. %	0.11	18.5	8.44	1.25	0.45	0.02	0.03	balance

جدول ۲: ترکیب شیمیایی و شرایط حمام الکتریکی برای ایجاد پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ روی فولاد زنگ نزن AISI 304

Coating mixtures		Electrodeposition parameters/materials	
NiSO ₄ .6H ₂ O	300.00 g/L	Current density	15 mA.cm ⁻²
NiCl ₂ .6H ₂ O	40.00 g/L	pH	3
H ₃ BO ₃	30.00 g/L	Plating time	20 min
CoSO ₄ .7H ₂ O	6.00 g/L	Plating temperature	55 °C
CeO ₂	10.00 g/L	Cathode	AISI 304 stainless steel
ZrO ₂	25.00 g/L	Anode	Nickel plate

[۲۱-۲۳]. در این عملیات ابتدا اجزا حمام به تفکیک، توسط ترازوی دیجیتالی مدل GF-300 وزن شد و سپس با افزودن آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید. در مرحله بعد محلول الکترولیت درون دستگاه آلتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. به منظور هم‌زدن و مخلوط شدن بهتر مواد از همزن مغناطیسی مدل ALFA-HS860 استفاده گردید. برای تولید جریان برق از منبع تغذیه مدل PROVA 8000 استفاده شد. تنظیم pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک و یا سدیم هیدروکسید صورت گرفت و جهت کنترل آن از pH متر مدل AZ 8686 استفاده شد.

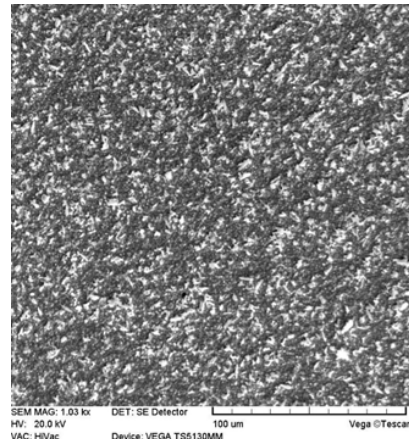
بعد از انجام عملیات الکتریکی نمونه‌ها با آب مقطر شسته شدند و در پایان نمونه‌ها با استفاده از خشک‌کن خشک شدند. به منظور بررسی و آنالیز میکروساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل 5130MM VEGA TSCAN مجهز به آنالیز EDS استفاده شد. در بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط دستگاه SEM از ولتاژ ۲۰ KV استفاده شد. شناسایی فازهای موجود بر روی سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس نوع Philips با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.1542 \text{ nm}$) صورت گرفت. الگوهای XRD بدست آمده از نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار X-Pert مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

برای انجام تست اکسیداسیون هم‌دما از ۱۳ نمونه پوشش‌دار و ۱۳ نمونه بدون پوشش استفاده شد. نمونه‌ها به ترتیب به مدت ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۵، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ ساعت در دمای ۸۰۰ °C تحت اکسیداسیون در هوای ساکن قرار گرفتند. بعد از انجام تست، وزن نمونه‌ها توسط ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم بر حسب mg.cm^{-2} محاسبه شد. برای انجام تست اکسیداسیون سیکلی

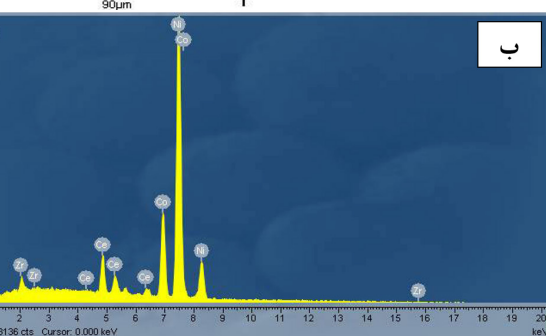
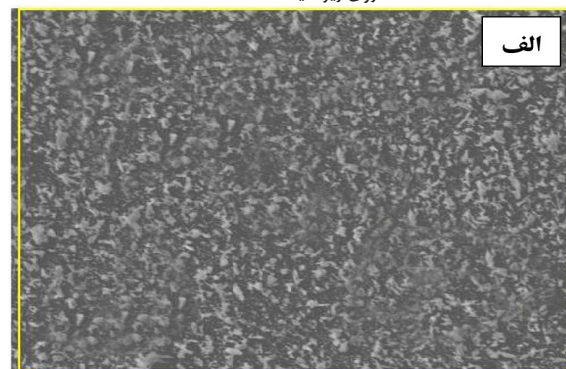
۳-۲- بررسی رفتار اکسیداسیون همدم

شکل ۴ مقایسه بین منحنی افزایش وزن نمونه‌های پوشش داده شده و نمونه‌های بدون پوشش را به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون همدم در دمای 800°C نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در تمامی زمان‌ها افزایش وزن نمونه‌های پوشش داده شده کمتر از نمونه‌های بدون پوشش است که این نشان دهنده بهبود مقاومت به اکسیداسیون توسط لایه پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ است.

مقایسه رفتار اکسیداسیون همدم برای پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ و فولاد زنگ نزن آستنیتی AISI 304 در دمای 800°C و به مدت ۳۰۰ ساعت نشان می‌دهد که با گذشت زمان نمونه‌های بدون پوشش افزایش وزن بیشتری نسبت به نمونه‌های



شکل ۱: مورفولوژی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده بر روی زیر لایه AISI 304



شکل ۲: سطح آنالیز شده (الف) و آنالیز EDX از سطح انتخاب شده (ب)

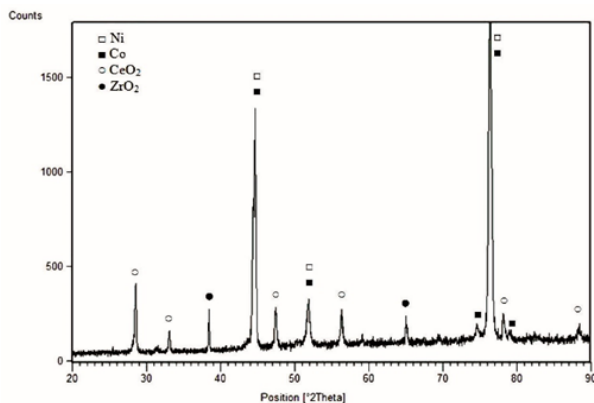
پوشش‌دار از خود نشان می‌دهند.

