فصلنامه سرامیک ایران

تأثیر دمای حمام آب‌کاری الکترولس بر میکروساختار و خواص خوردگی پوشش $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$

کتایون سلیمانی[۱]، هادی ابراهیمی‌فر[۲]*، فرهاد محسنی‌فر

[۱] کارشناس ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

[۲] دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

[۳] استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، مجتمع آموزش عالی بم

چکیده: *در این تحقیق، پوشش $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$ با استفاده از روش آب‌کاری الکترولس بر روی زیرلایه فولادی AISI 430 رسوب داده شد. آب‌کاری الکترولس در دماهای ۷۰، ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۰°C انجام شد و تأثیر دمای حمام آب‌کاری بر میکروساختار و رفتار خوردگی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی پوشش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت پذیرفت. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی، از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول آبی NaCl ۳/۵٪ استفاده شد. بررسی میکروساختار نشان داد که بهترین دمای حمام جهت رسوب‌دهی برابر با ۸۰°C می‌باشد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی نیز با تصاویر میکروسکوپی مطابقت داشت و نتایج نشان داد پوشش ایجادشده در دمای ۸۰°C بیش‌ترین مقاومت به خوردگی را نسبت به سایر نمونه‌های پوشش‌دار داشت.*

کلمات کلیدی: *پوشش $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$، دما، مقاومت به خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی.*

نویسنده اول:
مهندس کتایون سلیمانی رودی
نویسنده مسئول:
دکتر هادی ابراهیمی‌فر
دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته
* H.ebrahimifar@kgut.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۳۷ تا ۴۷
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۳/۰۸/۱۸
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۳/۱۰/۰۸
DOR: 20.1001.1.17353351.1403.20.0.3.3

۱- مقدمه

نرخ پایین خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۴۳۰ در اکثر محیط‌های خورنده منجر به استفاده گسترده از این فولاد در کاربردهای مختلفی از قبیل صفحات دوقطبی پیل سوختی پلیمری، مبدل‌های حرارتی، مخازن ذخیره‌سازی و ... شده است. بااین‌وجود حضور یون‌های کلر در محیط منجر به کاهش مقاومت به خوردگی این فولاد می‌شود [۱]. یکی از مهم‌ترین راه‌های بهبود مقاومت به خوردگی این فولاد در محیط‌های کلردار استفاده از پوشش‌ها و علی‌الخصوص پوشش‌های کامپوزیتی است. پوشش‌های کامپوزیتی توسط رسوب ذرات بی‌اثر در یک زمینه فلزی از یک محلول الکترولیت و یا حمام الکترولس تولید می‌شوند. رسوب‌دهی ذرات در زمینه‌ی فلزی به دلیل خواص مکانیکی عالی مانند مقاومت سایشی، مقاومت به خوردگی و خودروان‌کاری از اهمیت بالایی برخوردارند [۲-۵]. پوشش‌های کامپوزیتی خواص زمینه و خواص فاز ثانویه را هم‌زمان دارند. ازجمله مهم‌ترین این خواص می‌توان به مقاومت به

اکسیداسیون بالا، مقاومت به خستگی بالا، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین اشاره کرد [۶–۸]. رسوب‌دهی شیمیایی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای رسیدن به پوشش‌های کامپوزیتی به شمار می‌آید. مزایای این روش ازجمله کنترل دقیق فرآیند، مصرف انرژی کم، قابلیت ایجاد پوشش روی قطعات با هندسه پیچیده و هزینه کم می‌باشد [۹–۱۲].

به‌طور کلی کاربیدها مثل کاربید سیلیکون و کاربید تنگستن در جایی که مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی بالا نیاز است به کار می‌رود. ذرات اکسیدی مثل CeO_2، ZrO_2، La_2O_3 و ... نیز جهت بهبود مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا، افزایش سختی، بهبود مقاومت به خوردگی و افزایش مقاومت به سایش پوشش‌های با زمینه نیکل مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶، ۱۳–۱۵]. خصوصیات پوشش‌های کامپوزیتی بستگی به فازهای زمینه و مقدار و توزیع ذرات رسوبی دارد. پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند آب‌کاری الکترولس این پوشش‌ها نیز شامل خصوصیات ذرات (شکل، سایز، غلظت و بار سطحی ذرات)، الکترولیت (غلظت الکترولیت، افزودنی‌ها، نوع سورفکتانت و غلظت آن) است [۱۶–۲۳]. علاوه‌بر این دمای الکترولیت یکی از مهم‌ترین پارامترهای آب‌کاری است که بر روی غلظت ذرات رسوب کرده در پوشش، اندازه کریستالی، رفتار خوردگی و خواص مکانیکی پوشش تاثیر می‌گذارد [۲۴–۲۵]. اوم و همکارانشان تأثیر دمای حمام آب‌کاری (دماهای ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰°C) را بر روی مورفولوژی سطح پوشش Co-P بررسی کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که با افزایش دما تعداد دانه‌های پوشش کم‌تر شده ولی اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد [۲۶]. شو و همکارانش نیز با بررسی پوشش کامپوزیتی Ni-Co-P متوجه شدند که با افزایش دما ابتدا میزان نشست ذرات افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند [۲۷]. بوچات با بررسی پوشش نیکل–فسفر نشان داد که میزان فسفر موجود در پوشش به‌دست آمده با افزایش دما افزایش می‌یابد [۲۸]. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر دما روی میکروساختار و رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$ ایجادشده بر روی فولاد زنگ‌نزن AISI 430 بود. جهت مشاهده مورفولوژی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. جهت بررسی رفتار خوردگی این پوشش‌ها، از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد.

