

تأثیر چگالی جریان بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$

ارغوان نوروزیان کرمانی^۱، مرتضی زند رحیمی^{۲*}، هادی ابراهیمی فر^۳

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

۲ استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر، کرمان، ایران

۳ استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۳/۱۰

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۷/۱۴

چکیده

در این تحقیق پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$ با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم بر روی زیر لایه AISI 430 پوشش داده شد. میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در دانسیته جریان‌های متفاوت (10 mA/cm^2 و 15 mA/cm^2 و 20 mA/cm^2) مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی پوشش و آنالیز پوشش تشکیل شده به ترتیب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکرو آنالیز EDS استفاده شد. نتایج نشان داد که پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان 15 mA/cm^2 کاملاً یکنواخت و پیوسته است. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی $3/5 \text{ NaCl}$ بر روی نمونه‌های پوشش دار و بدون پوشش اعمال گردید. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نشان داد که پوشش تشکیل شده در حمام با دانسیته جریان 15 mA/cm^2 بیشترین مقاومت به خوردگی را دارد.

پوشش کامپوزیتی، نانو آلومینا، چگالی جریان، خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

واژگان کلیدی

Effect of Current Density on Microstructure and Corrosion Behavior of Co-P-nano-Al₂O₃ Composite Coating

A. Noruziyan Kermani¹, M. Zandrahimi^{2*}, H. Ebrahimi³

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

2. Full Professor, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran

3. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

Abstract

In this study, Co-P-nanoAl₂O₃ composite coating was deposited onto AISI 430 substrate using direct current electric deposition technique. The microstructure and corrosion behavior of the fabricated coatings at different current densities (10 mA/cm², 15 mA/cm², 20 mA/cm², 25 mA/cm²) were studied. In order to investigate the morphology of the composite coating and the analysis of the coated samples, scanning electron microscope (SEM) and EDS were used, respectively. The results showed, the composite coating formed at the current density of 15 mA/cm², is completely uniform and continuous. In order to investigate the corrosion resistance, potentiodynamic polarization experiment was applied in aqueous solution of 3.5% NaCl on coated and uncoated AISI 430 samples. The results of Tafel and electrochemical polarization tests were also correlated with microscopic images and showed that the coated specimen at the current density of 15 mA/cm² had the maximum corrosion resistance.

Keywords

Composite Coating, Nano Alumina, current density, Corrosion, Potentiodynamic Polarization

۱- مقدمه

اعمال پوشش‌های محافظ مناسب روی قطعات ساخته شده از آلیاژهای آهنی و حتی غیر آهنی، امکان استفاده از این قطعات را در محیط‌های مخرب میسر می‌سازد. پوشش‌ها می‌توانند ساده یا کامپوزیتی باشند. پوشش‌های کامپوزیتی به دلیل خواص خوردگی و مکانیکی بهتر نسبت به پوشش‌های تک فاز کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۱].

در بیشتر موارد این پوشش‌ها توسط روش رسوب دهی در خلاء، کند و پاش، سل-ژل، پیرولیز پاششی و رسوب دهی الکتریکی تولید می‌شوند [۲]. روش رسوب دهی الکتریکی یکی از مناسب‌ترین روش‌های تولید پوشش‌های کامپوزیتی می‌باشد [۳]. در میان روش‌های تولید پوشش‌های نانو کامپوزیتی زمینه فلزی این روش دارای مزایایی همچون هزینه کم تجهیزات اولیه، سرعت بالای تولید، امکان صنعتی سازی و امکان انجام فرایند در دما و فشار محیط می‌باشد و به همین دلیل مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲].

خواص پوشش‌های بدست آمده توسط روش رسوب‌دهی الکتریکی به میزان قابل توجهی تحت تأثیر پارامترهای این روش همچون دانسیته‌ی جریان رسوب‌دهی، نوع حمام، دمای الکترولیت، اضافه شونده‌ها و پی‌اچ الکترولیت می‌باشد [۴،۵].

اخیرا پوشش نانوکریستال کبالت- فسفر که به روش رسوب‌دهی الکتریکی ایجاد می‌شود به علت خواص مکانیکی، سایشی و خوردگی مناسب به عنوان گزینه‌ای مناسب برای پوشش‌های کروم با سختی بالا مطرح شده است. ترکیبی از مقاومت به خوردگی خوب و ویژگی‌های مکانیکی مناسب دامنه‌ی کاربرد این پوشش‌ها را افزایش می‌دهد [۶].

وارد کردن ذرات سخت سرامیکی (ZrO₂, SiC, TiO₂, Al₂O₃) و SiO₂ در زمینه‌ی این پوشش‌ها می‌تواند برخی از خواص ذکر شده را بهبود دهد [۷-۱۰]. با استفاده از هم‌رسوبی ذرات سخت سرامیکی در ابعاد نانو در زمینه‌ی پوشش‌های کبالت- فسفر خواص خوردگی را می‌توان بهبود بخشید. ذرات آلفای Al₂O₃ به دلیل پایداری شیمیایی فوق‌العاده و خواص خوردگی خوب در زمینه فلزی پوشش‌های کامپوزیتی استفاده شده است [۶].

در تحقیقی که توسط Chen و همکارانش انجام شد پوشش کامپوزیتی Ni-P-nano Al₂O₃ در غلظت‌های متفاوت نانو الومینا (۰، ۲، ۴، ۶ و ۱۰ g/L) تحت دو نوع سورفکتانت آنیونی و کاتیونی بر روی زیرلایه فولاد ساده کربنی رسوب داده شد. نتایج نشان داد افزودن نانو ذرات الومینا به پوشش کامپوزیتی باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی خواهد شد [۱۱]. همچنین در تحقیق دیگری پوشش الکتروسل Ni-P تحت مقادیر متفاوت نانو الومینا در حضور سورفکتانت پلیمری بر روی فولاد ساده کربنی پوشش داده شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار الومینا ساختار پوشش یکنواخت تر شده و مقاومت در برابر خوردگی نیز افزایش می‌یابد [۱۲].