همانطور که مشاهده می‌شود، کرومیا نتوانسته است زیر لایه را در برابر اکسیداسیون محافظت نماید و زیر لایه افزایش وزن بیشتری را در محیط اکسیداسیون کسب کرده است. بعد از مدت زمان ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون، افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش $2/1688 \text{ mg.cm}^{-2}$ است. افزایش وزن نمونه‌های پوشش‌دار کمتر از نمونه‌های بدون پوشش است. همانطور که مشاهده می‌شود، وزن این نمونه‌ها در ابتدا با افزایش زمان اکسیداسیون به شدت افزایش پیدا کرده و سپس افزایش وزن با نرخ کمتری ادامه می‌یابد. بعد از مدت زمان ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون، افزایش وزن نمونه‌های پوشش داده شده $0/988 \text{ mg.cm}^{-2}$ است.

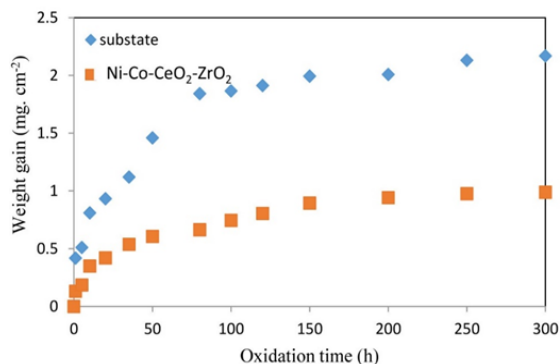
شکل ۵ منحنی مربع افزایش وزن پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ و زیر لایه را به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون همدم در دمای 800°C نشان می‌دهد. مربع افزایش وزن بر واحد سطح شامل دو مرحله است که در این دو مرحله مربع افزایش وزن به صورت خطی با افزایش زمان اکسیداسیون افزایش پیدا می‌کند. قانون اکسیداسیون در معادله (۱) نشان داده شده است [۲۴].

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^n = K_p t \quad (1)$$

در معادله (۱)، ΔW (mg) افزایش وزن، A (cm^2) سطح مقطع، t (s) زمان اکسیداسیون و K_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$) ثابت نرخ اکسیداسیون سهمی



شکل ۳: آنالیز XRD پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ رسوب داده شده بر روی زیر لایه AISI 304



شکل ۴: مقایسه مقاومت به اکسیداسیون آلیاژ پایه و پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون همدم در دمای 800°C

کروم رشد می‌کند. این لایه اکسیدی می‌تواند شامل مقدار زیادی آهن، نیکل و منگنز باشد [۲۶].

اکسیداسیون کروم از نظر اصولی فرآیند ساده‌ای است زیرا یک تک لایه Cr_2O_3 تشکیل می‌گردد. با این وجود در بعضی شرایط، برخی پیچیدگی‌ها به وجود می‌آید که هم برای اکسیداسیون کروم و هم اکسیداسیون بسیاری از آلیاژهای مهم مهندسی که برای مقاومت در برابر این پدیده متکی به لایه محافظ Cr_2O_3 هستند، اهمیت دارند. نازک شدن پوسته تا تبخیر Cr_2O_3 و شبکه‌ای شدن پوسته در نتیجه تنش‌های فشاری از موارد مهم قابل توجه است [۲۵]. اکسید کروم نوع p است که با نفوذ کاتیون‌های کروم به سمت خارج رشد می‌کند. در طی اکسیداسیون‌های طولانی‌مدت و یا اکسیداسیون‌های دمایی بالا، جاهای خالی کاتیونی به سمت داخل حرکت کرده و با تجمع در منطقه فصل مشترک اکسید-فلز باعث ایجاد حفره و تخلخل در این منطقه می‌شود و چسبندگی پوسته به زمینه را کاهش می‌دهد [۲۷].

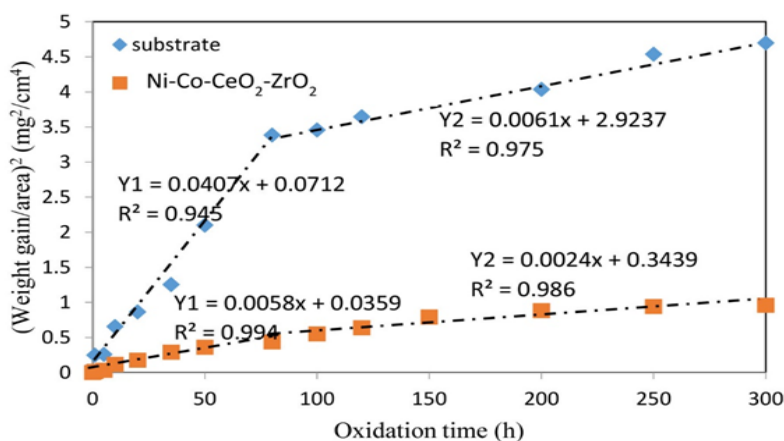
منگنز به منظور شکل‌گیری لایه اکسیدی غنی از منگنز از داخل آلیاژ به سطح نفوذ می‌کند. بر طبق تئوری اکسیداسیون واگنر نرخ اکسیداسیون به وسیله نفوذ کاتیون‌های عبوری از فیلم اکسیدی کنترل می‌شود. نفوذ به بیرون یون‌های منگنز سریعتر از نفوذ به بیرون یون‌های کروم است. بنابراین یون‌های منگنز در لایه اکسیدی باعث افزایش نرخ اکسیداسیون می‌شوند [۲۸]. در مطالعه حاضر زیرلایه شامل ۱/۲۵ %Wt منگنز است. منگنز در مقایسه با کروم، با سرعت بیشتری به سمت سطح نفوذ کرده است. بنابراین انتظار می‌رود که در لایه اکسیدی علاوه بر کروم، منگنز نیز حضور داشته باشد. منگنز علی‌رغم مقدار کم آن (۱/۲۵ %Wt) در آلیاژ، نفوذ به بیرون بیشتری نسبت به کروم دارد. این عامل منجر به نرخ اکسیداسیون بیشتر آلیاژ پایه گردید. این موضوع در سایر تحقیقات نیز مشاهده گردید [۲۹] و [۳۰].