۲– مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ‌نزن AISI 430 به‌عنوان زیرلایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی این فولاد را نشان می‌دهد. از این فولاد قطعاتی به مساحت ۱۰ mm×۱۰ mm برش داده شد. سپس نمونه‌ها با سنباده ۴۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند. برای چربی‌گیری ابتدا نمونه‌ها با محلول آب و صابون شسته شده و سپس در استون قرار گرفتند.

جدول۱: ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن AISI 430

عنصر	P	S	Si	Mn	Cr	C	Fe
درصد وزنی	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۸۵	۰/۹۲	۱۷/۴	۰/۱۲	باقی‌مانده

برای آماده‌سازی سطح نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها در محلول اسید فسفریک و با دانسیته جریان ۱ A به مدت ۳ دقیقه قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و برای فعال‌سازی سطح در محلول ۲۵٪ کلریدریک اسید و ۵٪ نیتریک اسید به مدت یک‌دقیقه قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با استفاده از آب مقطر شستشو شدند. هرکدام از اجزاء حمام می‌تواند یک یا چند نقش را در عملیات آب کاری داشته باشند که در اینجا سولفات نیکل نقش تأمین‌کننده یون نیکل، سولفات کبالت تأمین‌کننده یون کبالت، سدیم هیپوفسفیت عامل احیاءکننده، سدیم سیترات عامل کمپلکس‌ساز، آمونیوم کلرید به‌عنوان بافر و اکسید لانتانیوم و سریم به‌عنوان فاز اکسیدی در حمام آب‌کاری مورد استفاده قرار گرفتند. جدول ۲ ترکیب شیمیایی حمام آب‌کاری را نشان می‌دهد. برای تنظیم pH از محلول رقیق‌شده سدیم هیدروکسید و اسید سولفوریک استفاده شد. بعد از اتمام فرآیند آب‌کاری، نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و برای انجام تست‌های مورد نظر خشک شدند. برای بررسی تأثیر دما روی میکروساختار و رفتار خوردگی، پوشش‌دهی در دماهای ۷۰، ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۰°C انجام شد.

جدول ۲: ترکیب حمام برای پوشش الکترولس $Ni-Co-La_2O_3-CeO_2$

ردیف	ماده	غلظت (g/L)
۱	سولفات کبالت	۲۰
۲	سولفات نیکل	۵۰
۳	اکسید سریم	۱۰
۴	اکسید لانتانیوم	۱۰
۵	سدیم هیپوفسفیت	۶
۶	سدیم سیترات	۵۰
۷	آمونیوم کلرید	۷۰

جهت بررسی و آنالیز میکروساختار نمونه‌ها از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cam Scan MV 2300 مجهز به آنالیز EDS استفاده شد. در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و نمونه‌های آزمایش با ابعاد به‌عنوان الکترود کاری در محلول آزمایش قرار داده شدند و سپس از پتانسیل خوردگی با نرخ روبش $1\ mVs^{-1}$ در جهت‌های آندی و کاتدی پلاریزاسیون انجام شد. همه آزمایش‌ها در محلول NaCl (Merck) ۳/۵٪ و در دمای محیط انجام شد. کنترل پتانسیل و اندازه‌گیری جریان با بهره‌گیری از یک دستگاه پتانسیواستات EG&G صورت گرفت. اندازه‌گیری‌های EIS در پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و در محدوده فرکانس 10^{-2}–10^{5} Hz با دامنه تحریک ۵ mV برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد. جهت تحلیل داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی از نرم‌افزار Zview استفاده شد.

۳– نتایج و بحث

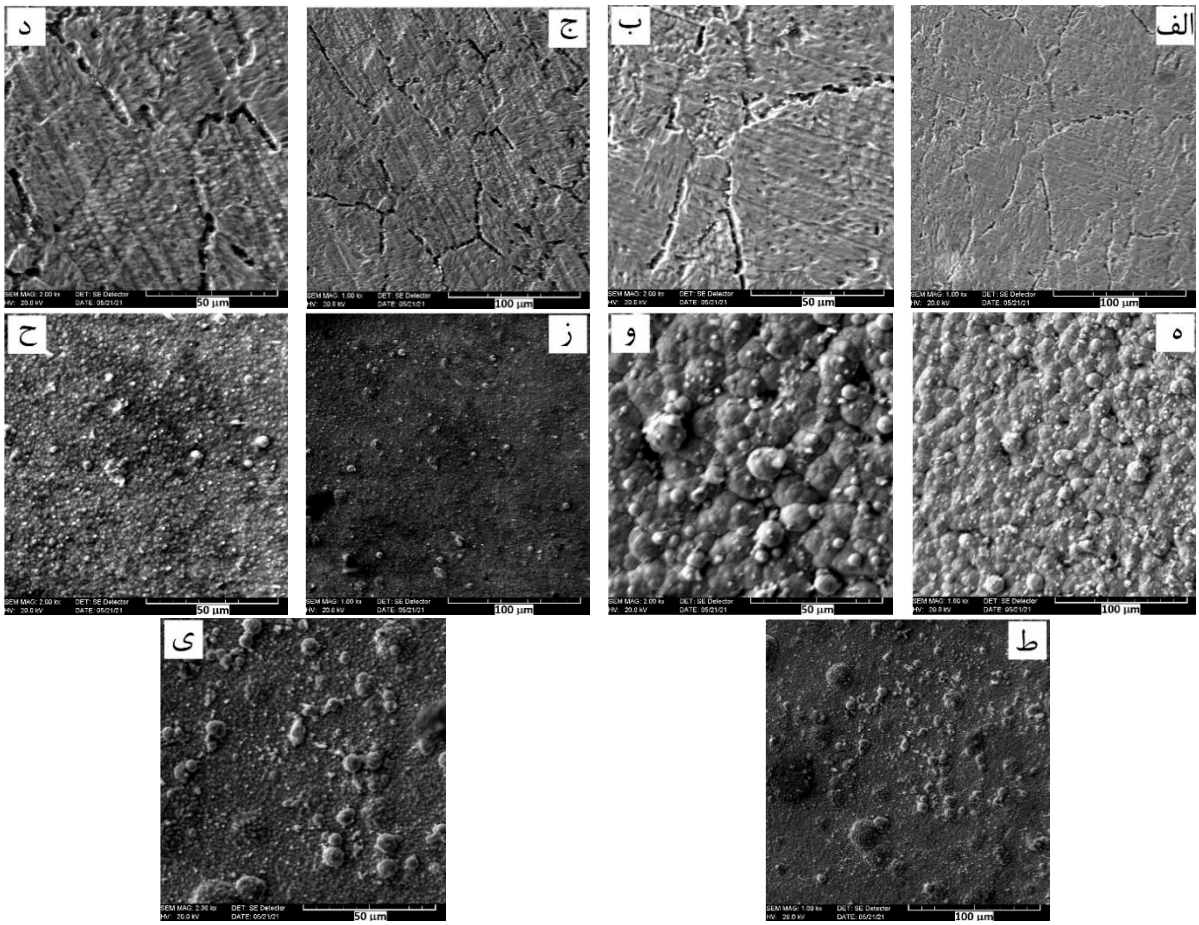
۳–۱– تأثیر دما بر میکروساختار پوشش $Ni-Co-La_2O_3-CeO_2$