بنابراین انتظار می‌رود افزودن نانو اکسید آلومینیوم به پوشش‌های کبالت- فسفر خواص خوردگی این پوشش‌ها را بهبود بخشد. با توجه به مطالعات صورت گرفته و بررسی‌های انجام شده، تاکنون پوشش Co-P-nano Al₂O₃ تولید نشده است. انتظار می‌رود حضور اکسید آلومینیوم، مقاومت به خوردگی پوشش‌های Co-P را بهبود بخشد.

هدف از تحقیق حاضر ساخت پوشش‌های نانو کامپوزیتی زمینه فلزی کبالت- فسفر- اکسید آلومینیوم به روش رسوب‌دهی الکتریکی با استفاده از جریان مستقیم و بررسی تأثیر چگالی جریان بر میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Co-P-nano Al₂O₃ است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 430 به عنوان زیر لایه برای فرآیند آبرکاری الکتریکی استفاده شد. ترکیب شیمیایی زیر لایه فولادی با استفاده از روش طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) در جدول ۱ آمده است.

روش آزمایشگاهی و ساخت نمونه‌ها بر اساس سایر تحقیقات انجام شده در این زمینه و بر اساس استاندارد ASTM B254R انجام شد [۱۳-۱۵]. زیرلایه فولادی AISI 430 در ابعاد cm³ ۱*۱*۲ به عنوان کاتد و از کبالت خالص با ابعاد cm³ ۲*۲*۰/۲ به عنوان آند استفاده شد. سطح آند، ۴ برابر کاتد لحاظ گردید تا از بروز مشکلات پلاریزاسیون آندی، جلوگیری شود. از سیم مسی به طول ۱۲ cm لحیم شده در پشت نمونه‌ها برای اتصال بین کاتد و آند با منبع تغذیه استفاده شد. زیر لایه با کاغذهای ۴۰۰ تا ۲۵۰۰ به منظور دستیابی به سطحی صاف و صیقلی سمباده زنی شد. برای عملیات چربی زدایی، نمونه به مدت ۱ دقیقه در محلول اسید سولفوریک ۱۰ درصد الکتروپولیش شد و سپس در استون به مدت ۳۰ ثانیه قرار داده شد و در نهایت نمونه با آب مقطر شسته شدند. به منظور جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی، بلافاصله درون محلول برای انجام فرآیند آبرکاری نهایی قرار گرفتند.

ترکیب شیمیایی مورد استفاده به عنوان الکترولیت برای ایجاد پوشش کامپوزیتی Co-P-nanoAl₂O₃ در جدول ۲ آورده شده است. در ابتدا با استفاده از ترازوی دیجیتالی وزن مواد مورد نیاز برای ساخت حمام الکترولیت طبق جدول ۲ اندازه گیری شد. مواد مورد نظر در بشر ۱۰۰ میلی لیتری مخلوط گردید و با اضافه شدن آب مقطر دوبار تقطیر، حجم بشر به ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. این محلول درون دستگاه آلتراسونیک قرار داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس با استفاده از همزن مغناطیسی برای ایجاد یک محلول همگن به مدت ۱ ساعت همزده شد. با پی‌اچ متر، pH محلول کنترل شد، سپس کاتد به قطب منفی و آند به قطب مثبت منبع تغذیه متصل شد و فرآیند آبرکاری به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. فرآیند آبرکاری در شرایط دما، زمان، سرعت هم زدن، pH و غلظت Al₂O₃ ثابت، مطابق جدول

تا به حالت پایدار برسند. تغییرات کمتر از 5 mv در 5 دقیقه به عنوان حالت پایداری در نظر گرفته شد. آزمایش پلاریزاسیون مقاومتی در محدوده ولتاژ مورد نظر با سرعت جاروب 1 mv/s و در دمای ثابت 25 درجه سانتی گراد انجام شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر چگالی جریان بر میزان نشست Al_2O_3

شکل ۱ نمودار تغییر درصد وزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش بر حسب چگالی جریان آبکاری را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش چگالی جریان از 10 mA/cm^2 با روند افزایش 5 واحدی به 15 mA/cm^2 درصد وزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش چگالی جریان درصد وزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش کاهش می‌یابد. شکل ۲ مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی $Co-P-nanoAl_2O_3$ را در دانسیته جریان های مختلف نشان می‌دهد. پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان 10 mA/cm^2 یکدست و یکنواخت نیست و همانگونه که مشاهده می‌شود برخی از قسمت های سطح بدون پوشش بوده و خطوط ناشی از سنباده زنی بر روی سطح مشاهده می‌شوند (شکل ۲-الف). با افزایش چگالی جریان به 15 mA/cm^2 ناهمواری های پوشش کاهش پیدا کرده و نمونه

۳ و تغییر چگالی جریان انجام شد. مقادیر متفاوتی از نانو ذرات الومینا (۳، ۴، ۵ و 6 g/L) برای پوشش دهی استفاده شد. بهترین مقدار نانو ذرات برابر با 5 g/L بود. در تحقیقات دیگر نیز از مقادیر متفاوت الومینا برای پیدا کردن بهترین حالت برای بیشترین مقاومت در برابر خوردگی استفاده شده است [۱۱]. پس از پایان یافتن فرآیند پوشش دهی، نمونه ها از محلول آبکاری خارج و با آب مقطر شسته شدند. به منظور بررسی نحوه توزیع ذرات Al_2O_3 و میکروساختار نمونه های پوشش داده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی استفاده شد. به منظور بررسی چسبندگی پوشش ها از استاندارد ASTM B571 برای آزمون چسبندگی استفاده شد. آزمایش پلاریزاسیون مقاومتی به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش در محلول $3/5$ درصدوزنی NaCl توسط دستگاه EG&G انجام شد و داده ها با استفاده از نرم افزار Power Suit رسم شدند. در این آزمایش ها از سلولی با ۳ الکتروود شامل؛ الکتروود اشباع کالومل SCE به عنوان الکتروود مرجع، پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و نمونه ها به عنوان الکتروود کاری استفاده شد. قبل از آغاز آزمایش، نمونه ها با سطحی معادل 1 cm^2 آماده شدند و بقیه قسمت های آن کاملاً با لاک پوشانده شدند. همچنین نمونه ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول $3/5$ درصد وزنی NaCl غوطه ور شدند