شکل ۶ مورفولوژی سطح آلیاژ پایه را بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای $800^\circ C$ در دو بزرگنمایی $1000\times$ (شکل ۶-الف) و بزرگنمایی

است و شیب نمودار خطی برابر با مقدار K_p است و n توان اکسیداسیون است. ثابت نرخ اکسیداسیون سهمی یک خاصیت ذاتی در آلیاژهای مقاوم در برابر اکسیداسیون است و به صورت متداول برای اندازه‌گیری مقاومت به اکسیداسیون استفاده می‌شود. مقدار K_p محاسبه شده برای نمونه‌های بدون پوشش در مرحله اول اکسیداسیون برابر $1/653 \times 10^{-12} g^2.cm^{-4} s^{-1}$ و در مرحله دوم برابر $1/178 \times 10^{-11} g^2.cm^{-4} s^{-1}$ است. مقدار K_p بدست آمده برای نمونه‌های پوشش‌دار در مرحله اول برابر $1/534 \times 10^{-12} g^2.cm^{-4} s^{-1}$ است که در مقایسه با مقدار K_p نمونه‌های بدون پوشش کمتر است. همچنین در مرحله دوم مقدار K_p برابر با $6/758 \times 10^{-13} g^2.cm^{-4} s^{-1}$ است که این مقدار نیز نسبت به مقدار K_p مرحله دوم زیرلایه کمتر می‌باشد و نشان می‌دهد که در این مرحله پوشش با سرعت کمتری اکسید می‌شود.

منحنی افزایش وزن زیرلایه بدون پوشش که به مدت ۳۰۰ ساعت در دمای $800^\circ C$ تحت اکسیداسیون همدمای قرار گرفته شده است دارای دو مرحله است. مرحله اول آن دارای سرعت بیشتری نسبت به مرحله دوم می‌باشد که دلیل آن عدم وجود لایه‌ای محافظ بر روی سطح است که موجب افزایش نرخ اکسیداسیون در مرحله اول می‌شود. در ادامه فرآیند اکسیداسیون، لایه اکسیدی رشد می‌کند و با گذشت زمان نرخ اکسیداسیون به دلیل تشکیل پوسته Cr_2O_3 کاهش می‌یابد. هنگامی که فولاد زنگ نزن کروم دار در معرض اتمسفر اکسید کننده قرار می‌گیرد کروم به صورت انتخابی اکسید شده و پوسته مقاوم Cr_2O_3 را تشکیل می‌دهد ولی در دماهای بالاتر و با گذشت زمان، این پوسته‌ی مقاوم تبخیر شده و گونه‌های فراری مانند CrO_3 ایجاد می‌شود و سطح فولاد در معرض عناصر خوردنده‌ای مثل اکسیژن قرار می‌گیرد [۲۵].

میزان کروم موجود در آلیاژها در شکل‌گیری لایه محافظ و چسبندگی برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون مؤثر است. لایه اکسیدی غنی از کروم از نفوذ به بیرون عناصر آلیاژی دیگر و نفوذ به داخل ناخالصی‌های گازی جلوگیری می‌کند. نفوذ به بیرون کاتیون کروم از بین مرزخانه‌ها سریعتر از نفوذ آنیون اکسیژن به داخل است. از این رو لایه اکسیدی



شکل ۵: منحنی مربع افزایش وزن نمونه پوشش داده شده با پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ و زیرلایه به عنوان تابعی از زمان اکسیداسیون همدمای در دمای ۸۰۰ °C

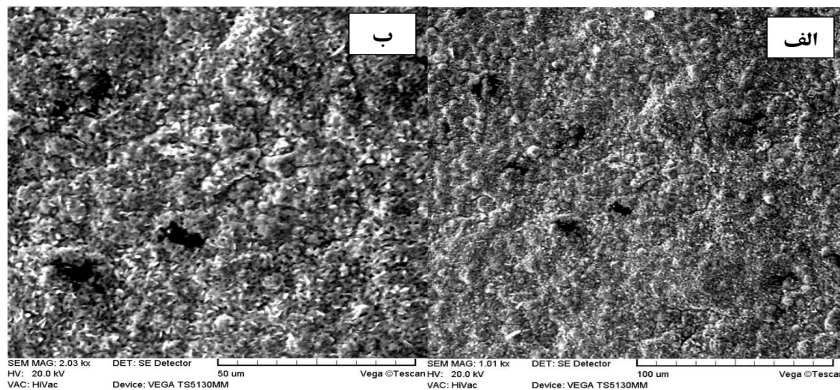
بیشتر پوشش‌های کامپوزیتی بر کاهش ضخامت لایه اکسیدی Cr_2O_3 ناشی از حضور ذرات اکسید عناصر راکتیو سربیم و زیرکونیوم می‌باشد.