برای بررسی تأثیر دما روی مورفولوژی و میزان نشست پوشش $Ni-Co-La_2O_3-CeO_2$، پوشش‌دهی در دماهای متفاوت ۷۰، ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۰°C انجام شد (شکل ۱). جدول ۳ آنالیز شیمیایی این پوشش‌ها را در دماهای متفاوت نشان می‌دهد.

همان‌طور که از نتایج جدول ۳ مشخص است در دماهای پایین فقط عناصر زیرلایه در آنالیز مشاهده می‌شود. تصاویر میکروسکوپی گرفته شده از سطح نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای ۷۰°C (تصاویر ۱–الف و ۱–ب) و ۷۵°C (تصاویر ۱–ج و ۱–د) نیز عدم تشکیل پوشش در این دماها را تأیید می‌کند. با افزایش دما پوشش یک‌دستی بر روی فولاد تشکیل شده است (تصاویر ۱–ه و ۱–و در دمای ۸۰°C). عدم تشکیل پوشش روی سطح فولاد در دماهای پایین می‌تواند به دلیل فعال‌نشدن واکنش‌ها در این دماها باشد. به عبارتی دیگر در دماهای پایین واکنش‌ها به‌صورت جزئی و سرعت بسیارپایین انجام شده و پوشش به‌صورت جزیره‌ای و ناقص و یا با ضخامت بسیارکم روی سطح تشکیل می‌شود. با افزایش دما و عبور از سد انرژی فعال‌سازی، احیاء یون‌های فلزی کبالت و نیکل با سرعت مناسبی انجام شده و پوشش با ضخامت مناسبی روی سطح تشکیل می‌شود. این موضوع توسط محققان دیگر نیز بررسی شده است [۲۹]. حضور لانتانیم، سریم و اکسیژن در آنالیز EDX پوشش تشکیل‌شده بیانگر حضور ذرات La_2O_3 و CeO_2 در این پوشش است. در دماهای بالاتر (۸۵°C) هم‌رسوبی ذرات اکسیدی در زمینه فلزی به شدت کاهش می‌یابد و فقط مقدار ۱/۴۸ درصد وزنی La_2O_3 به‌صورت پراکنده روی سطح مشاهده می‌شود (تصاویر ۱–ز و ۱–ح). در دمای ۹۰°C هیچ اثری از اکسیدها نیست و فقط پوشش فلزی نیکل و کبالت روی سطح تشکیل شده است (تصاویر ۱–ط و ۱–ی). بیش‌تر واکنش‌های احیاء و اکسیداسیون آب‌کاری الکترولس به انرژی به‌صورت حرارت نیاز دارند. دما یکی از مهم‌ترین عوامل اثرگذار روی سرعت رسوب است، به‌طوری‌که با افزایش دما سرعت رسوب پوشش الکترولس کامپوزیتی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۲۳–۲۶]. از طرفی با افزایش دما از یک مقدار بحرانی درصد رسوب ذرات مقداری کاهش می‌یابد. این موضوع براساس تئوری جذب لانگمیر[1] قابل توجیه است. برطبق این تئوری با افزایش دما قابلیت جذب ذرات کم می‌شود. در حقیقت افزایش دما و بالتبع آن جنبش زیاد

[1] Langmuir

ذرات باعث برخورد آن‌ها با یکدیگر و در نهایت آگلومره‌شدن ذرات می‌شود که این عوامل می‌توانند باعث کاهش رسوب ذرات شوند [۳۰].