جدول ۱: ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی AISI 430

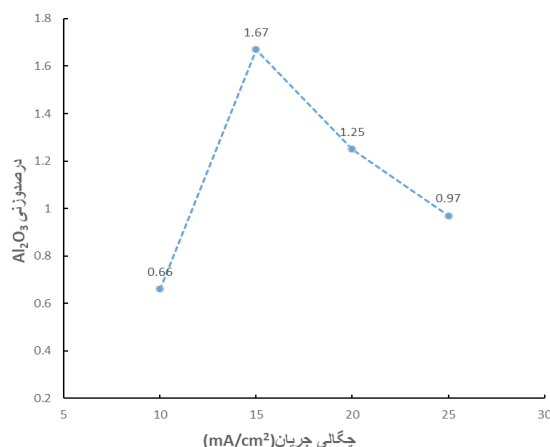
عنصر	آهن	کروم	منگنز	سیلیسیم	کربن
درصدوزنی	۸۱/۳۶	۱۷/۱۰	۰/۹۲	۰/۵	۰/۱۲

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
اسیدبوریک	۴۰
نانوآلومینا	۵

جدول ۳: شرایط ثابت حمام آبکاری

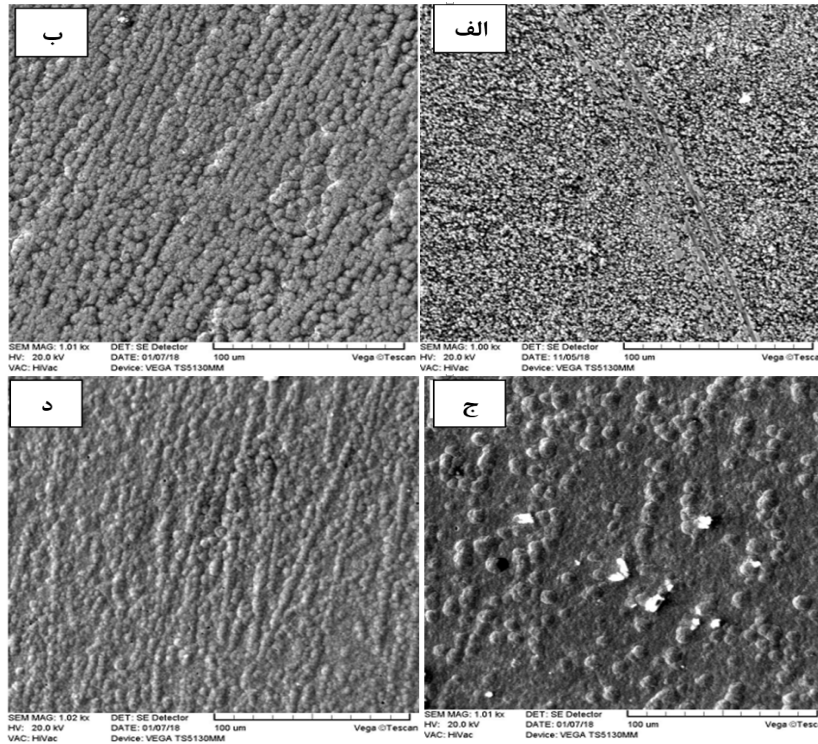
دما (درجه سانتی گراد)	زمان آبکاری (دقیقه)	pH	سرعت چرخش (rpm)
۵۵	۲۰	۴	۷۰۰



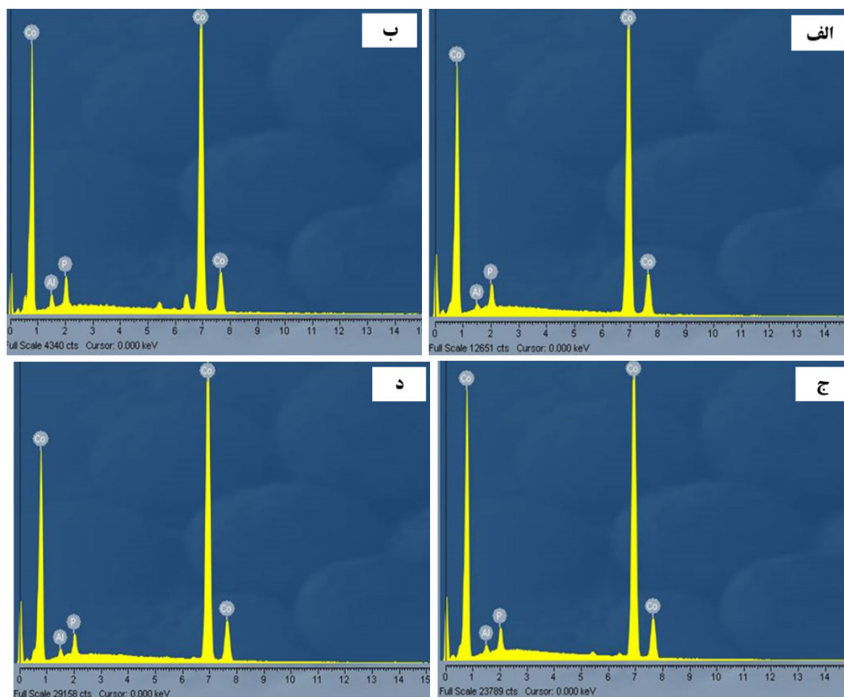
شکل ۱: نمودار میزان تغییرات درصد وزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش بر حسب چگالی جریان

و جدول ۴ درصد وزنی ذرات تشکیل دهنده‌ی پوشش در چگالی جریان‌های به ترتیب برابر با 10 mA/cm^2 و 15 mA/cm^2 و آنالیز EDS (جدول ۴) درصدوزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش در چگالی جریان 15 mA/cm^2 از دیگر چگالی‌ها بیشتر می‌باشد.