اثر اکسید عناصر راکتیو بر روی کاهش رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 با توجه به اثر این عناصر بر روی افزایش مقاومت به اکسیداسیون فولادها، در زمینه پوشش‌های فلزی بسیار موثر است [۳۴]. در بین مکانیزم‌های مختلف پیشنهاد شده برای نشان دادن اثر عناصر راکتیو، مکانیزم کاهش نرخ رشد پوسته اکسیدی در حال حاضر به عنوان مفیدترین اثر پذیرفته شده است. آزمون‌های اکسیداسیون انجام شده در این زمینه نشان داده‌اند که نفوذ یون‌های کروم به سمت خارج مکانیزم شایع برای تشکیل لایه Cr_2O_3 در فولادهای زنگ نزن فریتی است. افزایش عناصر راکتیو به لایه Cr_2O_3 نفوذ اجزاء یونی از آلیاژ زیرلایه را کاهش می‌دهد و نفوذ یون‌های اکسیژن به عنوان تنها مکانیزم انتقال رایج باقی می‌ماند. این تغییر مکانیزم به دلیل جدایش یون‌های عناصر راکتیو و یا ذرات فاز ثانویه در مرزخانه‌های Cr_2O_3 اتفاق می‌افتد. جلوگیری از نفوذ کاتیون‌ها، نرخ رشد لایه Cr_2O_3 را کاهش داده و چسبندگی آن به زیرلایه را افزایش می‌دهد. افزایش چسبندگی لایه اکسیدی به زیرلایه به دلیل جلوگیری از تشکیل و به هم پیوستن جاهای خالی در فصل مشترک فلز/اکسید می‌باشد. زیرا تشکیل حفره در فصل مشترک فلز/اکسید و به هم پیوستن آن‌ها در این فصل مشترک ناشی از انتقال یون‌های فلزی از آلیاژ به سمت خارج می‌باشد [۳۲].

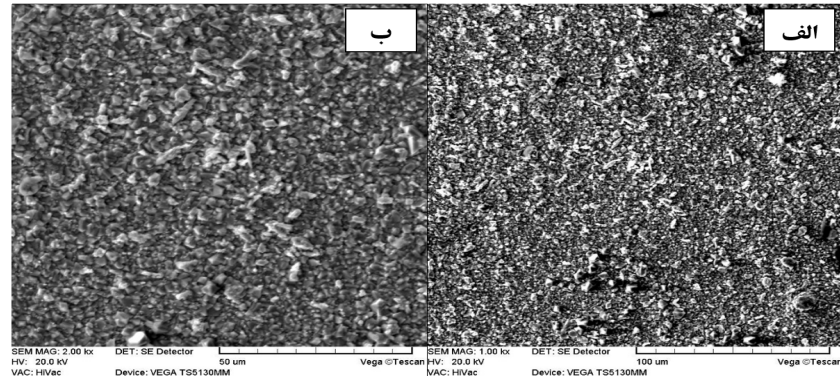
۲۰۰۰ (شکل ۶-ب) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، روی سطح نمونه‌ها یک سری حفره و ترک وجود دارد. پوسته شدن و ترک خوردن لایه اکسیدی در اثر اعمال تنش‌های حرارتی باعث ناپیوستگی و کم شدن چسبندگی و در نتیجه کنده شدن و ریزش موضعی می‌شود. مساله چسبندگی پوسته اکسیدی به فلز پایه اهمیت زیادی دارد بخصوص اگر تغییرات درجه حرارت اتفاق بیفتد احتمال جدایش موضعی پوسته با چسبندگی ضعیف وجود دارد. این امر باعث می‌شود که سطح جدیدی از زیرلایه در معرض اکسیداسیون قرار گیرد و زیرلایه با سرعت بیشتری خورده شود [۲۵].

برای نمونه‌های پوشش داده شده دو مرحله سینتیک اکسیداسیون متفاوت مشاهده می‌شود. یک مرحله اکسیداسیون با نرخ بالاست که شامل ۱۰۰ ساعت اول زمان اکسیداسیون است و مربوط به اکسیداسیون پوشش است. زیرا طبق مطالعات صورت گرفته به وسیله Zhang و همکارانش [۳۱] اکسیداسیون کبالت در طول ۱۰۰ ساعت اول اکسیداسیون در دمای 800°C به طور کامل و به سرعت اتفاق می‌افتد. مرحله بعدی که اکسیداسیون با نرخ کمتری است مرتبط با اکسیداسیون آلیاژ زیرلایه است.

دقت در سینتیک اکسیداسیون حاکی از این می‌باشد که پوشش‌های محافظ $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ از نفوذ کروم به سمت خارج و نفوذ اکسیژن به سمت داخل فولاد جلوگیری کرده و به همین دلیل نرخ رشد لایه اکسیدی Cr_2O_3 را کاهش داده است. این موضوع در پژوهش‌های گذشته نیز مشاهده شده است [۳۲ و ۳۳]. البته تاثیر



شکل ۶: تصویر SEM از سطح آلیاژ پایه بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون همدمای 800°C (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ و (ب) بزرگنمایی ۲۰۰۰



شکل ۷: تصویر SEM از سطح پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون همدمای 800°C ، (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ و (ب) بزرگنمایی ۲۰۰۰

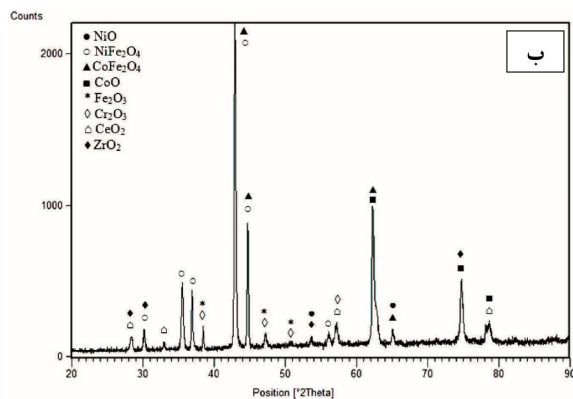
اسپینل های NiFe_2O_4 و CoFe_2O_4 در پوشش کامپوزیتی Ni- $\text{Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ از نفوذ به سمت بیرون کاتیون کروم جلوگیری کرده و همچنین باعث بهبود چسبندگی پوشش کامپوزیتی به زیرلایه می‌گردد [۹ و ۳۸]. تشکیل اسپینل های تشکیل اسپینل های Ni- Fe_2O_4 و CoFe_2O_4 ناشی از نفوذ به سمت بیرون کاتیون های آهن و نفوذ به سمت داخل کاتیون های کبالت و نیکل است. همزمان انیون های اکسیژن نفوذ به سمت داخل دارند. با توجه به بالا بودن دما و گذشتن از سد انرژی لازم برای تشکیل اسپینل های NiFe_2O_4 و CoFe_2O_4 ، کاتیونهای نیکل و آهن با انیون های اکسیژن واکنش داده و اسپینل NiFe_2O_4 تشکیل خواهد شد و با واکنش کاتیون های کبالت و آهن و انیون اکسیژن اسپینل CoFe_2O_4 تشکیل خواهد شد.