شکل ۱: تصاویر SEM از مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده به‌ترتیب در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در دمای الف–ب) ۷۰°C، ج–د) ۷۵°C، ه–و) ۸۰°C، ز–ح) ۸۵°C و ط–ی) ۹۰°C

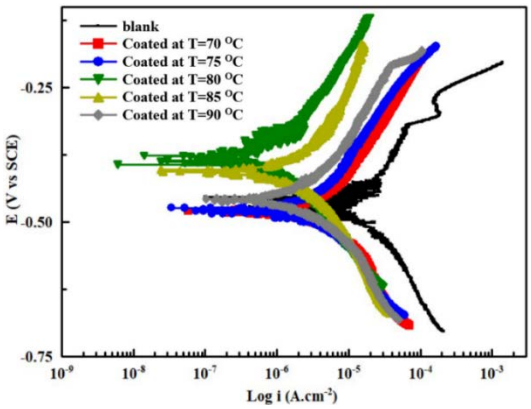
جدول ۳: آنالیز شیمیایی به‌دست‌آمده از پوشش الکترولس $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$ در دماهای متفاوت با استفاده از آنالیز EDX

دما (°C)	%Ni	%Co	%La	%Ce	%O	%P	%Cr	%Fe
۷۰	–	–	–	–	۹/۴۹	–	۱۵/۹۸	۷۴/۵۳
۷۵	–	–	–	–	–	–	۱۶/۸۶	۸۳/۱۴
۸۰	۴۸/۲۴	۳۰/۱۸	۸/۰۹	۲/۰۹	۹/۲۵	۲/۱۶	–	–
۸۵	۶۹/۱۵	۲۵/۴۸	۱/۴۸	–	۲/۷۶	۱/۱۲	–	–
۹۰	۶۴/۹۷	۳۳/۳۸	–	–	–	۱/۶۶	–	–

۳–۲– تأثیر دما بر رفتار خوردگی پوشش $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$

برای بررسی تأثیر دمای پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی پوشش $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$، از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک استفاده شد. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌داده‌شده در دماهای متفاوت در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در شکل ۲ آورده شده‌اند. تحلیل داده‌های این نمودارها با استفاده از نرم‌افزار Corrview انجام شد و نتایج در جدول ۴ آورده شده است. همان‌طور که از نتایج جدول ۴ مشخص است با افزایش دمای حمام الکترولس از ۷۰ تا ۸۰°C، چگالی جریان خوردگی از ۷/۷۹ تا ۰/۸ $\mu A/cm^2$، کاهش می‌یابد. افزایش بیش‌تر دما منجر به افزایش مجدد چگالی جریان خوردگی و در نتیجه

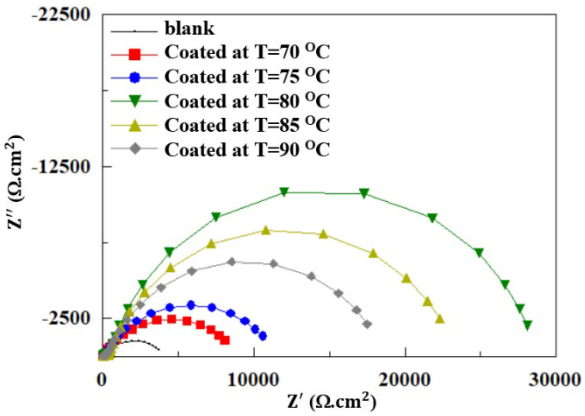
کاهش مقاومت به خوردگی می‌شود. بررسی شکل منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد که اعمال پوشش‌های کامپوزیتی در حمام‌های با دماهای مختلف منجر به تغییر شکل این منحنی‌ها می‌شود. این تغییر شکل بیانگر این است که اعمال پوشش روی فرآیندهای آندی و کاتدی خوردگی فولاد زیرلایه تأثیر می‌گذارد. این اثر روی شاخه آندی نمودارهای پلاریزاسیون محسوس‌تر است. بنابراین در حضور این پوشش‌ها واکنش آندی انحلال زیرلایه نسبت به واکنش کاتدی بیش‌تر پلاریزه شده و پتانسیل خوردگی به سمت پتانسیل های نجیب تر پیش می رود. با مثبت تر شدن پتانسیل تمایل به شروع خوردگی از لحاظ ترمودینامیکی کاهش می‌یابد [۳۱]. منحنی‌های نایکوئیست حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های پوشش‌داده‌شده در دماهای متفاوت در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲: منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های آزمایش در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

جدول ۴: داده‌های الکتروشیمیایی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های آزمایش

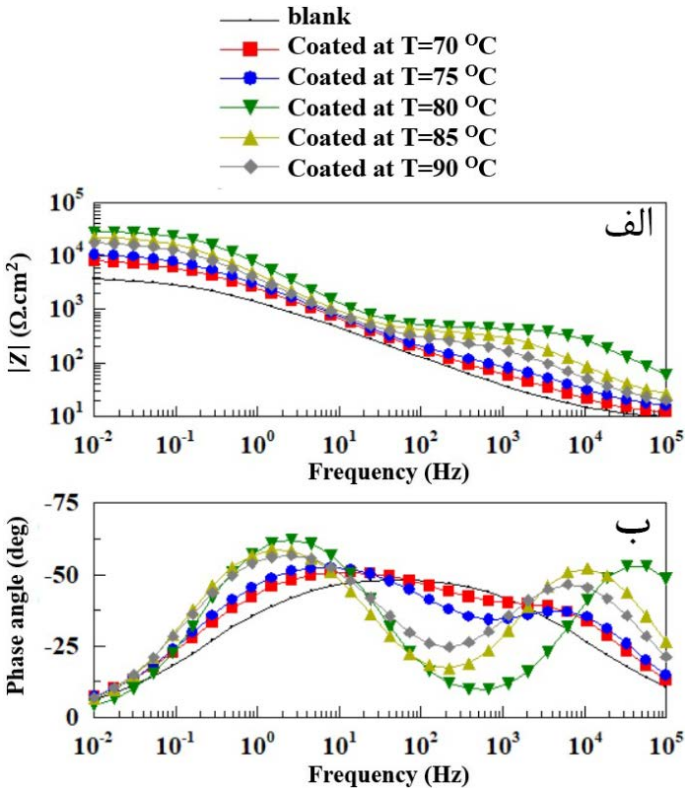
نمونه	پتانسیل خوردگی (mV)	دانسیته جریان خوردگی (μ A/cm^2)	ثابت تافل کاتدی (mV/dec)	ثابت تافل آندی (mV/dec)
نمونه بدون پوشش	-۴۶۱	۱۷/۳۵	۲۲۹	۲۲۹/۳
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۷۰°C	-۴۷۹	۷/۷۹	۲۴۱/۵	۲۶۴
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۷۵°C	-۴۷۵	۴/۳۳	۱۸۱	۲۱۳
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۸۰°C	-۳۷۲	۰/۸	۱۵۲/۲	۱۵۰/۴
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۸۵°C	-۴۰۶	۴/۰۸	۲۸۵	۳۷۱
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۹۰°C	-۴۶۵	۳/۵۹	۱۶۲/۲	۲۵۲