پوشش داده شده در دانسیته جریان 15 mA/cm^2 سطحی تقریباً بکناخت و یکدست را نشان می‌دهد (شکل ۲-ب). پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان 20 mA/cm^2 (شکل ۲-ج) و 25 mA/cm^2 (شکل ۲-د) در برخی از قسمت‌ها آگلومره شده است. شکل ۳ آنالیز حاصل از پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$



شکل ۲: تصاویر SEM حاصل از پوشش الکتریکی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$ در چگالی‌های (الف) 10 mA/cm^2 و (ب) 15 mA/cm^2 و (ج) 20 mA/cm^2 و (د) 25 mA/cm^2



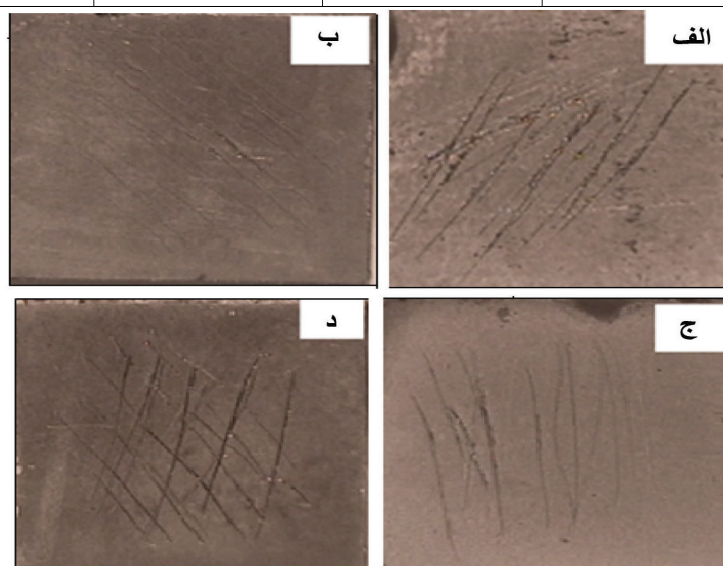
شکل ۳: آنالیز حاصل از پوشش الکتریکی $\text{Co-P-nanoAl}_2\text{O}_3$ در چگالی‌های (الف) 10 mA/cm^2 و (ب) 15 mA/cm^2 و (ج) 20 mA/cm^2 و (د) 25 mA/cm^2

را پر کنند. در نهایت، این ذرات تحت نیروی گرانش از سطح کاتد جدا می‌شوند [۱۶]. همچنین در چگالی جریان‌های خیلی کم به دلیل سرعت کم انتقال یون‌ها، ابر یونی مناسبی اطراف ذرات احاطه نمی‌شود و این باعث می‌شود که جذب سطحی ذرات به سطح کاتد به دلیل نیروی کولنی ضعیف، به اندازه کافی نباشد و از سطح کاتد جدا شود. همچنین در صورت جذب سطحی به کاتد نیز یون‌های لازم برای به دام انداختن ذرات به دلیل کم بودن سرعت انتقال یون کافی نبوده و باعث کاهش ذرات در چگالی جریان‌های کم می‌شود [۱۷]. با افزایش چگالی جریان به دلیل سرعت مناسب انتقال یون‌ها و نیز ایجاد ابر یونی مناسب اطراف ذرات، ذرات آلومینا بیشتر به سمت کاتد می‌روند و در آنجا توسط یون‌های فلزی احاطه می‌شوند. مطابق با مدل بنس پس از جذب یون‌های موجود در محلول بر سطح ذرات آلومینا، ابتدا ذرات آلومینا به صورت همرفت که ناشی از همزدن مکانیکی محلول می‌باشد، به سوی کاتد حرکت می‌کنند. ذرات پس از عبور از لایه دوگانه نفوذی که تابعی از میزان ابر یونی اطراف ذرات آلومینا می‌باشد، جذب سطح کاتد می‌شوند. بسته به میزان این ابر یونی اطراف آلومینا،

با افزایش چگالی جریان از 10 mA/cm^2 با روند افزایش ۵ واحدی به 15 mA/cm^2 ، درصد وزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش افزایش می‌یابد و پس از آن با افزایش چگالی جریان درصد وزنی ذرات Al_2O_3 در پوشش کاهش می‌یابد (شکل ۱). افزایش چگالی جریان تا یک مقدار بهینه منجر به افزایش درصد مشارکت ذرات نانویی آلومینا در زمینه کبالت می‌شود. علت این افزایش توانایی بیشتر یون‌های کبالت برای حمل ذرات فاز ثانویه به سمت کاتد است. افزایش بیشتر چگالی جریان از یک حد بهینه، حرکت یون‌های کبالت را برای رسیدن به سطح کاتد افزایش می‌دهد و یون‌های فلزی با سرعت بیشتری از ذرات Al_2O_3 رسوب کرده که باعث می‌شود درصد ذرات سرامیکی در پوشش کاهش یابد. همچنین در چگالی جریان کم یون‌های کبالت با سرعت کمتری به سطح کاتد می‌رسند که این امر، احتمال به دام افتادن ذرات سرامیکی در زمینه کبالت را کاهش می‌دهد. طبق مدل گاگلیلی، وقتی ذرات سرامیکی به سطح کاتد می‌رسند، باید یون‌های کبالت ذرات را در سطح کاتد احاطه کنند. اما در چگالی جریان‌های پایین، یون‌های کبالت به دلیل نداشتن سرعت لازم نمی‌توانند پشت ذرات سرامیکی