این موضوع در سایر پژوهش ها نیز مشاهده شد [۳۲ و ۳۳]. نفوذ انیون اکسیژن از طریق پوشش، مکانیسم نفوذی غالب در طول فرآیند اکسیداسیون است. ذرات پراکنده ZrO_2 و CeO_2 در زمینه Ni-Co باعث کاهش سطح مؤثر آلیاژ Ni-Co که در تماس با اکسیژن محیط است، می‌شوند. بنابراین باعث می‌شوند که افزایش وزن پوشش کامپوزیتی به طور قابل توجهی کمتر شود. از طرفی، فازهای جدید مانند NiO و CoO از نفوذ انیون اکسیژن به داخل جلوگیری می‌کنند و یکی از عوامل مهم برای رسیدن به پوشش کامپوزیتی با مقاومت به اکسیداسیون بالا می‌باشد [۳۹].

تشکیل اسپینل های محافظ NiFe_2O_4 و CoFe_2O_4 در نمونه‌های پوشش داده شده باعث کاهش اکسید شدن کروم شد. کاهش شدت پیک اکسید کروم در نمونه های پوشش داده شده نسبت به نمونه های بدون پوشش موید این مطلب می باشد. لایه پوشش کامپوزیتی Ni- $\text{Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ با محدود کردن نفوذ به بیرون کاتیون کروم و نفوذ به داخل انیون اکسیژن باعث کاهش رشد لایه اکسیدی کرومیا شد.

۳-۳- بررسی رفتار اکسیداسیون سیکلی

شکل ۹ مقایسه منحنی تغییرات وزن نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش را به عنوان تابعی از تعداد سیکل نشان می‌دهد. در تمامی سیکل‌ها نمونه‌های پوشش دار نسبت به نمونه‌های بدون پوشش

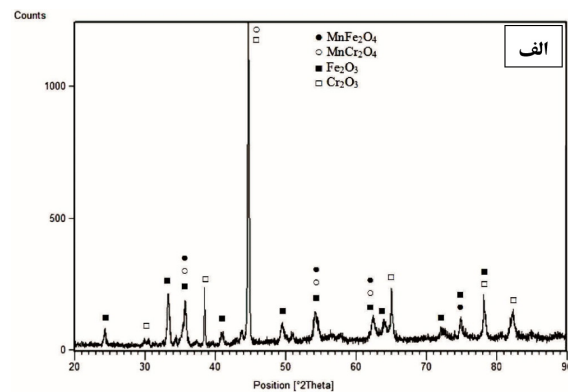


شکل ۸: آنالیز XRD (الف) نمونه بدون پوشش و (ب) نمونه پوشش داده شده با پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون همدم در دمای ۸۰۰ °C

شکل ۷ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ را بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ °C در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ (شکل ۷-الف) و بزرگنمایی ۲۰۰۰ (شکل ۷-ب) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل دیده می‌شود که اکسید تشکیل شده روی سطح پوشش به زیرلایه چسبندگی خوبی دارد و از سطح جدا نشده است، همچنین سطح اکسید یکنواخت است. همچنین هیچگونه ترک و حفره‌ای در سطح مشاهده نمی‌شود که این موضوع نمایانگر این است که پوشش تحت شرایط اکسیداسیون دچار تخریب نشده و از زیرلایه به خوبی محافظت می‌کند.

شکل ۸ آنالیز XRD زیر لایه بدون پوشش (شکل ۸-الف) و نمونه پوشش داده شده (شکل ۸-ب) را بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای ۸۰۰ °C نشان می‌دهد. با توجه به آنالیز XRD مربوط به اکسیداسیون آلیاژ پایه (شکل ۸-الف) فاز MnCr_2O_4 دیده شد. تشکیل این فاز ناشی از نفوذ به سمت بیرون کاتیون های کروم و منگنز است. تشکیل این فاز در سایر تحقیقات نیز مشاهده شده است [۲۱ و ۲۲]. در آنالیز XRD نمونه بدون پوشش فاز Fe_2O_3 نیز شناسایی شد. علت غنی شدن سطح از اکسید آهن را باید در وجود مسیرهای آزاد برای جابجایی یون های آهن و رسیدن آن‌ها به سطح و اکسید شدن آن‌ها دانست [۳۵]. گزارش شده است که در اکسیداسیون فولادهای با محتوای بالاتر از ۱۳ %Wt کروم فازهای تشکیل شده شامل Cr_2O_3 همراه با لایه بیرونی Fe_2O_3 است [۳۶].