شکل ۳: منحنی های نایکوئیست نمونه های آزمایش در محلول ۳/۵ ٪ کلرید سدیم

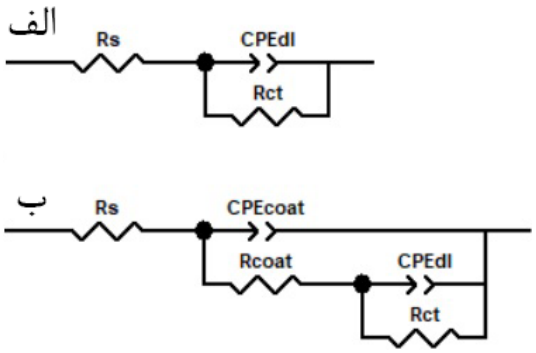
همچنین شکل ۴-الف و ۴-ب به ترتیب نمودارهای بد و بد-فاز را برای نمونه‌های مورد آزمایش نشان می‌دهد. همه منحنی‌ها در

بازه فرکانسی ۰/۰۱ Hz تا ۱۰۰ KHz رسم شده اند.



شکل ۴: منحنی‌های الف) بد و ب) بد-فاز برای نمونه‌های آزمایش در محلول ۳/۵٪ کلرید سدیم

داده‌های مربوط به این نمودارها توسط نرم‌افزار Nova استخراج و برای تحلیل به نرم‌افزار Zview ارسال شد. مدار معادل پیشنهادشده توسط نرم‌افزار برای نمونه بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌داده‌شده به ترتیب در شکل ۵-الف و ۵-ب آورده شده است.



شکل ۵: مدار الکتریکی مورد استفاده برای الف) نمونه بدون پوشش و ب) نمونه‌های پوشش‌داده‌شده

که در اینجا R_s مقاومت محلول بین الکترود مرجع و نمونه‌ها، R_{ct} مقاومت انتقال بار فولاد زیرلایه، R_{coat} مقاومت پوشش در برابر نفوذ محیط خورنده و CPE عنصر فاز ثابت است که به جای خازن ساده استفاده شده و برای فلز زیرلایه و پوشش به‌ترتیب با CPE_{dl} و CPE_{coat} نشان داده شده است.

نتایج به‌دست آمده از تحلیل منحنی‌های نایکوئیست با استفاده از نرم‌افزار Zview در جدول ۵ آورده شده است. دلیل استفاده از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل در نظرگرفتن زبری سطح الکترود، واکنش‌های غیرهمگن بر روی سطح الکترود و توزیع غیریکنواخت جریان در طول فرآیند خوردگی است [۳۲]. عنصر فاز ثابت از دو مؤلفه ادمیتانس (CPE-T) و عدد اندیس توان

(CPE-P) تشکیل شده است. عدد اندیس توان بین ۰/۵ تا ۱ است و هرچه انحراف آن از یک بیش‌تر باشد ناهمگنی و زبری سطحی بیش‌تر است [۳۵-۳۳]. انحراف شکل منحنی‌های نایکوئیست از حالت نیم‌دایره نشان‌دهنده زبری و غیریکنواختی سطح در حین فرآیند خوردگی است [۳۶، ۳۷].

جدول ۵: داده‌های الکتروشیمیایی حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های آزمایش

نمونه	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	$CPE\text{-}T_{dl}\times10^6$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n$)	$CPE\text{-}P_{dl}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n$)	R_{coat} ($\Omega.cm^2$)	$CPE\text{-}T_{coat}\times10^6$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n$)	$CPE\text{-}P_{coat}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-2}.S^n$)
نمونه بدون پوشش	۸/۲۳	۴۰۸۹	۱۹۰	۰/۵۸	-	-	-
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۷۰°C	۱۰/۳	۸۹۲۳	۸۷/۵	۰/۶۱	۸۵	۲۱/۷	۰/۷۲
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۷۵°C	۱۳/۷	۱۱۴۷۵	۷۵/۲	۰/۶۶	۱۰۴	۱۱	۰/۷۴
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۸۰°C	۲۵/۲	۲۸۳۱۸	۲۷/۴	۰/۸۴	۴۲۹	۰/۱۸۶	۰/۸۷
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۸۵°C	۲۰/۴	۲۳۰۰۷	۴۷/۹	۰/۸	۳۷۴	۱/۰۹	۰/۸۴
نمونه پوشش‌داده‌شده در دمای ۹۰°C	۱۵/۷	۱۸۴۲۳	۵۷/۷	۰/۷۶	۲۶۹	۴/۳۲	۰/۷۷