جدول ۴: تغییرات درصد وزنی ذرات نانو آلومینا، فسفر و کبالت در پوشش بر حسب تغییر جریان یا شرایط pH برابر با ۴. غلظت ذرات نانو آلومینا در محلول برابر با 5 g/L ، دما برابر با 55°C درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش برابر با 700 rpm

چگالی جریان آبکاری (میلی‌آمپر بر سانتی‌مترمربع)	درصد وزنی ذرات آلومینا در پوشش	درصد وزنی ذرات فسفر در پوشش	درصد وزنی ذرات کبالت در پوشش
۱۰	۰/۶۶	۱/۴	۹۷/۹۴
۱۵	۱/۶۷	۳/۸	۹۴/۵۳
۲۰	۱/۲۵	۳/۴	۹۵/۳۵
۲۵	۰/۹۷	۲	۹۷/۰۳

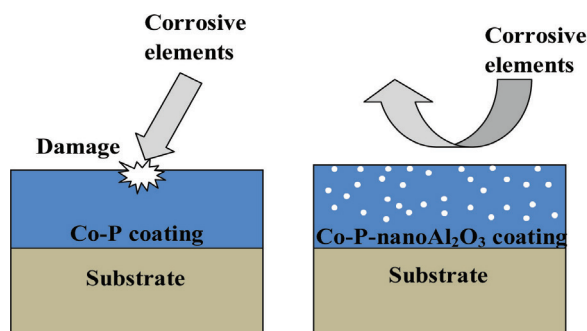


شکل ۴: تصویر از سطح نمونه‌های پوشش داده شده با چگالی جریان‌های: الف) 10 mA/cm^2 و ب) 15 mA/cm^2 و ج) 20 mA/cm^2 و د) 25 mA/cm^2 بعد از آزمون چسبندگی به روش خراشیدن.

انتقال جرم قرار می‌گیرد و حرکت یون‌های آزاد خیلی سریع‌تر از یون‌های احاطه‌کننده ذرات Al₂O₃ است. بنابراین یون‌هایی که ذرات را احاطه کرده‌اند، احتمال کمتری برای رسیدن آن‌ها به سطح کاتد وجود دارد، در نتیجه میزان هم‌رسوبی با افزایش چگالی جریان کاهش می‌یابد. بعد از این مقدار محدودکننده در چگالی جریان، احیاء یون‌های کبالت تحت غلظت پتانسیل اضافی قرار می‌گیرد. احیاء یون‌های هیدروژن نسبت به یون‌های کبالت بیشتر می‌شود و بخش زیادی از چگالی جریان اعمالی صرف واکنش احیاء هیدروژن می‌شود. بنابراین باعث کاهش وارد شدن ذرات در پوشش می‌شود [۱۹].

با افزایش چگالی جریان الکتریکی در فرآیند آبکاری در نتیجه افزایش سرعت رشد پوشش در مدت زمان کمتری می‌توان به پوششی با ضخامت مورد نظر دست یافت. این پدیده ناشی از حرکت سریع‌تر یون‌ها و ذرات فاز ثانویه به سمت کاتد در نتیجه افزایش چگالی جریان است [۲۰]. طبق نتایج حاصل شده بازدهی جریان کاتدی به دلیل پدیده پلاریزاسیون با افزایش جریان کاهش می‌یابد. افزایش دانسیته جریان به دلیل عدم افزایش یکسان جرم تنوری و واقعی، کاهش بازدهی جریان کاتدی را باعث می‌شود. در دانسیته جریان بالا نفوذ یون‌های موجود در الکترولیت پایین می‌باشد. از این رو امکان نفوذ بر سطح زیرلایه برای یون‌های احیاء شونده بر اساس دانسیته جریان بالای مورد استفاده جهت پوشش دهی وجود ندارد. همچنین در دانسیته جریان‌های خیلی بالا پلاریزاسیون افزایش یافته و باعث آزاد شدن هیدروژن بیشتری روی سطح کاتد آزاد شده و در نتیجه باعث کاهش مقدار نانو ذرات درون پوشش می‌شود [۲۱].

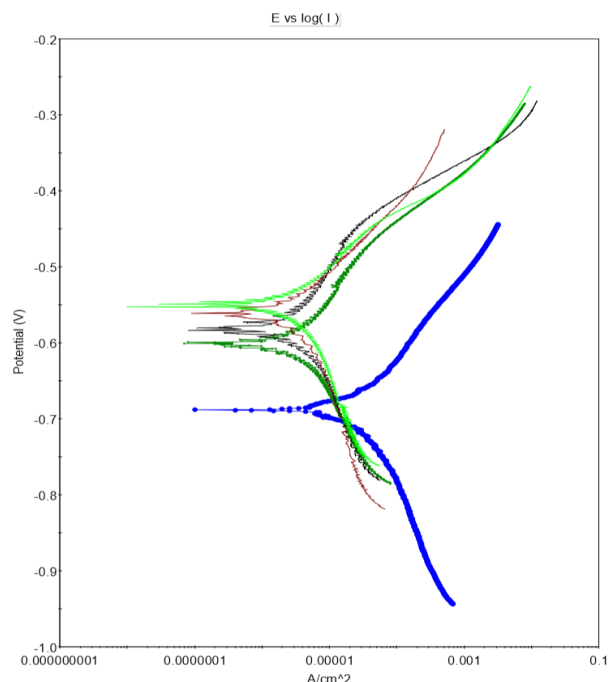
در چگالی جریان کمتر از ۱۵ mA/cm² یکنواختی پوشش کم می‌شود و با افزایش چگالی جریان بیشتر از ۱۵ mA/cm² حباب‌های پوشش افزایش پیدا می‌کند و پوشش زبر و خشن و دارای حفره می‌شود و پوشش در چگالی جریان ۱۵ دارای بیشترین