شکل ۸-ب آنالیز XRD پوشش کامپوزیتی Ni-Co-CeO₂-ZrO₂ را بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون همدم در دمای ۸۰۰ °C نشان می‌دهد. آنالیز XRD حاصله از سطح پوشش بعد از اکسیداسیون نشان می‌دهد که فازهای تشکیل شده روی سطح فولاد شامل NiO و NiFe_2O_4 ، CoFe_2O_4 ، CoO ، Fe_2O_3 ، Cr_2O_3 ، CeO_2 و ZrO_2 هستند. حضور پیک های NiO و CoO در الگوی XRD نشان می‌دهد که زیرلایه به خوبی توسط پوشش کامپوزیتی محافظت می‌شود زیرا در حضور این فازها تشکیل اکسید آهن و کروم محدود شده و کمتر بودن شدت این فازها در آنالیز XRD نمونه های پوشش دار نسبت به نمونه بدون پوشش تایید کننده این موضوع می باشد [۳۷]. تشکیل



بدون پوشش در برخی از قسمت ها دچار ترک و تورق شده است شکل ۱۱ تصویر SEM از سطح نمونه پوشش داده شده را بعد از ۵۰ سیکل در دمای 800°C در بزرگنمایی ۱۰۰۰ (شکل ۱۰-الف) و ۲۰۰۰ (شکل ۱۰-ب) نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که هیچگونه ترکی در سطح پوشش وجود ندارد.

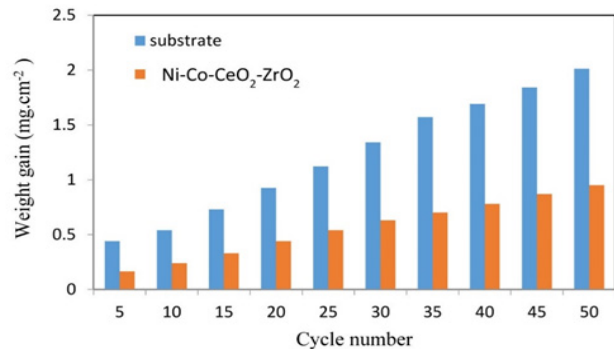
کاهش نرخ نفوذ یونها توسط لایه پوشش موجب کاهش وزن کمتر این نمونه ها در مقایسه با نمونه های بدون پوشش شد. همچنین در طول اکسیداسیون سیکلی نمونه های بدون پوشش (شکل ۱۰) در برخی از قسمت ها دچار تورق شدند، در حالی که نمونه های پوشش داده شده مقاومت خوبی در برابر تورق و ترک خوردن از خود نشان دادند (شکل ۱۱). عدم وجود ترک در نمونه های پوشش دار به دلیل تطابق ضریب انبساط حرارتی زیر لایه و پوشش است [۲۱ و ۲۲]. پوسته ترک خورده مسیرهای نفوذی را برای حرکت کاتیون ها و آنیون ها را به سمت داخل و خارج فراهم می کند و از طریق مهاجرت آسان یون ها، لایه اکسیدی با نرخ بیشتری رشد می کند.

۴- نتیجه گیری

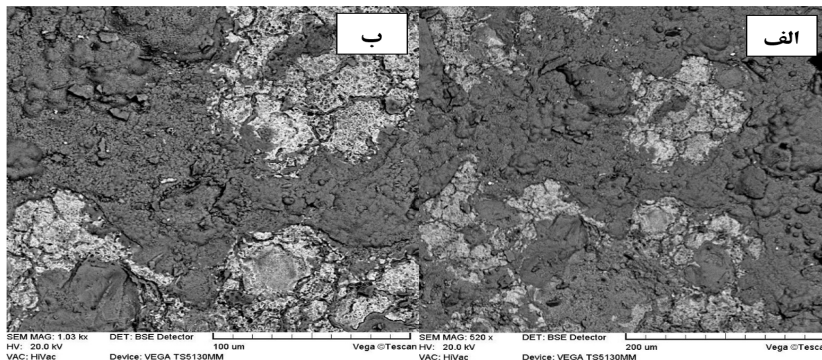
در این پژوهش پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ با استفاده از روش آبرکاری الکتریکی جریان مستقیم بر روی فولاد زنگ نزن AISI 304 ایجاد شد و نتایج زیر حاصل شد:
۱- با توجه به آنالیز XRD و نتایج SEM پوشش ایجاد شده در

افزایش وزن کمتری دارند. افزایش وزن کمتر نمونه‌های پوشش داده شده و عدم وجود ترک در پوشش نشان‌دهنده مقاومت بیشتر پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ در برابر تنش‌های حرارتی است. افزایش وزن برای نمونه‌های بدون پوشش بعد از ۵۰ سیکل $1/7861 \text{ mg.cm}^{-2}$ است و برای نمونه های پوشش داده شده $0/872 \text{ mg.cm}^{-2}$ است. نتایج حاصله بیانگر این است که پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ مقاومت خوبی در برابر اکسیداسیون دما بالا از خود نشان می‌دهد و باعث افزایش مقاومت به اکسیداسیون فولاد زنگ‌نزن آستنییتی AISI 304 می‌شود.

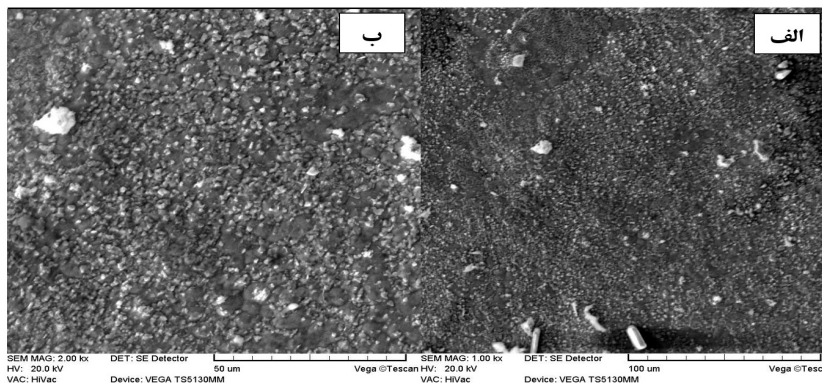
شکل ۱۰ مورفولوژی سطح نمونه بدون پوشش را بعد از ۵۰ سیکل در دمای 800°C در بزرگنمایی ۵۲۰ (شکل ۱۰-الف) و ۱۰۰۰ (شکل ۱۰-ب) نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود سطح زیرلایه