مقادیر بالاتر ادمیتانس، بیانگر وجود تخلخل بیش‌تر در پوشش است. ادمیتانس در دمای ۸۰°C کم‌ترین مقدار خود را دارد که بیانگر بهتربودن خواص حفاظتی پوشش در این حالت است. با کاهش و افزایش دما نسبت به دمای ۸۰°C، مقدار ادمیتانس افزایش یافته و در نتیجه مقاومت به خوردگی کاهش می‌یابد. ظرفیت لایه مضاعف نیز برای پوشش تشکیل‌شده در دمای ۸۰°C کم‌تر از سایر حالات است که این امر بیانگر نفوذ کم‌تر محلول خورنده به فصل مشترک فلز/پوشش است [۳۸، ۳۹]. این نتایج با نتایج حاصل از پلاریزاسیون تافل کاملاً مطابقت دارد. پارامتر مهم دیگری که از نتایج امپدانس به‌دست می‌آید مقاومت انتقال بار است که افزایش آن بیانگر کاهش هجوم یون‌های خورنده از طریق پوشش به سطح زیرلایه است. کمینه‌بودن این پارامتر برای نمونه پوشش‌داده در دمای ۸۰°C مقاومت به خوردگی بالاتر این نمونه را نسبت به سایر نمونه‌ها تأیید می‌کند.

مقاومت به خوردگی بالاتر نمونه پوشش‌داده در دمای ۸۰°C به دلیل افزایش نشست اکسید سریم و اکسید لانتانیم در این دما است. حضور ذرات فاز تقویت‌کننده مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل-کبالت را بهتر می‌کند. در پوشش‌های کامپوزیتی حضور ذرات در ساختار پوشش از طریق مکانیزم‌هایی از قبیل تشکیل میکروسل‌های گالوانیک بین ذره و زمینه، انسداد مسیرهای خوردگی توسط ذرات و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۴۰].

ذرات سرامیکی La_2O_3 و CeO_2 به کار رفته در مرزهای کریستالی و همچنین در داخل کریستال‌ها می‌توانند به جلوگیری از خوردگی موضعی کمک کنند. مکانیزم آن به این صورت است که در حضور ذرات فاز ثانویه و توزیع یکنواخت آن‌ها در پوشش، تعداد زیادی میکروسل‌های گالوانیک ایجاد می‌شود [۴۱، ۴۲]. چون این ذرات، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و مقاومت به خوردگی بیش‌تری نسبت به زمینه دارند در نتیجه این ذرات نقش کاتد را ایفا می‌کنند و زمینه اطراف آن‌ها نقش آند را دارد. تشکیل این میکروسل‌های گالوانیک، توزیع خوردگی را در سطح پوشش یکنواخت‌تر می‌کند و باعث کاهش خوردگی موضعی می‌شود و به‌طور کلی خوردگی یکنواخت و همگنی رخ می‌دهد در نتیجه مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد [۴۲].

ذرات تقویت‌کننده در زمینه پوشش کامپوزیتی و در مرزدانه‌ها به‌عنوان موانع فیزیکی خنثی جلوی هجوم و پیشرفت محیط خورنده به پوشش را می‌گیرند و از گسترش خوردگی جلوگیری می‌کنند و تا حدودی باعث کاهش خوردگی موضعی می‌شود [۴۳].

هم‌رسوبی ذرات تقویت‌کننده در زمینه پوشش می‌تواند با اصلاح و تغییر ریزساختار زمینه باعث بهبود مقاومت به خوردگی شود [۴۴]. علاوه‌بر این در حضور ذرات تقویت‌کننده در پوشش‌های کامپوزیتی، ساختاری نامنظم و پیچیده مشاهده می‌شود که برای

پیشرفت خوردگی باید مسیری پرپیچ و خم متشکل از مسیرهای متعددی طی شود که همین طولانی‌ترشدن مسیر می‌تواند منجر به افزایش مقاومت به خوردگی شود [۴۵].

۴- نتیجه‌گیری

فولاد زنگ‌نزن AISI 430 توسط پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$ پوشش داده شد. تأثیر دماهای مختلف حمام الکترولس (۷۰، ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۰°C) بر مورفولوژی، یکنواختی پوشش‌ها و مقاومت به خوردگی بررسی شد و نتایج زیر به‌دست آمد.

۱) پوشش کامپوزیتی $Ni\text{-}Co\text{-}La_2O_3\text{-}CeO_2$ به‌دست آمده در حمام با دمای ۸۰°C یکنواخت بوده و هیچ‌گونه ترک و تخلخلی در آن وجود نداشت.

۲) نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ نشان داد که نمونه پوشش‌داده‌شده در حمام با دمای ۸۰°C کم‌ترین چگالی جریان خوردگی (۰/۸ $\mu A/cm^2$) را در مقایسه با نمونه پوشش‌داده‌شده در حمام با دمای ۷۰°C (۷/۷۹ $\mu A/cm^2$)، ۷۵°C (۴/۳۳ $\mu A/cm^2$)، ۸۵°C (۴/۰۸ $\mu A/cm^2$) و ۹۰°C (۳/۵۹ $\mu A/cm^2$) و همچنین نمونه بدون پوشش (۱۷/۳۵ $\mu A/cm^2$) دارد.

۳) نتایج طیف‌نگاری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ نشان داد که نفوذ الکترولیت از طریق پوشش برای نمونه پوشش‌داده‌شده در حمام با دمای ۸۰°C نسبت به سایر نمونه‌ها کم‌تر است. در این حالت مقاومت انتقال بار برای نمونه‌های پوشش‌داده‌شده در دمای ۷۰، ۷۵، ۸۰، ۸۵ و ۹۰°C به ترتیب برابر با ۸۹۲۳، ۱۱۴۷۵، ۲۸۳۱۸، ۲۳۰۰۷ و ۱۸۴۲۳ $\Omega.cm^2$ و مقاومت پوشش برای این نمونه‌ها به ترتیب برابر با ۸۵، ۱۰۴، ۴۲۹، ۳۷۴ و ۲۶۹ $\Omega.cm^2$ است.