شکل ۶: تصویر شماتیک از حمله عناصر خوردنده به پوشش Co-P و Co-P-nano-Al₂O₃

ذرات روی سطح کاتد کاهش می‌یابد و ذرات جذب شده بوسیله رسوب کردن یون‌های فلزی در اطراف آنها، احاطه می‌شوند [۱۸]. افزایش بیشتر چگالی جریان باعث منفی‌تر شدن سطح کاتد شده که باعث شتاب بیشتر یون‌ها به سمت کاتد می‌شود و همچنین در چگالی جریان‌های بالاتر مقدار یون‌های کبالت بیشتری از سطح آند آزاد شده که منجر به افزایش غلظت یون‌های کبالت در محلول می‌شود [۱۷]. این دلایل باعث سرعت بیشتر یون‌ها تحت چگالی جریان‌های بالاتر شده که در نهایت منجر به کاهش ذرات در پوشش می‌شود [۱۷، ۱۸]. علاوه بر این دلایل، عنوان شده است که به دلیل افزایش پلاریزاسیون در چگالی جریان‌های زیاد در نتیجه آزاد شدن هیدروژن بیشتر، بطور کلی ذرات ملحق شده به پوشش‌های کامپوزیتی کاهش می‌یابد [۱۷].

ذرات Al₂O₃ با رسیدن به سطح کاتد توسط تعدادی از یون‌های کبالت احاطه می‌شوند و این ذرات می‌توانند در صورت احیاء مقدار مناسبی از یون‌ها بر روی پوشش قرار بگیرند. در چگالی جریان پایین مرحله انتقال بار در رسوب دهی کبالت کنترل‌کننده واکنش است که این امر موجب احیاء کند یون‌های کبالت در سطح کاتد می‌شود. بنابراین در چگالی جریان‌های پایین امکان جدا شدن ذرات که به صورت ضعیف جذب کاتد شده اند قبل از احیاء، بخش قابل توجهی از یون‌های موجود در اطراف آن‌ها وجود دارد. در چگالی جریان بالا احیاء یون‌های کبالت تحت کنترل



شکل ۵: مقایسه نتایج آزمون پلاریزاسیون پوشش‌های کامپوزیتی Co-P-nano Al₂O₃ در جریانهای

20(mA/cm²) 15(mA/cm²) 10(mA/cm²) 25(mA/cm²)
نمونه بدون پوشش

یکنواختی و عاری از حفره می‌باشد (شکل ۲). با افزایش دانسیته جریان زبری سطح به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد که دلیل این امر می‌تواند به عدم توانایی یون‌ها در نفوذ بر سطح زیرلایه نسبت داده شود. همچنین علت درشت دانه شدن ساختار در چگالی جریان بالا کاهش غلظت یون‌های کبالت در فصل مشترک رسوب الکترولیت می‌باشد.

افزایش چگالی جریان پوشش دهی (افزایش پتانسیل کاتدی) و یا کاهش مقاومت انتقال بار باعث افزایش نفوذ سطحی یون‌های جذب سطحی شده و در نتیجه باعث جلوگیری از جذب گونه‌های الکتروشیمیایی بر روی محل‌های فعال رشد شده و درشت تر شدن اندازه دانه‌های رسوب (ساختار) نانو کامپوزیتی کبالت را به همراه خواهد داشت [۲۲]. در واقع مورفولوژی پوشش از حالتی صاف و هموار در چگالی جریانهای کم به حالتی زبر و خشن در چگالی جریان‌های بالاتر تبدیل می‌شود و در نهایت در چگالی جریان 15 mA/cm^2 دارای ساختاری کروی و ریز می‌شود. یک دلیل ممکن برای زبر و خشن شدن سطح پوشش تحت چگالی جریان‌های بالاتر، توزیع غیر یکنواخت چگالی جریان‌های رسوب بدلیل وجود ذرات می‌باشد. بدلیل اختلاف رسانایی بین ذرات و زمینه فلزی در پوشش، اختلاف در چگالی جریان رسوب در بخش‌های مختلف پوشش ایجاد می‌شود و در بعضی مناطق بطور موضعی چگالی جریان رسوب افزایش می‌یابد. این اختلاف در چگالی جریان رسوب در چگالی‌های اعمالی بالاتر، مشهود تر است و باعث ایجاد مورفولوژی خشن تر نسبت به چگالی جریان کم می‌شود [۲۳]. همچنین تشکیل ساختاری صاف و هموار در چگالی جریان‌های کم را می‌توان به زیاد بودن مقدار فسفر در پوشش ناشی از کاهش مقدار آزاد شدن هیدروژن در چگالی جریان‌های پایین نسبت داد [۲۴].

شکل ۴ تصویر سطح نمونه‌های پوشش داده شده با چگالی جریان‌های: 10 mA/cm^2 (الف) و 15 mA/cm^2 (ب) و

۳-۲- تاثیر چگالی جریان آبکاری بر میزان خوردگی

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

شکل ۵ منحنی‌های تافل بدست آمده از آزمایش‌های مربوط به تغییر چگالی جریان آبکاری را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل و با رسم مماس‌های این منحنی‌ها و بدست آوردن محل تلاقی این مماس‌ها و معادله استرن‌گری مشاهده می‌شود که با افزایش چگالی جریان پوشش دهی جریان خوردگی کاهش، مقاومت به خوردگی و پتانسیل خوردگی افزایش می‌یابد. کمترین جریان خوردگی و بیشترین مقاومت به خوردگی، مربوط به پوشش ایجاد شده در چگالی جریان 15 mA/cm^2 می‌باشد. با افزایش چگالی جریان پوشش دهی به بیشتر از 15 mA/cm^2 ، جریان خوردگی افزایش یافته و مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد.