شکل ۹: مقایسه افزایش وزن زیرلایه و نمونه پوشش داده شده با $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ به عنوان تابعی از تعداد سیکل در دمای 800°C



شکل ۱۰: تصویر SEM از سطح آلیاژ پایه بعد از ۵۰ سیکل اکسیداسیون سیکلی در دمای 800°C (الف) بزرگنمایی ۵۲۰ و (ب) بزرگنمایی ۱۰۰۰



شکل ۱۱: تصویر SEM از سطح پوشش $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ بعد از ۵۰ سیکل تحت اکسیداسیون سیکلی در دمای 800°C (الف) بزرگنمایی ۱۰۰۰ و (ب) بزرگنمایی ۲۰۰۰

۵- مراجع

- [1] R. Singh, "Applied Welding Engineering: Process, Codes, and Standards", Elsevier, (2011).
- [2] ASM, "Metals hand book, properties and selection: nonferrous alloy and special purpose material", ninth edition, Vol. 2, 652-1983.
- [3] F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cuffe, C. Issartel, and S. Perrier, "The influence of implanted yttrium on the cyclic oxidation behavior of 304 stainless steel", Applied surface Science, vol.252, (2006), 3697-3706.
- [4] M. zandrahimi, J. Vatandoost, and H. Ebrahimifar, "Al, Si, and Al-Si coatings to improve the high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel", Oxidation of Metals, vol.76, (2011), 347-358.
- [5] Z.H. Bi, j. H. Zhu, and J. L. Batey, "CoFe₂O₄ spinel protection coating thermally converted from the electroplated Co-Fe alloy for solid oxide fuel cell interconnect application", Journal of Power Sources, Vol.195, (2010), 3605-3611.
- [6] J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R. S. Gemmen, and X. Liu, "Pulse plating of Mn-Co alloys for SOFC interconnected applications", Electrochimica Acta, Vol.54, (2008), 793-800.
- [7] S. Sharafi, and M.R. Farhang, "Effect of aluminizing on surface microstructure of an HH309 stainless steel", Surface & Coating Technology, Vol.200, (2006), 5048-5051.
- [8] L.Chen, L. Wang, L. Zeng, and J. Zhang, "effect of surfactant on the electrodeposition and wear resistance of Ni-Al₂O₃ Composite Coatings", Materials Science and Engineering, Vol.434, (2006), 319-325.
- [9] S. Geng, Y. Li, Z. Ma, L. Wang, L. Li, and F. Wang, "Evaluation of electrodeposited Fe-Ni alloy on ferritic stainless steel solid oxide fuel cell interconnect", Journal of Power Sources, Vol.195, (2010), 3256-3260.
- [10] Y. Zhang, X. Peng, and F. Wang, "Development and oxidation at 800 °C of a novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite film", Materials Letters, Vol.58, (2004), 1134-1138.
- [11] Y.B. Zhou, J.F. Sun, S.C. Wang, and H.J. Zhang, "Oxidation of an electrodeposited Ni-Y₂O₃ composite film", Corrosion Science, Vol.63, (2012), 351-357.
- [12] X. Peng, D. Ping, T. Li, , and W. Wu, "oxidation behavior of a Ni-La₂O₃ codeposited film on nickel", The Electrochemical Society, Vol.145, no.2, (1998), 389-398.
- [13] F. Hou, W. Wang, and H. Guo, "Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings", Applied Surface Science, Vol.252, (2006), 3812-3817.
- [14] M. Alizadeh, M. Mirak, E. Salahinejad, M. Ghaffari, R. Amini, and A. Roosta, "Structural characterization of electro-codeposited Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings", Journal of Alloys and Compounds, Vol.611, (2014), 161-166.
- [15] L. Benea, "Electrodeposition and tribocorrosion behaviour of ZrO₂-Ni composite coatings", J. Appl. Electrochem, Vol.39, (2009), 1671-1681.

دانسیتته جریان 15 mA.cm^2 ، pH برابر ۳ و غلظت 25 g.l^{-1} از ذرات ZrO_2 و غلظت 10 g.l^{-1} از ذرات CeO_2 عاری از هر گونه ترک و تورق بود و پوشش چسبندگی خوبی بر روی زیر لایه داشت.

۲- مقادیر کمتر افزایش وزن در طی آزمایش اکسیداسیون همدمما، برای نمونه‌های با پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ نسبت به نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده مقاومت به اکسیداسیون بیشتر نمونه‌های با پوشش است. بعد از ۳۰۰ ساعت اکسیداسیون همدمما در دمای 800°C افزایش وزن نمونه‌های با پوشش 0.988 mg.cm^{-2} و افزایش وزن نمونه‌های بدون پوشش $2.1688 \text{ mg.cm}^{-2}$ بود.

۳- ثابت نرخ اکسیداسیون همدمما برای نمونه‌های با پوشش تا ۸۰ ساعت اولیه اکسیداسیون $1.534 \times 10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ و در محدوده ۸۰ تا ۳۰۰ ساعت $1.653 \times 10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ و برای نمونه‌های بدون پوشش تا ۸۰ ساعت اولیه اکسیداسیون $1.178 \times 10^{-11} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ و در محدوده ۸۰ تا ۳۰۰ ساعت $6.758 \times 10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ بود. کمتر بودن ثابت اکسیداسیون نمونه‌های پوشش دار نسبت به نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون بود.

۴- تشکیل اسپینل‌های NiFe_2O_4 و CoFe_2O_4 و همچنین حضور ذرات CeO_2 و ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-Co-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ با کاهش نرخ نفوذ به سمت بیرون کاتیون کروم و نفوذ به سمت داخل آنیون اکسیژن باعث کاهش رشد لایه اکسیدی کرومیا و بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون شد.