مراجع

[1]. K. Matsumura, M. Nishimoto, I. Muto, and Y. Sugawara, "Sudden pH and Cl− Concentration Changes during the Crevice Corrosion of Type 430 Stainless Steel", J. Electrochem. Soc., 2022, 169[10] 101506.

[2]. M. R. Kalantary, K. A. Holbrook, and P. B. Wells, "Optimisation of a bath for electroless plating and its use for the production of nickel-phosphorus-silicon carbide coatings", Trans. IMF, 1993, 71[2] 55-61.

[3]. A. Kumar, G. P. Kalaignan, and V. S. Muralidharan, "Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO_2 nanocomposite coatings", Ceram. Int., 2013, 39[3] 2827-2834.

[4]. J-sh. Meng, and Z-sh. JI, "Effect of La_2O_3/CeO_2 particle size on high-temperature oxidation resistance of electrodeposited Ni−La_2O_3/CeO_2 composites", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014, 24[11] 3571−3577.

[5]. A. Afzali Gorouh, M. Zandrahimi and H. Ebrahimifar, "Investigation of oxidation behaviour of AISI-430 steel interconnects in the presence of Ni–Co–CeO_2 composite coating for application of solid oxide fuel cells", Bull. Mater. Sci., 2020, 43[1] 221.

[6]. N. S. Qu, W. H. Qian, X. Y. Hu, and Z. W. Zhu, "Fabrication of Ni-CeO_2 nanocomposite coatings synthesised via a modified sediment co-deposition process", Int. J. Electrochem. Sci., 2013, 8[9] 11564-11577.

[7]. F. Hou, W. Wang, and H. Guo, "Effect of the dispersibility of ZrO_2 nanoparticles in Ni–ZrO_2 electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings", Appl. Surf. Sci., 2006, 252[10] 3812-3817.

[8]. A. Stankiewicz, J. Masalski, and B. Szczygieł, "Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO_2, and Ni-W-P-ZrO_2 coatings exposed to 3.5% NaCl solution", Mater. Corros., 2013, 64[10] 908-913.

[9]. C. K. Lee, "Corrosion and wear-corrosion resistance properties of electroless Ni–P coatings on GFRP composite in wind turbine blades", Surf. Coat. Technol., 2008, 202[19] 4868-4874.

[10]. C. K. Lee, "Structure, electrochemical and wear-corrosion properties of electroless nickel–phosphorus deposition on CFRP composites", Mater. Chem. Phys., 2009, 114[1] 125-133.

[11]. Z. Liu, and W. Gao, "Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate", Surf. Coat. Technol., 2006, 200[16-17] 5087-5093.

[12]. R. Elansezhian, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair, "The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits", J. Mater, Process. Technol., 2009, 209[1] 233-240.

[13]. L. Benea, "Electrodeposition and tribocorrosion behaviour of ZrO_2–Ni composite coatings", J. Appl. Electrochem., 2009, 39[10] 1671–1681.

[14]. Y. B. Zhou, J. F. Sun, S. C. Wang, and H. J. Zhang, "Oxidation of an electrodeposited Ni–Y_2O_3 composite film", Corros. Sci., 2012, 63 351-357.

[15]. X. Peng, D. Ping, T. Li, and W. Wu, "Oxidation behavior of a Ni-La_2O_3 codeposited film on nickel", J.