مقادیر بدست آمده از نمودارهای تافل شامل جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی $\text{Co-P-nano Al}_2\text{O}_3$ در جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزایش چگالی جریان از 10 mA/cm^2 به 15 mA/cm^2 در هنگام پوشش دهی، جریان خوردگی کاهش می‌یابد و متناسب با آن مقاومت خوردگی پوشش کامپوزیتی افزایش می‌یابد. با افزایش چگالی جریان پوشش دهی بیشتر از

جدول ۵: جریان خوردگی و مقاومت به خوردگی پوشش در چگالی‌های مختلف آبکاری

شماره آزمایش	چگالی جریان (mA/cm^2)	جریان خوردگی (μAcm^{-2})	$\beta_a (\text{mV/dec})$	$\beta_c (\text{mV/dec})$	مقاومت به خوردگی پوشش ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
۱	۱۰	۲/۴۲۴	۹۶/۳۶۹	۱۵۱/۳۱۷	۱۰/۵۶
۲	۱۵	۱/۰۰۱	۳۵/۹۴۲	۲۹۹/۷۱۳	۱۳/۹۴
۳	۲۰	۱/۹۴۵	۱۰۷/۱۶۸	۹۸/۲۵۳	۱۱/۴
۴	۲۵	۲/۰۴۳	۵۱/۵۹۳	۹۳/۰۰۹	۱۰/۹۸
نمونه بدون پوشش	-	۵/۰۳۰	۱۴۳/۰۱۸	۴۹۳/۱۹۰	۷/۰۶

۱۵ mA/cm²، جریان خوردگی افزایش و مقاومت به خوردگی کاهش می یابد.

دانسیتته جریان خوردگی همه‌ی پوشش‌ها در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم، به روش برون یابی تافل محاسبه شد و همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد مشارکت نانوذرات اکسید آلومینیوم در پوشش، دانسیته جریان خوردگی کاهش می یابد. حضور ذرات فاز تقویت کننده، مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی کبالت-فسفر را افزایش می دهد. در پوشش های کامپوزیتی حضور نانوذرات در ساختار پوشش از طریق مکانیزم‌هایی همچون: تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی و کاهش اندازه دانه توسط نانو ذرات و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می دهند [۲۵،۲۶]. شکل ۶ تصویر شماتیک از حمله عناصر خورنده به پوشش کبالت-فسفر و کبالت-فسفر-نانو الومینا را نشان می دهد. حضور ذرات نانو الومینا باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی پوشش کبالت-فسفر شده است.

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 می گیرد را کاهش می دهد. همچنین این نانو ذرات در شیارها و شکاف های میکرونی فرورفته و آنها را پر می کنند. طبیعتاً نانو ذرات شانس زیادی برای پرکردن این حفرات دارند [۲۷-۲۹]. از طرف دیگر نیز با اضافه شدن نانو ذرات تقویت کننده خنثی و نجیب به زمینه کامپوزیتی پوشش مناطق فعال زمینه کاهش یافته و در نتیجه سطح مؤثر برای احیاء کاتدیک را کاهش می دهد. این موضوع باعث می شود که انحلال آندیک کاهش یافته و مقاومت به خوردگی پوشش های نانو کامپوزیتی بهبود یابد [۳۰،۳۱].

همچنین با افزایش غلظت نانو ذرات تقویت کننده در حمام اندازه دانه پوشش های نانو کامپوزیتی کاهش می یابد. چون اندازه بلورها در رنج نانومتری هستند برای پیشرفت خوردگی و عبور مواد خورنده از پوشش، این مواد باید این نانو ذرات را دور بزنند تا بتوانند به سطح زیرلایه برسند. در نتیجه این ذرات مسیر خوردگی را تا حدودی طولانی تر می کنند و فرایند خوردگی باید مسیر طولانی تر و غیر مستقیمی تا رسیدن به زیر لایه را طی کند. همین طولانی تر شدن مسیر خود باعث افزایش مقاومت در خوردگی را ایجاد می کند. البته این مکانیزم در درصدهای بالاتر مشارکت ذرات تقویت کننده در پوشش (نسبت به درصدهای کمتر) خود را بهتر نشان می دهد [۳۲].

در دانسیته جریان پایین ضخامت پوشش کم می باشد و از طرف دیگر حضور برخی از حفرات در سطح پوشش و در معرض قرار

گرفتن زیرلایه فولادی در آن نقاط سبب شده است که نرخ خوردگی در این دانسیته جریان بیشتر از دانسیته جریان ۱۵ mA/cm² باشد. با افزایش دانسیته جریان ضخامت پوشش ها افزایش یافته و پوشش از تراکم نسبتاً مناسبی برخوردار می شود. همین امر سبب می شود که پوشش تولید شده در این دانسیته جریان دارای نرخ خوردگی بسیار پایین تری نسب به سایر پوشش ها برخوردار باشد [۳۳].

۴. نتیجه گیری

فولاد زنگ نزن AISI 430 توسط پوشش Co-P-nanoAl₂O₃ پوشش داده شد و تاثیر چهار دانسیته جریان ۱۰ mA/cm² و ۱۵ mA/cm² و ۲۰ mA/cm² و ۲۵ mA/cm² بر مقدار نشست نانو آلومینا، میکروساختار و مقاومت به خوردگی بررسی شد و نتایج زیر حاصل شد:

- ۱- با افزایش چگالی جریان به ۱۵ mA/cm² ناهموازی های پوشش کاهش پیدا کرد و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان ۱۵ mA/cm² سطحی تقریباً یکنواخت و یکدست را نشان داد.
- ۲- پوشش های ایجاد شده در دانسیته جریان های ۱۰ mA/cm² و ۲۰ mA/cm² و ۲۵ mA/cm² یکنواخت نبودند.
- ۳- رسوب Co-P-nanoAl₂O₃ بدست آمده در حمام با چگالی جریان برابر با ۱۵ mA/cm² و pH=۴، دما برابر با ۵۵ درجه سانتی گراد و سرعت چرخش برابر با ۷۰۰ rpm و غلظت ذرات نانوالومینا برابر با ۵ g/L یکنواخت بوده و هیچ گونه ترک و تخلخلی در آن وجود نداشت.
- ۴- با افزایش چگالی جریان تا ۱۵ mA/cm² درصد وزنی ذرات Al₂O₃ در پوشش افزایش یافت و پس از آن با افزایش چگالی جریان درصد وزنی ذرات Al₂O₃ در پوشش کاهش یافت.
- ۵- نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی NaCl نشان داد که نمونه پوشش داده شده در حمام با دانسیته جریان ۱۵ mA/cm² کمترین چگالی جریان خوردگی ($1/0.01 \mu\text{Acm}^{-2}$) را در مقایسه با نمونه فولادی بدون پوشش ($5/0.30 \mu\text{Acm}^{-2}$) و نمونه پوشش داده شده در حمام با دانسیته جریان ۱۰ mA/cm² ($2/424 \mu\text{Acm}^{-2}$)، نمونه پوشش داده شده در حمام با دانسیته جریان ۲۰ mA/cm² ($1/945 \mu\text{Acm}^{-2}$) و نمونه پوشش داده شده در حمام با دانسیته جریان ۲۵ mA/cm² ($2/0.43 \mu\text{Acm}^{-2}$) دارد.

۵- مراجع

- [1] M. Vaezi, S. Sadmezhaad, and L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 315, (2008), 176-182.
- [2] I. Baskaran, T. S. Narayanan, and A. Stephen, "Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties," *Materials Letters*, vol. 60, (2006), 1990-1995.
- [3] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni-W/SiC nano-composite coatings," *Materials Letters*, vol. 61, (2007), 67-70.
- [4] U. Sarac, R. M. Öksüzoglu, and M. C. Baykul, "Deposition potential dependence of composition, microstructure, and surface morphology of electrodeposited Ni-Cu alloy films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 23, (2012), 2110-2116.
- [5] D. Goranova, G. Avdeev, and R. Rashkov, "Electrodeposition and characterization of Ni-Cu alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 240, (2014), 204-210.
- [6] E. Podlaha, C. Bonhote, and D. Landolt, "A mathematical model and experimental study of the electrodeposition of Ni-Cu alloys from complexing electrolytes," *Electrochimica acta*, vol. 39, (1994), 2649-2657.
- [7] H. Gül, F. Kılıç, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, "Characteristics of electro-co-deposited Ni- Al₂O₃ nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings," *Wear*, vol. 267, (2009), 976-990.
- [8] 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.
- [9] ف. بیگدلی، س.ر. اله کرم، بررسی مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی کترولس نیکل با نانو ذرات SiC، پژوهش نفت، ۱۳۸۷، ۵۷، ۲۵-۲۹.
- [۱۰] ی. ذاکری نیا، ر. بازرگان لاری، اعمال پوشش نانو کامپوزیتی Ni-B-ZrO₂ به روش الکترولس بر روی فولاد CK45 و بررسی خواص تریبولوژیکی، ۱۳۹۵، ۱۰، ۹۹-۸۸.
- [11] Y. Chen, Y. Hao, W. Huang, Y. Ji, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, X. Ling, Corrosion behavior of Ni-P-nano-Al₂O₃ composite coating in the presence of anionic and cationic surfactants, *Surface and Coatings Technology*, 310 (2017), 122-128.
- [12] S. Afroukhteh, C. Dehghanian, M. Emamy, Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-scattered alumina in presence of polymeric surfactant, *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (2012), 318-325.
- [13] E. Khoran, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Microstructure and Oxidation Behavior of Ni-TiO₂ Composite Coating at High Temperature, *Oxidation of Metals*, 91 (2018), 177-189.
- [14] M. Abaei, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Microstructure and oxidation of Ni-Fe₂O₃ composite coating on ISI 304 stainless steel, *International Journal of Materials Research*, 110 (2019), 253-260.
- [15] F. Saeidpour, M. Zandrahimi, H. Ebrahimifar, Effect of ZrO₂ particles on oxidation and electrical behavior of Co coatings electrodeplated on ferritic stainless steel interconnect, *Corrosion Science*, 153 (2019), 200-212.
- [16] U. Sarac and M. C. Baykul, "Morphological and microstructural properties of two-phase Ni-Cu films electrodeposited at different electrolyte temperatures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, (2013), 195-201.
- [17] R. Saha and T. Khan, "Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, (2010), 890-895.
- [18] M. K. Tripathi and V. Singh, "Properties of electrodeposited functional Ni-Fe/AlN nanocomposite coatings," *Arabian Journal of Chemistry*, (2015).
- [19] Li Y, Jiang H, Huang W, Tian H. "Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni-Co alloys produced by pulse electrodeposition." *Applied Surface Science* 254(21), (2008), 6865-6869.
- [20] 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.
- [21] E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou, N. Spyrellis, "Hardening Effect Induced by Incorporation of SiC Particles in Nickel electrodeposites," *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 36, (2006) 385-394.
- [22] A. Cziraki., B. Fogarassy, I. Gerocs, E. Toth-Kadar, I. Bakonyi, "Microstructure and growth of electrodeposited nanocrystalline nickel foils", *Journal of Materials Science*, Vol.29, (1994), 4771-4777.
- [23] N. K. Shrestha, T. Takebe, and T. Saji, "Effect of particle size on the co-deposition of diamond with nickel in presence of a redox-active surfactant and mechanical property of the coatings," *Diamond and related materials*, vol. 15, (2006), 1570-1575.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Y. Yao, S. 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.
- [27] 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. 61, (2007), 67-70.
- [28] M. 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.
- [29] M. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, and V. Torabinejad, “Electrodeposition of Ni-W-Al₂O₃ nanocomposite coating with functionally graded microstructure,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 666, (2016), 217-226.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, et al., “Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni-Al₂O₃ nano-composite coatings prepared by sediment codeposition,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, (2008), 4137-4144.
- [33] Y.B. Zhou, B.Y. Qian, H.J. Zhang, “Al particles size effect on the microstructure of the codeposited Ni-Al composite coatings”, *Thin Solid Films* 517, (2009), 3287-3291.