تشکر و قدردانی: جا دارد از استاد فقیدم جناب آقای پروفیسور مرتضی زند رحیمی که دانش خود را در طول این تحقیق با من در میان گذاشتند، کمال تشکر را داشته باشم. راهنمایی و کمک او به طور قابل توجهی به من کمک کرد تا به یک حلال مستقل مسائل تبدیل شوم. یادش همیشه با من خواهد بود و صمیمانه به خانواده محترمش تسلیت می‌گوییم.

- [16] R.F. Da Costa Pereira, E.S.D. de Oliveira, D.L.A.E. Silva, A. Souza Ribeiro, O.O. de Araújo Filho, M.A.G. de Andrade e Lima, and S.L. Urtiga Filho, "Influence of composite nano-coating of Ni-Co-SiC obtained by electrodeposition on the corrosion resistance of API 5L X80 Steel", *Mater. Sci. Forum*, Vol.899, (2017), 317-322.
- [17] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, and K. Vathsala, "Electrochemical studies on Zn/nano-CeO₂ electrodeposited composite coatings", *Surf. Coat. Technol.*, Vol.208, (2012), 64-72.
- [18] S. Ghaziof, P.A. Kilmartin, and W. Gao, "Electrochemical studies of sol-enhanced Zn-Ni-Al₂O₃ composite and Zn-Ni alloy coatings", *J. Electroanal. Chem.*, Vol.755, (2015), 63-70.
- [19] A.P.I. Popoola, V.S. Aigbodion, and O.S.I. Fayomi, "Surface characterization, mechanical properties and corrosion behaviour of ternary based Zn-ZnO-SiO₂ composite coating of mild steel", *J. Alloys Compd.*, Vol.654, (2016), 561-566.
- [20] W.H. Safranek, et.al, "The properties of electrodeposited metals and alloys", *A Handbook*, Elsevier Publication, (1974), 82-86.
- [21] F. Saeidpour, M. Zandrahimi, and H. Ebrahimifar, "Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electrodeposited on ferritic stainless steel interconnect" *Corrosion Science*, Vol.153, (2019), 200-212.
- [22] A. Mosavi and H. Ebrahimifar, "Investigation of oxidation and electrical behavior of AISI 430 steel coated with Mn-Co-CeO₂ composite, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45(4), (2020), 3145-3162.
- [23] H. Shahbaznejadr and H. Ebrahimifar "A study on the oxidation and electrical behavior of crofer 22 APU solid oxide fuel cell interconnects with Ni-Co-CeO₂ composite coating", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, (2021), 7550-7566.
- [24] V. Sreedhar, R. Mitra, J. Das, and S.K. Roy, "Influence of superficial CeO₂ coating on high temperature oxidation of Ti-6Al-4V", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.519, (2012), 106-111.
- [25] H. G. Simms, "Oxidation behavior of austenitic stainless steels at high temperature plant", *The University of Birmingham*, (2011).
- [26] H. Ebrahimifar, and M. Zandrahimi, "Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol.206(1), (2011), 75-81.
- [27] P. Jian, L. Jian, H. Bing, and G. Xie, "Oxidation kinetics and phase evolution of a Fe-16Cr alloy in simulated SOFC cathode atmosphere", *Journal of Power Sources*, Vol.158, (2006), 354-360.
- [28] S. Geng, Sh. Qi, Q. Zhao, Sh. Zhu, and F. Wang, "Electroplated Ni-Fe₂O₃ composite coating for solid oxide fuel cell interconnect application", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.37(14), (2012), 10850-10856.
- [29] S. Geng, S. Qi, D. Xiang, S. Zhu, and F. Wang, "Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe-Co-Ni coating by electroplating", *Journal of power Sources*, Vol.215, (2012), 274-278.
- [30] L.A. Morris, "Resistance to Corrosion in Gasous Atmospheres", *Hand book of Stainless Steel*, (1977), 1704-1732.
- [31] X Zhang "Preparation and performances of Cu-Co spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect" *International journal of hydrogen energy*, Vol. 43, (2018), 3273-3279.
- [32] H. Ebrahimifar and M. Zandrahimi "Oxidation and Electrical Behavior of Mn-Co-Coated Crofer 22 APU Steel Produced by a Pack Cementation Method for SOFC Interconnect Applications" *Oxidation of Metals*, Vol.84, (2015), 129-149.
- [33] F Saeidpour, M Zandrahimi and H Ebrahimifar "Evaluation of pulse electrodeposited cobalt/yttrium oxide composite coating on the Crofer 22 APU stainless steel interconnect" *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, (2019), 3157-3169
- [34] F Saeidpour, M Zandrahimi and H Ebrahimifar "Pulse Electrodeposition of Cobalt/Zirconia Coatings: Oxidation and Electrical Performance of Ferritic Stainless Steel Interconnects, *Oxidation of Metals*, Vol. 93 (2020), 87-104
- [35] A. Afzali Gorouh, M. Zandrahimi, and H Ebrahimifar, "Investigation of oxidation behaviour of AISI-430 steel interconnects in the presence of Ni-Co-CeO₂ composite coating for application of solid oxide fuel cells" *Bulletin of Materials Science*, Vol. 43, (2020) 221-228.
- [36] S.J. Geng, Y.D. Li, D. Xiang, and S.G. Zhou, "Electrodeposition of Fe-Ni alloy coating on ferritic stainless steel", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol.20, (2010), 226-230.
- [37] T.C. Wang, R.Z. Chen, and W.H. Tuan, "High temperature corrosion and materials chemistry", *J.Eur. Ceram. Soc.*, Vol.23, (2003), 927.
- [38] X. Deng, P. Wei, M.R. Bateni, and A. Petric, "Cobalt plating of high temperature stainless steel interconnects", *Journal of Power Sources*, Vol.160(2), (2006), 1225-1229.
- [39] W.C. Sun, "Oxidation resistance of Ni-Co-ZrO₂ composite coatings", *Materials Science Forum*, Vol.694, (2011), 799-803.