Electrochem. Soc., 1998, 145[2] 389-398.
[16]. Y. Jiang, Y. Xu, G. Feng, and H. Yao, "High-frequency pulse electrodeposition and characterization of Ni–Co/ZrO_2 nanocomposite coatings", J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2016, 27[8] 8169-8176.
[17]. S. A. Lajevardi, and T. Shahrabi, "Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO_2 nanocomposite coatings", Appl. Surf. Sci., 2010, 256[22] 6775-6781.
[18]. H. Ebrahimifar, and M. Zandrahimi, "Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of Mn–Co coatings on Crofer 22 APU ferritic stainless steel", Bull. Mater. Sci., 2017, 40[6] 1273–1283.
[19]. Y. Xuetao, W. Yu, S. Dongbai, and Y. Hongying, "Influence of pulse parameters on the microstructure and microhardness of nickel electrodeposite", Surf. Coat. Technol., 2008, 202[9] 1895-1903.
[20]. S. M. Lari Baghal, A. Amadeh, M. H. Sohi, and S. M. M. Hadavi, "The effect of SDS surfactant on tensile properties of electrodeposited Ni–Co/SiC Nanocomposites", Mater. Sci. Eng.: A, 2013, 559 583-590.
[21]. Z. Shahri, and S. R. Allahkaram, "Effect of particles concentration and current density on the Co/hexagonal boron nitride nanocomposite coatings properties", Iran. J. Mater. Sci. Eng., 2012, 9[4] 1-7.
[22]. V. Sreedhar, R. Mitra, J. Das, and S. K. Roy, "Influence of superficial CeO_2 coating on high temperature oxidation of Ti-6Al-4V", J. Alloys Comp., 2012, 519 106-111.
[23]. T. Borkar, and S. P. Harimkar, "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings", Surf. Coat. Technol., 2011, 205 [17-18] 4124-4134.
[24]. M. Q. Yu et al., "Effect of temperature on structure and corrosion resistance for electroless NiWP coating", Bull. Mater. Sci., 2016, 39[2] 519-523.
[25]. V. K. Bulasara, R. Uppaluri, and M. K. Purkait, "Manufacture of nickel-ceramic composite membranes in agitated electroless plating baths", Mater. Manuf. Process., 2011, 26[6] 862-867.
[26]. K. Eom, K. Cho, and H. Kwon, "Effects of electroless deposition conditions on microstructures of cobalt–phosphorous catalysts and their hydrogen generation properties in alkaline sodium borohydride solution", J. Power Sources, 2008, 180[1] 484-490.
[27]. H. H. Sheu, P. C. Huang, L. C. Tsai, and K. H. Hou, "Effects of plating parameters on the Ni–P–Al_2O_3 composite coatings prepared by pulse and direct current plating", Surf. Coat. Technol., 2013, 235 529-535.
[28]. T. Burchardt, "The effect of deposition temperature on the catalytic activity of Ni–P alloys toward the hydrogen reaction", Int. J. Hydrog. Energy, 2002, 27[3] 323-328.
[29]. W. L. Liu, S. H. Hsieh, T. K. Tsai, and W. J. Chen, "Growth kinetics of electroless cobalt deposition by TEM", J. Electrochem. Soc., 2004, 151 C680.
[30]. V. S. Protsenko, and F. I. Danilov, "Kinetic model of composite coatings electrodeposition assuming irreversible adsorption of dispersed particles on a growing metal substrate", J. Electroanal. Chem., 2022, 918 116463.
[31]. X. J. Cui, M. T. Li, R. S. Yang, and Z. X. Yu, "Structure and properties of a duplex coating combining micro-arc oxidation and baking layer on AZ91D Mg alloy", Appl. Surf. Sci., 2016, 363 91-100.
[32]. B. Szczygiel, and M. Kolodziej, "Composite Ni/Al_2O_3 coating and their corrosion resistance", Electrochim. Acta, 2005, 50[20] 4188-4195.
[33]. A. C. Murariu, N. Plesu, I. A. Perianu, and M. TL Mihali, "Investigations on corrosion behaviour of WC−CrC−Ni coatings deposited by HVOF thermal spraying process", Int. J. Electrochem. Sci., 2017, 12[2] 1535-1549.
[34]. L.Onyeji, S. Mohammed, and G. Kale, "Electrochemical response of micro-alloyed steel under potentiostatic polarization in CO_2 saturated brine", Corros. Sci., 2018, 138 146-153.
[35]. A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, and M. Christov, "Frequency dispersion of the interfacial impedance at mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives", Langmuir, 1996, 12[8] 2083-2089.
[36]. B. Ramezanzadeh, and M. M. Attar, "Studying the corrosion resistance and hydrolytic degradation of an epoxy coating containing ZnO nanoparticles", Mater. Chem. Phys., 2011, 130[3] 1208-1219.
[37]. F. Rosalbino, G. Scavino, G. Mortarino, E. Angelini, E. Angelini, and G. Lunazzi, "EIS study on the corrosion performance of a Cr(III)-based conversion coating on zinc galvanized steel for the automotive industry", J. Solid State Electrochem., 2011, 15[4] 703-709.
[38]. H. Lu, S. Zhang, W. Li, Y. Cui, and T. Yang, "Synthesis of graphene oxide-Based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9[4] 4034-4043.
[39]. V. Asadi, I. Danaee, H. Eskandari, and S. Nikmanesh, "Electrochemical studies on corrosion resistance of phosphate chemical conversion coatings on low carbon steel API 5L grade B", Songklanakarin J. Sci. Technol., 2018, 40[1] 147-1538.
[40]. Y. Yao, S. Yao, and L. Zhang, "Preparation, mechanical properties and wear resistance of Ni–W/SiC nanocomposite coatings", Mater. Sci. Technol., 2008, 24[2] 237-240.
[41]. Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings", Mater. Lett., 2007, 61[1] 67-70.
[42]. M. Haciismailoglu, and M. Alper, "Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni–Cu alloy films", Surf. Coat. Technol., 2011, 206[6] 1430-1438.
[43]. M. Allahyarzadeh, M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, and V. Torabinejad, "Electrodeposition of Ni–W–Al_2O_3 nanocomposite coating with functionally graded microstructure", J. Alloys Comp., 2016, 666 217-226.
[44]. F. Ebrahimi, G. Bourne, M. S. Kelly, and T. Matthews, "Mechanical properties of nanocrystalline nickel

produced by electrodeposition", Nanostruct. Mater., 1999, 11[3] 343-350.
[45]. R. F. Da Costa Pereira et., "Influence of composite nano-coating of Ni-Co-SiC obtained by electrodeposition on the corrosion resistance of API 5L X80 Steel", Mater. Sci. Forum, 2017, 899 317–322.

Effect of Temperature of the Electroless Bath on Microstructure and Corrosion Behavior of Ni-Co-La_2O_3-CeO_2 Coating

Katayoon Soleimani Roodi[1], Hadi Ebrahimifar[2,*], Farhad Mohsenifar[3]

[1] MSc Candidate, Department of Materials Engineering and Metallurgy, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
[2] Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran
[3] Assistant Professor, Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Higher Education Complex of Bam, Bam, Kerman, Iran

* H.ebrahimifar@kgut.ac.ir

Abstract: In this study, a Ni-Co-La_2O_3-CeO_2 coating was deposited on AISI 430 steel substrate by electroless plating method. Electroless plating was carried out at temperatures of 70, 75, 80, 85, and 90°C and the effect of the plating bath temperature on their microstructure and corrosion behavior was investigated. The coating characterization was performed by using scanning electron microscopy (SEM). Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests in 3.5 wt.% NaCl aqueous solution were used for corrosion resistance investigation. Microstructure studies showed that the optimum bath temperature for deposition was 80°C. The results of Tafel polarization and electrochemical impedance tests were also consistent with the micrographs and the results showed that the coating created at 80°C had the highest corrosion resistance compared to other coated samples.

Keywords: Ni-Co-La_2O_3-CeO_2 coating, Temperature, Corrosion resistance, Potentiodynamic polarization, Electrochemical impedance spectroscopy.